

# کاربرد نانوذرات مغناطیسی عاملدار شده با گرافن اکسید توسط عامل RAFT به عنوان

## نانوجاذب در ریزاستخراج فاز جامد پخشی ملامین از محیط‌های آبی

الهام کریم نیا<sup>۱</sup>، ابراهیم قربانی کلهر<sup>۱\*</sup>، خلیل فرهادی<sup>۲</sup>، محمد تقی وردینی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

<sup>۲</sup>گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۹/۱۱/۲۸

تاریخ تصحیح: ۹۹/۱۱/۲۵

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۴/۱۴

### چکیده

در این تحقیق، یک نانوجاذب جدید مبتنی بر نانوکامپوزیت گرافن اکسید مغناطیسی برای ریزاستخراج فاز جامد پخشی (D-SPME) ملامین در نمونه‌های آب مورد استفاده قرار گرفت. نانوکامپوزیت (m@GO-RAFT agents) با اصلاح سطح نانوذرات  $Fe_3O_4$  با گرافن اکسید از طریق فرآیند پلیمریزاسیون زنجیره‌ای انتقال برگشت‌پذیر افزایش تکه‌ها (RAFT) تهیه شد و با استفاده از تکنیک‌های میکروسکوپ الکترونی روشی و عبوری (SEM و TEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌بینی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) مشخصه‌یابی گردید. اثر برخی از پارامترهای موثر بر کارایی استخراج نظیر حلال استخراج کننده، مقدار نانوجاذب، زمان تماس و واجدی و pH نمونه مطالعه و بهینه‌سازی گردید. تحت شرایط بهینه ارقام تجزیه‌یابی مشتمل بر محدوده‌ی خطی ( $100 - 0.03 \mu gL^{-1}$ )، حد تشخیص ( $0.011 \mu gL^{-1}$ ) و حد اندازه‌گیری ( $0.027 \mu gL^{-1}$ ) بدست آمد.

**کلمات کلیدی:** نانوذرات مغناطیسی، گرافن اکسید، پلیمریزاسیون، ملامین، ریزاستخراج.

### ۱- مقدمه

ملامین ( $C_3H_6N_6$ ) از سه گروه آمین واکنش‌پذیر و یک حلقه‌ی آروماتیک S-تری‌آزینی تشکیل شده است که پایداری حرارتی بسیار بالای این ماده و سایر ترکیبات مشتق شده از این ماده را فراهم می‌کند [۱]. این ترکیب در فرآیند تولید هیدروژن سیانید و یا دی‌سیان‌دی‌آمید و همچنین در فرآیند سنتز اوره به عنوان یک محصول جانبی تولید می‌شود. ملامین در طبیعت توسط برخی از میکروارگانیسم‌ها متابولیزه شده و با جایگزین کردن گروه‌های آمینی با گروه‌های هیدروکسیلی، چندین ترکیب دیگر نظیر آمیلین، آملاید و یا سینوریک اسید ایجاد می‌کند. همچنین در غیاب میکروارگانیسم‌ها، در شرایط هیدرولیز اسیدی و بازی ملامین در شرایط دمایی بالا نیز این ترکیبات ایجاد می‌شوند [۲ و ۳]. ملامین به طور گسترده در شکل رزین ملامین-فرمالدهید برای پوشش سطوح، لمینت‌ها، کاغذسازی، در کارگاه‌های قالب‌گیری و به عنوان افزودنی بتن در ساختمان‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴]. این ترکیب همچنین به دلیل دارا بودن محتوای

نیتروژنی بالا به عنوان کود شیمیایی مورد مصرف قرار می‌گیرد، زیرا در حضور میکروارگانیسم کلبیسیلا تیراجنا (Klebsiella terrigena) در خاک می‌تواند متابولیزه شده و سطح محصولات نیتروژن‌دار مانند اوره را در خاک بالا ببرد [۵]. با اینحال بررسی‌های نشان می‌دهد که در برخی موارد ملامین به عنوان منبع نیتروژن‌دار به برخی محصولات از جمله غذای حیوانات و نوزادان افزوده شده تا در آزمایش‌ها (به روش کجدال) سطح بالای پروتئین را نشان دهد، چرا که پروتئین حاوی ۱۶٪ نیتروژن می‌باشد در حالیکه ملامین ۶۷٪ وزنی نیتروژن در خود دارد [۶]. از طرف دیگر، اگرچه ملامین به خودی خود سمیت بالایی نشان نمی‌دهد، اما متابولیزه شدن آن به سیانوریک اسید در بدن، تشکیل کریستال‌های با حلالیت پایین نموده و نارسایی‌های کلیوی و عروقی را ایجاد می‌نماید [۶]. همچنین مطالعات قبلی موید آن است که سطوح بالای این ترکیب و یا مشتقات دیگر آن نظیر سیانوریک اسید، می‌تواند باعث غیرفعال‌سازی برخی از باکتری‌های مورد استفاده در سیستم‌های تصفیه لجن‌فعال شده، که در نهایت منجر به ناکارآمدی این فرآیندهای تصفیه‌ای گردد [۷]. با توجه به اینکه در اغلب موارد خروجی این واحدهای تصفیه‌ای برای آبیاری زمین‌های زراعی مورد استفاده قرار می‌گیرد، ملامین و یا مشتقات باقی‌مانده ناگزیر وارد زنجیره موادغذایی شده و مشکلات غیرقابل جبرانی نظیر آنچه گفته شد به همراه خواهد داشت [۸]. بنابراین مطالعات با هدف اندازه‌گیری این ترکیب در نمونه‌های مختلف غذایی اعم از محصولات بسته‌بندی شده، شیر و همچنین در منابع آب‌های زیر زمینی (بخصوص در اطراف کارخانه‌های صنعتی تولید کننده اوره، هیدروژن سیانید) می‌تواند حائز اهمیت باشد [۹].

مروری در مراجع علمی نشان می‌دهد که تا کنون، چندین روش پیش‌تغلیظ مانند استخراج مایع-مایع [۱۰]، ریزاستخراج مایع-مایع پخشی [۱۱]، استخراج فاز جامد [۱۲] و ریزاستخراج فاز جامد [۱۳] برای استخراج ملامین از نمونه‌ها مختلف گزارش شده است. علیرغم اینکه روش‌های استخراج فاز مایع به عنوان تکنیک‌های موثر برای کاهش و یا حذف گونه‌های مداخله‌گر در فرآیندهای اندازه‌گیری شناخته می‌شوند، اما برخی از پیچیدگی‌ها و محدودیت‌ها نظیر استفاده از حجم بالای حلال‌های آلی، زمان‌بر بودن و تکرارپذیری پایین باعث شده است که تلاش فزاینده‌ای برای توسعه روش‌های جایگزین نظیر روش‌های مبتنی بر فاز جامد صورت گیرد [۱۴]. در سال‌های اخیر، تعداد پرشماری از نانوجاذب‌ها موسوم به نانوجاذب‌های مغناطیسی به عنوان بسترهای جاذب در فرآیندهای ریزاستخراج فاز جامد معرفی شده‌اند. قابلیت‌های بالقوه‌ی این دسته از نانوجاذب‌ها نظیر کاهش مصرف حلال‌های آلی، پایداری بالا، سادگی روش‌های تهیه و از همه مهم‌تر ویژگی‌های تجزیه‌ای مطلوب، کاربرد آن‌ها را در فرآیندهای استخراجی انتخابی محبوب‌تر نموده است [۱۵ و ۱۶]. علاوه بر اینکه این دسته از نانوجاذب‌ها به راحتی در توده نمونه رها شده و در نهایت با یک آهنربای مغناطیسی جمع‌آوری شده بطوریکه دیگر نیاز به استفاده از کارتریج‌ها و یا بسترهای معمول دیگر احساس نمی‌شود امکان و قابلیت اصلاح سطح این نانوساختارها با عوامل اصلاحگر متعدد، کاربردهای متنوعی را برای آن‌ها در دسترس پژوهشگران قرار داده است [۱۷ و ۱۸]. اخیراً نانوساختارهای کربنی به دلیل خصوصیات فیزیکوشیمیایی منحصر بفردشان، به عنوان یکی از گزینه‌های عالی برای اصلاح سطح ذرات مغناطیسی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در واقع این

ترکیبات نسبت سطح به حجم بالا داشته و علاوه بر آن از نظر مکانیکی و حرارتی نیز برای کاربردهای مورد نظر بسیار ایده‌آل می‌باشند. افزون بر آن ترکیباتی نظیر گرافن اکسید، به دلیل دارا بودن گروه‌های اکسیژن دار سطحی نظیر هیدروکسیلی، کربونیلی و کربوکسیلیکی نه تنها قابلیت انحلال‌پذیری در حلال‌های آبی را توسعه می‌دهند، بلکه امکان اصلاح با عوامل دیگر و همچنین تثبیت این ساختارها بر روی بسترهای متنوع را تسهیل می‌نمایند [۱۹ و ۲۰].

استفاده از فرآیند پلیمریزاسیون انتقال برگشت‌پذیر افزایش تکه‌ها یک روش شناخته شده بسیار موثر است که نه تنها در شرایط ملایم و بدون استفاده از کاتالیزور، قابلیت اجرا دارد، بلکه به منظور تثبیت ساختارهای متنوع بر روی بسترهای مختلف و در عین حال تقویت ویژگی‌های نانو ساختارهای همواره مورد استقبال بوده است. در این روش مونومرهای با وزن مولکولی از پیش تعیین شده، زنجیره‌های اتصالی مورد نظر را بر روی بسترهای در نظر گرفته شده ایجاد می‌کنند. مروری در پایگاه‌های اطلاعاتی نشان می‌دهد که مواردی از کاربرد پلیمریزاسیون انتقال برگشت‌پذیر افزایش تکه‌ها برای توسعه نانوجاذب‌ها با هدف استخراج ترکیبات آلی و معدنی متعدد، گزارش شده است [۲۱].

در کار حاضر، کاربرد نانوجاذب متشکل از گرافن اکسید تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی با استفاده از پلیمریزاسیون انتقال برگشت‌پذیر افزایش-تکه‌ها برای پیش تغلیظ ملامین از نمونه‌های آبی مطالعه شده است. بعد از انجام فرآیند سنتز و مشخصه‌یابی نانو ساختارهای تهیه شده، بهینه‌سازی پارامترهای موثر در فرآیند ریزاستخراج فاز جامد پختی بر اساس دستورالعمل آزمایش‌های یکی در یک زمان، انجام شده و در نهایت روش مورد مطالعه برای ارزیابی نمونه‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفته است.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده

استاندارد مرجع ملامین ( $C_3H_6N_6$ ) با وزن مولکولی ۱۲۶/۱۲ گرم بر مول و نمک‌های کلرید آهن (III) ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) و کلرید آهن (II) ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ )، تری‌فلوئورواستیک اسید ( $CF_3COOH$ ) و حلال‌های ایزوپروپانول و استون از شرکت سیگما-آلد ریچ (آلمان) خریداری شدند. همچنین محلول آمونیاک ( $NH_4OH$ )، دی سولفید کربن ( $CS_2$ )، سیتریک اسید و دی‌متیل-فرم‌آمید ( $C_3H_7NO$ ) از شرکت مرک (آلمان) تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. پیش‌ماده‌ی ۴-دی‌متیل‌آمینوپیریدین (DMAP) با فرمول مولکولی  $C_7H_{10}N_2$  و جرم مولکولی ۱۲۲/۱۷ گرم بر مول، پیش‌ماده ۳ و ۱-دی‌سیکلوهاگزیل کربودی‌ایمید (DCC) با فرمول مولکولی  $C_{13}H_{22}N_2$  و جرم مولکولی ۲۰۶/۳۳ گرم بر مول و حلال تراهایدرو فوران با فرمول مولکولی  $C_4H_8O$  از شرکت سینوفارم (چین) خریداری شد. سایر مواد شیمیایی نظیر سود ( $NaOH$ ) و هیدروکلریک اسید از انبار آزمایشگاه تامین گردید. حلال‌های متانول، اتانول، استونیتریل و حلال آب با درجه‌ی خلوص کروماتوگرافی از شرکت داوچینگ (کره جنوبی) خریداری شدند و در هر مرحله که نیاز بود از آب دوبار تقطیر محصول شرکت اطلس (ایران) استفاده شده است.

## ۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

کلیدی جداسازی‌های کروماتوگرافی توسط یک دستگاه کروماتوگرافی با کارایی بالا (HPLC) اجیلنت سری-۱۲۰۰ (آمریکا) مجهز به سیستم گاززدا، پمپ چهارتایی و سامانه نمونه‌برداری خودکار و آشکارساز منطقه ماورابنفش اجرا شد. ستون تجزیه‌ای مورد استفاده در تمامی آنالیزهای این پژوهش از نوع XDB-C18 و با مشخصات فیزیکی طول ۱۵ سانتی‌متر، قطر داخلی ۰/۴۶ میکرومتر و قطر منافذ ۵۵ میکرومتر بوده است. دستگاه فراصوت یوروسونیک مدل D۴ (ایتالیا) با فرکانس ۵۰ kHz جهت ایجاد پراکندگی‌های همگن و pH متر ساخت شرکت متروم سوییس، جهت تنظیم و بررسی pH بافرها و محلول‌ها استفاده شد. دستگاه FT-IR ساخت شرکت ترمونیکولت مدل Nexus-۶۷۰<sup>®</sup> در محدوده‌ی اعداد موجی  $450-4000\text{ cm}^{-1}$  جهت بررسی گروه‌های عاملی، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل JEOL JEM-200CX ساخت کشور ژاپن و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، LEOZEISS، محصول مشترک کشورهای آلمان و انگلستان (مدل VP-۱۴۳۰) جهت تصویرداری‌های میکروسکوپی مورد بهره‌برداری قرار گرفت. دستگاه پراش اشعه ایکس ساخت شرکت نیکون مدل ۴۲۰۰ و دستگاه مغناطیسی سنج ارتعاشی شرکت دقیق کویر کاشان به ترتیب برای ارزیابی خصوصیات بلوری و پسماند مغناطیسی ذرات تهیه شده استفاده گردید.

## ۲-۳- تهیه نانوجاذب کامپوزیتی نانوذرات مغناطیسی عاملدار شده با گرافن اکسید-عامل پلیمریزاسیون انتقال

### برگشت‌پذیر افزایش تکه‌ها

به منظور تهیه نانوجاذب کامپوزیتی نانوذرات مغناطیسی عاملدار شده با گرافن اکسید-عامل پلیمریزاسیون انتقال برگشت‌پذیر افزایش تکه‌ها (که از این پس با علامت اختصاری m@GO-RAFT agent نشان داده شده است)، از روش گزارش شده توسط حسین‌زاده و همکاران استفاده شد [۲۲]. به دلیل آماده‌سازی ساده، کارایی عملکردی بالا و ایجاد رادیکال‌های کربنی سه‌تایی پایدار شده با گروه‌های کربوکسیل به عنوان عامل انتقال مواد زنجیره‌ای از عامل پلیمریزاسیون انتقال برگشت‌پذیر افزایش تکه‌ها S-دودسیل-S'- $\alpha$  و  $\alpha'$ -دی‌متیل- $\alpha''$ -استیک اسید) تری‌تیوکربنات، استفاده شده است.

### ۲-۳-۱- تهیه نانوذرات مغناطیسی

نانوذرات مغناطیسی با استفاده از روش هم‌رسوبی تهیه گردید [۲۳]. برای این منظور مخلوطی از کلرید آهن(III) و کلرید آهن(II) با نسبت مولی ۳:۲ در ۸۰ میلی لیتر آب دیونیزه تحت هم‌زدن شدید و در اتمسفر نیتروژن حل شد. سپس ۵۰ میلی لیتر محلول هیدروکسید آمونیوم (۲۵٪) به آرامی به این مخلوط اضافه گردید تا مقدار pH در واحد ۱۱ تثبیت گردد. در این شرایط تغییر رنگ محلول از قهوه‌ایی به سیاه، نشان‌دهنده تشکیل نانوذرات مغناطیسی ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) می‌باشد. در ادامه، مخلوط در حمام روغن با دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد برای ۶۰ دقیقه تحت هم‌زدن شدید نگه داشته شد. سپس نانوذرات تشکیل شده، با استفاده از یک آهنربای قوی از محلول جدا شدند و چندین بار با مخلوط آب مقطر-اتانول شسته شدند. در

نهایت، نانوذرات تهیه شده در کوره خلاء در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک شب خشک شد.

### ۲-۳-۲- سنتز عامل پلیمریزاسیون انتقال برگشت پذیر افزایش تکه‌ها

برای تهیه‌ی عامل RAFT، ابتدا ۱۰/۸۷ میلی‌لیتر دی سولفید کربن ( $CS_2$ )، ۳۶/۲۵ میلی‌لیتر کلروفرم ( $CHCl_3$ )، ۳۳/۱ میلی‌لیتر استون، ۱/۲۱ گرم تتراپوتیل‌آمونیم هیدروژن سولفات ( $C_{16}H_{37}NO_4S$ ) و ۶۰ میلی‌لیتر تولوئن در یک فلاسک ۵۰۰ میلی‌لیتری تحت اتمسفر نیتروژن مخلوط شدند. بعد از گذشت ۲ ساعت، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول سدیم هیدروکسید (۵۰٪) به صورت قطره‌قطره طی ۹۰ دقیقه به مخلوط اضافه شد و فرآیند همزدن تحت اتمسفر نیتروژن برای مدت ۲۴ ساعت دیگر ادامه پیدا کرد. در مرحله بعد برای جدا سازی مخلوط و ایجاد لایه دوگانه، ۳۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه به مخلوط اضافه شد. بر روی مخلوط دوفازی تشکیل شده، ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۶ مولار HCl افزوده شد. این افزایش منجر به تولید رسوب جامد زرد رنگ شد. که به عنوان عامل RAFT پس از فیلتر و خشک کردن، مورد استفاده قرار گرفت.

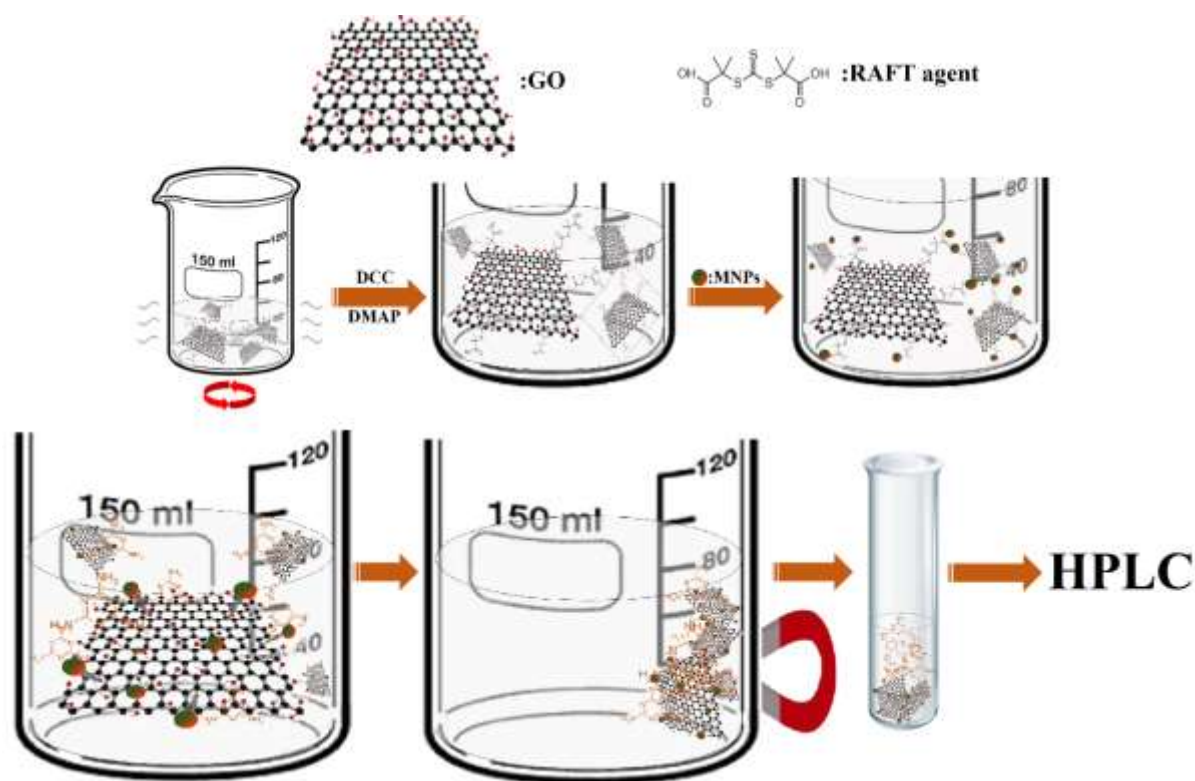
### ۲-۳-۳- تهیه نانوکامپوزیت گرافن اکسید-عامل RAFT

برای تهیه نانوکامپوزیت گرافن اکسید-عامل RAFT، ۰/۵ گرم از گرافن اکسید خریداری شده در ۴۰ میلی‌لیتر از دی‌متیل‌فرم-آمید وارد شده و مخلوط تحت فراصوت (۱۰ دقیقه) به صورت سوسپانسیون همگن درآمد. سپس ۱ گرم از عامل RAFT تهیه شده (بخش ۲-۳-۲) به مخلوط فوق افزوده شده و به مدت ۳۰ دقیقه مجدداً تحت فراصوت قرار گرفت. در مرحله بعد، ۴ گرم از DCC و ۰/۴۵ گرم از DMAP به مخلوط اضافه گردید و در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت دیگر، تحت همزدن شدید قرار گرفت. پس از اتمام زمان یاد شده، رسوب باقی‌مانده با استفاده از یک فیلتر ۰/۲۲ میکرومتری از جنس پلی‌تترافلورواتیلن صاف گردید و چهار بار با تتراهیدروفوران بدون آب شستشو داده شد. باقی‌مانده بدست آمده، به مدت ۴۰ دقیقه تحت خلاء در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد.

### ۲-۳-۴- تهیه نانوجاذب m@GO-RAFT agent

فرآیند استری شدن گروه‌های گرافن اکسید-RAFT و گروه‌های عاملی هیدروکسیلی بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی منجر به تولید نانوجاذب m@GO-RAFT agent خواهد شد. برای این هدف، ۰/۵ گرم از نانوکامپوزیت گرافن اکسید-RAFT و ۸۰ میلی‌لیتر دی‌متیل‌فرم‌آمید به یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتر وارد شده و ۲۰ دقیقه تحت فراصوت قرار گرفت. سپس ۰/۷ گرم از نانوذرات مغناطیسی تهیه شده (بخش ۲-۳-۱) به مخلوط فوق افزوده شده و به مدت ۱۰ دقیقه دیگر تحت فراصوت قرار گرفت. در مرحله بعد پس از افزایش ۴ گرم از DCC و ۰/۴۵ گرم از DMAP به مخلوط فوق، به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق تحت همزدن شدید قرار گرفت. پس از اتمام زمان یاد شده، رسوب باقی‌مانده با استفاده از یک فیلتر ۰/۲۲ میکرومتری از جنس پلی‌تترافلورواتیلن صاف شد و با تتراهیدروفوران بدون آب شسته شد. در نهایت، محصول به دست آمده، برای انجام آزمایش‌های مشخصه‌یابی و کاربرد در فرآیند ریز استخراج مورد استفاده قرار گرفت. مراحل تهیه نانوجاذب و استفاده از آن در

فرآیند ریز استخراج فاز جامد پختی در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: شماتیک فرآیند تهیه نانوجاذب و استفاده از آن در فرآیند ریزاستخراج فاز جامد پختی

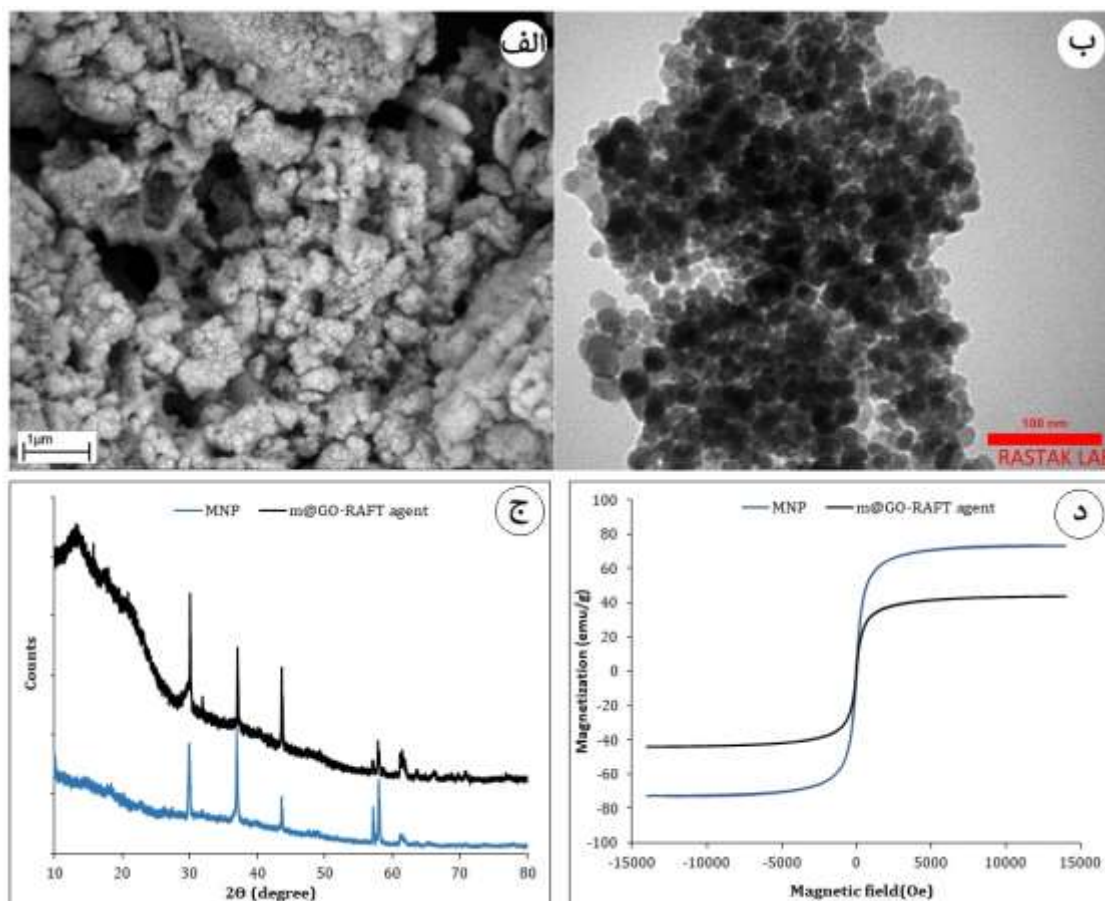
#### ۲-۴- آماده‌سازی نمونه و شرایط کروماتوگرافی

در تمامی مراحل آزمایش‌ها، ۲۵ میلی‌لیتر از محلول حاوی  $10 \mu\text{gL}^{-1}$  از ملامین به عنوان نمونه آزمایشی مورد استفاده قرار گرفت. پس از افزایش مقدار مشخصی از نانوجاذب، فاز گیرنده با استفاده از آهن ربا جدا شد. سپس ملامین بارگذاری شده با استفاده از مخلوط فاز استخراج کننده، واجذب شده و تحت اتمسفر گاز نیتروژن خشک گردید. باقیمانده‌ی جامد در ۲۵۰ میکرولیتر از فاز متحرک حل شده و به دستگاه HPLC تزریق گردید. برای انجام آنالیزهای کروماتوگرافی HPLC، در هر روز و قبل از انجام آنالیز، ستون به مدت ۲۰ دقیقه با فاز متحرک آماده‌سازی می‌شد. ترکیب فاز متحرک با استناد به روش گزارش شده در مرجع ۲۲ با اندکی تغییر، مخلوطی از حلال متانول و تری‌فلوئورواستیک‌اسید (۰/۱٪) (هر دو با درجه خلوص کروماتوگرافی) با نسبت حجمی-حجمی ۹۰:۱۰ بود. سرعت جریان در ۰/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه تنظیم شده بود و حجم هر تزریق با استفاده از نمونه‌برداری خودکار، ۱۰ میکرولیتر بود. طول موج اندازه‌گیری آشکارگر ۲۴۰ نانومتر بوده و تمام آزمایش‌ها در دمای محیط انجام گردید. لازم به ذکر است پس از هر اجرا، ستون به مدت ۱۰ دقیقه با فاز متحرک تهیه شده، شستشو داده شده و برای آنالیز بعدی آماده می‌گردید.

## ۳- بحث و نتیجه گیری

## ۳-۱- مشخصه یابی نانوجاذب m@GO-RAFT agent

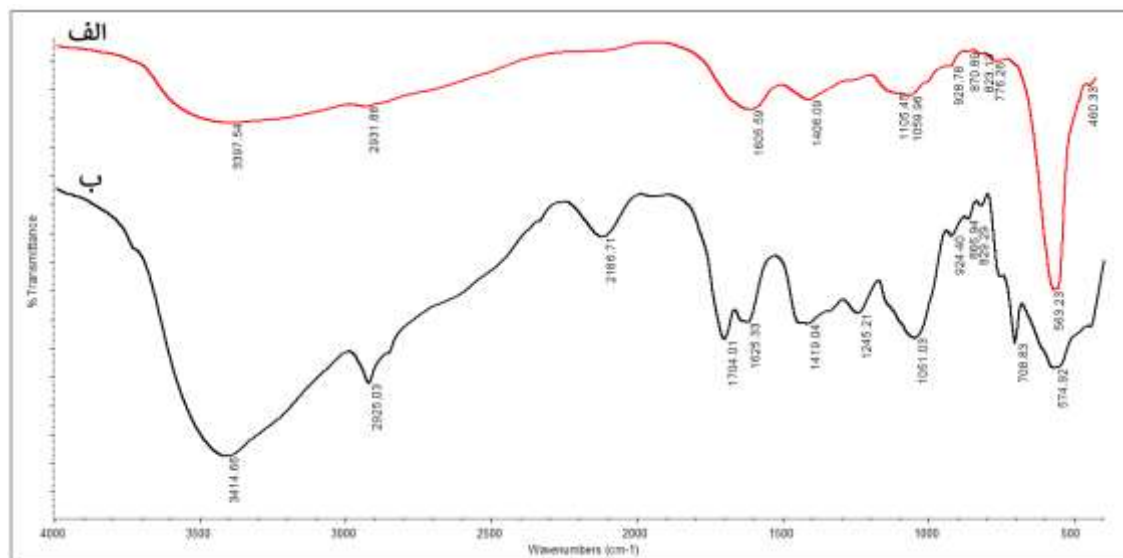
در این مطالعه، پیش از انجام فرآیندهای ریزاستخراج، ابتدا نانوجاذب تهیه شده (بخش ۲-۵) از نظر ابعاد، مورفولوژی و خصوصیات بلوری توسط ابزارهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی و مشخصه یابی قرار گرفت. همچنین خصوصیت مغناطیسی نانوجاذب بدست آمده با بررسی منحنی های پسماند مغناطیسی و شیمی سطح با بهره گیری از تکنیک مادون قرمز با تبدیل فوریه مطالعه شد. نتایج تصویربرداری های میکروسکوپ های الکترونی SEM و TEM به ترتیب در شکل های ۲-الف و ۲-ب آورده شده است، که موید سنتز موفقیت آمیز نانوذرات مغناطیسی با ابعاد نانومتری (۷۰-۵۰ نانومتر) و فرآیند اصلاح در نظر گرفته شده به خوبی نانوذرات را پوشش داده است. از طرف دیگر، نتایج XRD بدست آمده برای نانوذرات مغناطیسی و نانوجاذب m@GO-RAFT agent در شکل ۲-ج آورده شده است. همانگونه که مشاهده می شود، قله های شاخص مربوط به پراش براگ نانوذرات مغناطیسی و نانوجاذب تهیه شده (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) به ترتیب در مقادیر  $2\theta$  برابر با  $29.90^\circ$ ،  $36.27^\circ$ ،  $43.60^\circ$ ،  $57.14^\circ$ ،  $57.35^\circ$  و  $61.49^\circ$  قابل مشاهده است که نشان می دهد در فرایند سنتز نانوکامپوزیت، ساختار کریستالی نانوذرات مغناطیسی تغییر نمی کند [۲۴]. بعلاوه، منحنی پسماند مغناطیسی وابسته به میدان برای هر دو نمونه نانوذرات مغناطیسی و m@GO-RAFT agent در دمای ۲۹۸ کلین در شکل ۲-د آورده شده است. در تحلیل داده های بدست آمده، ذکر این نکته ضروری است که مقدار اشباع مغناطیس (Ms) نمونه ها (در مقایسه با میدان اعمال شده از ۱۴- تا ۱۴+) در مقیاس kOe به ترتیب ۷۳/۲ و ۴۳/۷ برای نانوذرات مغناطیسی و m@GO-RAFT agent تعیین شد. کاهش مشاهده شده در مقدار پسماند مغناطیسی مربوط به نمونه m@GO-RAFT agent می تواند به دلیل تشکیل ساختار پلیمری پوشش یافته بر روی نانوذرات  $Fe_3O_4$  باشد. بعلاوه مقدار اشباع مغناطیس بدست آمده برای نانوجاذب مورد نظر (۴۳/۷) نشان دهنده رفتار مغناطیسی مناسب این جاذب در مواجهه با میدان خارجی می باشد [۲۵].



شکل ۲- مشخصه‌یابی نانوجاذب m@GO-RAFT agent، (الف) تصویر SEM، (ب) تصویر TEM، (ج) الگوی XRD و (د) منحنی پسماند مغناطیسی.

در این پژوهش طیف بینی FT-IR به عنوان یک تکنیک قابل اعتماد و مستدل برای تعیین گروه‌های مختلف موجود در سطح و مشخص کردن گروه عاملی مسئول برهمکنش با آنالیت‌ها برای نانوذرات مغناطیسی و نانوجاذب m@GO-RAFT agent مورد استفاده قرار گرفت. همانگونه که در شکل ۳-الف مشاهده می‌شود، طیف FT-IR ثبت شده مربوط به نانوذرات مغناطیسی یک باند عبوری شدید در عدد موجی  $560\text{ cm}^{-1}$  را نشان می‌دهد که میتوان آن را منتسب به ارتعاشات کششی پیوند Fe-O دانست. همچنین نوار عبوری ضعیف در حوالی عدد موجی  $3400\text{ cm}^{-1}$  را شاید بتوان به فرآیند تهیه نانوذرات و وجود گروه‌های عاملی هیدروکسیل بر روی سطح نانوذرات نسبت داد [۲۶].





شکل ۳- طیف FTIR، نانوذرات مغناطیسی، (ب) نانوکامپوزیت m@GO-RAFT agent

همچنین در شکل ۳- ب، طیف FTIR مربوط به نانوکامپوزیت m@GO-RAFT agent چندین باند عبوری شاخص در اعداد موجی ۳۴۱۴، ۲۹۲۴، ۱۷۰۴، ۱۶۲۵ و  $1419\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که می‌تواند به ترتیب به ارتعاشات پیوندهای O-H، C-H، C=O و C-O-H نسبت داد [۲۱]. بعلاوه قله های مشاهده شده در ۲۱۸۶ و  $1051\text{cm}^{-1}$  را احتمالاً بتوان به ترتیب به حضور پیوندهای S-H و C-S در ساختار شیمیایی نانوجاذب طراحی شده مربوط دانست [۲۱].

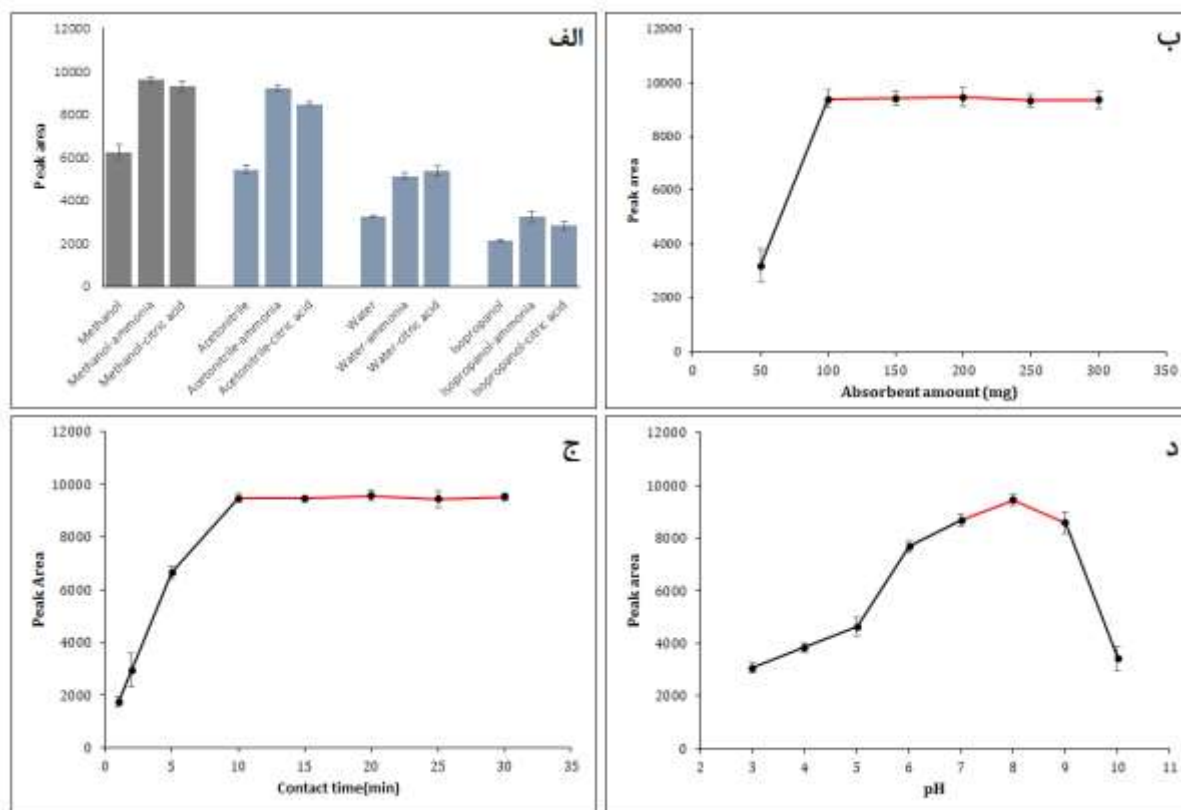
### ۳-۲- بهینه‌سازی عوامل موثر بر فرآیند استخراج و اندازه‌گیری

در کار حاضر، ارائه و توسعه‌ی یک روش تجزیه‌ای حساس و کارا، مبتنی بر ریزاستخراج فاز جامد پخشی برای استخراج و پیش‌تغلیظ ملامین در مقادیر غلظتی پایین در نمونه‌های آب مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

#### ۳-۲-۱- انتخاب حلال استخراج کننده

ملامین یک ترکیب قطبی قوی است و تنها در حلال‌های قطبی می‌توان آن را کاملاً حل کرد. از سوی دیگر براساس مطالعات انجام شده ثابت اسیدی (pKa) این ترکیب ۸ مشخص شده است [۱۲]. لذا در مرحله انتخاب حلال تلاش شد تا با تغییرات pH حلال‌های معمول، شرایط استخراج از جاذب بهینه گردد. بر همین اساس کارایی حلال‌های مورد استفاده (متانول، آب، استونیتریل و ایزوپروپانول) در دو حالت اسیدی و بازی مورد مطالعه قرار گرفت. در حالت اسیدی از اسید سیتریک و در حالت بازی از آمونیاک برای تنظیم شرایط استفاده گردید. همانگونه که در شکل (۴-الف) مشاهده می‌شود، در این فرآیند کارایی مخلوط حلال متانول-آمونیاک (۹۵:۵) به میزان جزئی بالاتر از مخلوط حلال‌های متانول-اسیدسیتریک (۹۵:۵) و حلال استونیتریل-اسیدسیتریک (۹۵:۵) بود در حالیکه ایزوپروپانول و آب هرگز قادر نبودند که به عنوان فاز استخراج کننده و واجذب کننده‌ی ملامین از جاذب پیشنهادی بکار روند. ذکر این نکته ضروری است که در یک سری آزمایش دیگر از نسبت‌ها (۹۰:۱۰) مخلوط حلال‌های یاد شده نیز استفاده که مساحت سطح پیک بمراتب کمتری را برای استخراج ملامین از سطح

جاذب پیشنهادی نشان می‌داد (نتایج آورده نشده است). بنابراین برای آزمایش‌های بعدی مخلوط متانول-آمونیاک به عنوان فاز استخراج کننده بهینه تعیین شد.



شکل ۴- بهینه سازی روش استخراجی پیشنهادی: الف) اثر حلال استخراج کننده، ب) اثر مقدار جاذب، ج) اثر زمان تماس و د) اثر pH نمونه

### ۳-۲-۲- بهینه سازی مقدار جاذب

از آنجایی که نانوجاذب‌ها نسبت سطح به حجم‌های بسیار بالایی دارند، بنابراین این سطح تماس بالاتر که می‌تواند منجر به استخراج موثرتر حتی در مقادیر کمتر جاذب شود. بنابراین برای ارزیابی تاثیر مقدار نانوجاذب پیشنهادی بر عملکرد استخراج و پیش تغلیظ ملامین، تاثیر مقادیر مختلف جاذب از ۵۰ تا ۳۰۰ میلی گرم در فرایند استخراج مورد استفاده قرار گرفته و نتایج بدست آمده مطالعه شد. همانطور که در شکل (۴-ب) نشان داده شده است، هنگامی که مقدار جاذب بیش از ۱۰۰ میلی گرم باشد، مساحت بدست آمده از سطح زیر پیک ملامین تقریباً ثابت باقی می‌ماند. بر این اساس با توجه به کم بودن مقدار جاذب مصرف شده و برای اطمینان از کارایی فرآیند جذب مقدار ۱۵۰ میلی گرم از نانوجاذب m@GO-RAFT به عنوان مقدار بهینه برای سایر آنالیزها در نظر گرفته شد.

### ۳-۲-۳- بهینه سازی زمان تماس (مجاورت) و زمان واجدبی

با توجه به اصول حاکم بر فرآیندهای استخراج فاز جامد، زمان استخراج یکی از عوامل مهمی است که باید مورد توجه قرار گیرد، چرا که پدیده‌های انتقال جرم و تعادل توزیع گونه‌های هدف بین بطن نمونه و سطح جاذب و همچنین تعادلات توزیع گونه بین

فاز جامد و حلال استخراج کننده، فرآیندهای وابسته به زمان هستند [۲۷]. از این رو، تاثیر زمان تماس در کارایی استخراج در محدوده‌ی ۱ تا ۳۰ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت. همانطور که در شکل (۴-ج) نشان داده شده است، بیشترین مساحت سطح زیر پیک بعد از ۱۰ دقیقه به دست می‌آید و پس از آن تا زمان ۳۰ دقیقه پاسخ‌های ثبت شده تقریباً بدون تغییر محسوسی باقی می‌ماند. همچنین در این مطالعه، با هدف تعیین زمان استخراج بهینه ملامین (زمان واجذبی) بر روی کارایی استخراج، مرحله واجذبی در زمانهای مختلف از ۱ تا ۱۰ دقیقه انجام گردید. با این وجود نتایج بدست آمده نشان می‌داد که بیشترین سطح پیک پس از اعمال ۱ دقیقه ورتکس (همزدن شدید) ثبت شد و تفاوت‌های مشاهده شده در زمان‌های بالاتر عملاً مورد مطالعه قرار نگرفت.

### ۳-۲-۴- اثر pH

همانگونه که در بخش ۳-۲-۱ اشاره شده است، ملامین یک ترکیب قطبی با شش اتم نیتروژن است که سه نیتروژن در گروه‌های آمینی بر روی حلقه هترواتم قرار گرفته است. ضمن اینکه مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که ثابت اسیدی (pKa) ملامین برابر ۸ تعیین شده است [۱۲]، لذا در بررسی کارایی فرآیند استخراج نقش pH محیط نمونه بسیار حایز اهمیت است. شکل ۴-د، تاثیرات pH نمونه آبی حاوی ملامین بر کارایی ریزاستخراج پیشنهادی را نشان می‌دهد که میزان استخراج در محدوده‌ی مقادیر pH برابر ۷ تا ۹ مطلوب بوده و بالاترین این مقدار مربوط به pH=۸ گزارش گردید. نتایج بدست آمده تایید می‌کند که اثر متقابل ملامین با نانوجاذب پیشنهادی از نوع برهمکنش الکترواستاتیک (پیوند یونی بین گروه‌های آمینی ملامین و گروه‌های کربوکسیلیک بر روی گرافن اکسید و یا زنجیره RAFT agent) می‌باشد [۲۸]، بنابراین زمانی که pH نمونه بالاتر از pKa باشد ( $pH > 9$ )، به دلیل پروتونه شده گروه‌های آمینی تمایلی برای برهمکنش الکترواستاتیک با گروه‌های جاذب نخواهند داشت و میزان استخراج دچار افت شدیدی می‌شود. به همین شکل در pH های پایین (اسیدی)، یونیزاسیون گروه‌های پذیرنده سطح جاذب بالاخص گروه‌های کربوکسیلی و احیاناً نیول دار، مجدداً کاهش برهمکنش الکترواستاتیک و بالطبع کاهش راندمان استخراج را به همراه خواهد داشت [۱۲]. بر همین اساس، مقدار pH بهینه برای نمونه‌ها برای یک استخراج موثر در حوالی pH=۸ تعیین شد.

### ۳-۳- محاسبه ارقام شایستگی تجزیه‌ای برای روش ریزاستخراج فاز جامد پخشی پیشنهادی

در کار پژوهشی حاضر، مطالعات معتبرسازی روش پیشنهادی، و محاسبه ارقام شایستگی روش ریزاستخراج پیشنهادی تحت شرایط بهینه‌ی آزمایشی از جمله مولفه‌هایی بودند که مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفتند. داده‌های حاصل از میانگین سه منحنی معیارگیری در محیط آب دوبار تقطیر به عنوان محیط استاندارد و نمونه‌های آب شهر مورد آزمایش قرار گرفته است و پارامترهای خطی بودن (ضریب همبستگی، عرض از مبدا، شیب خط رگرسیون و سایر پارامترهای مربوطه) و همچنین مقادیر انحراف استاندارد پارامترهای مذکور، استخراج شد.

## ۳-۳-۱- منحنی معیارگیری، محدوده‌ی خطی دینامیکی و حساسیت

منحنی‌های معیارگیری (استاندارد)، با آغشته کردن (spiking) جداگانه‌ی نمونه‌های آب دوبار تقطیر و آب شهر (به عنوان یکی از نمونه‌های حقیقی مورد مطالعه) با غلظت مشخص از ملامین و سپس انجام فرآیند ریزاستخراج در شرایط بهینه، تزریق به دستگاه HPLC و ثبت پاسخ‌ها در طول موج ۲۴۰ نانومتر، ترسیم شدند. منحنی‌های معیارگیری با ترسیم مساحت سطح زیر پیک ملامین بر حسب غلظت مشخص شده از نمونه‌ی استاندارد تحت شرایط بهینه‌ی روش بدست آمد، که در محدوده‌ی غلظتی  $0.03-100 \mu\text{gL}^{-1}$  با ضریب همبستگی مناسب ( $R^2=0.991$ ) خطی بودند. حساسیت روش به واسطه‌ی تعیین حد تشخیص، حد اندازه‌گیری ارزیابی شده است که اطلاعات مربوط برای هر دو محیط آب دوبار تقطیر و آب شهر در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. داده‌های آزمون معتبرسازی روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری کمی ملامین در نمونه استاندارد و آب شهر

محیط	LDR ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	معادله منحنی معیارگیری	$R^2$	حد تشخیص ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	حد اندازه‌گیری ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )
آب دوبار تقطیر	0.03-100	$Y^a=643/38X^b+2241/9$	0.9916	0.011	0.027
آب شهر	0.03-100	$=628/16 X^b+1955/1$ $Y^a$	0.9911	0.012	0.03

<sup>a</sup> مساحت سطح زیر پیک <sup>b</sup> غلظت بر حسب میکروگرم بر لیتر

## ۳-۳-۲- دقت (تکرارپذیری)، صحت، درصد بازیابی (Recovery)، مطالعه مزاحمت‌ها و کاربرد تجزیه‌یابی

در این مطالعه دقت و صحت روش پیشنهادی با انجام آزمایشات تکرارپذیری، از طریق آنالیز نمونه‌های آب دوبار تقطیر، آب شهر، آب رودخانه و یک نمونه آب آشامیدنی بسته بندی آغشته به ملامین در سه سطح غلظتی ۱، ۱۰ و ۲۰ میکروگرم بر لیتر و تحت شرایط بهینه و درصد انحرافات استاندارد نسبی (RSD%) برای مطالعات مربوط به تکرارپذیری (دقت) و مقادیر بدست-آمده‌ی درصد خطاهای نسبی (RE%) برای مطالعات مربوط به صحت، محاسبه گردید و در جدول ۲ گزارش شد. لازم به ذکر است که صحت روش پیشنهادی با محاسبه‌ی درصد خطاهای نسبی و با استفاده از معادله ۱ مورد ارزیابی قرار گرفته است.

$$\text{RE (\%)} = \frac{\text{مقدار واقعی} - \text{مقدار مشاهده شده}}{\text{مقدار واقعی}} \times 100 \quad \text{معادله‌ی (۱)}$$

نتایج خلاصه شده در جدول ۲ موید آن است که درصد انحرافات استاندارد نسبی بدست آمده برای تکرارپذیری (ارائه شده بر حسب RSD%) مربوط به غلظت‌های مختلف، به ترتیب در سه سطح پایین (سطح ۱) (۱ میکروگرم بر لیتر)، متوسط (سطح ۲) (۱۰ میکروگرم بر لیتر) و بالا (سطح ۳) (۲۰ میکروگرم بر لیتر) مابین مقادیر ۰/۶۹ و ۳/۲۲ درصد متغیر می‌باشد؛ درحالی که مقادیر خطاهای نسبی (RE%) در محدوده‌ی ۲/۱۹- تا ۲/۲۱+ درصد محاسبه شده است. لذا با توجه به نتایج حاصل و با عنایت به گزاره‌های FDA، می‌توان دریافت که مقادیر محاسبه شده در گستره‌های قابل قبول و معتبری از منظر دستورالعمل‌های بین المللی بوده و بنابراین روش پیشنهادی از دقت و صحت کافی برخوردار است. همچنین، محدوده‌ی داده‌های بدست آمده برای

بازیابی ملامین با استفاده از روش پیشنهادی در جدول ۲ ( ۹۷/۸۱-۱۰۲/۲۱ )، تأیید می‌کند که روش ارائه شده برای ریزاستخراج ملامین در نمونه های آبی، قابل اعتماد و کاربردی می‌باشد

جدول ۲. دقت و صحت روش برای اندازه‌گیری ملامین با استفاده از روش ریزاستخراج پیشنهادی

		بازیابی (%)	RSD% (n=۳)	RE%
	-	ND <sup>b</sup>	-	-
آب دوبار تقطیر	سطح ۱ <sup>a</sup>	۹۷/۸۱	۰/۹۷	-۲/۱۹
	سطح ۲	۱۰۰/۳۳	۲/۷۷	۰/۳۳
	سطح ۳	۱۰۲/۲۱	۰/۶۹	۲/۲۱
	-	ND	-	-
آب شهر	سطح ۱	۱۰۰/۳۱	۱/۲۳	۰/۳۱
	سطح ۲	۹۹/۷۲	۲/۱۶	-۰/۲۸
	سطح ۳	۹۸/۳۶	۳/۲۲	-۱/۶۴
	-	ND	-	-
آب رودخانه (شهرچای-ارومیه)	سطح ۱	۹۸/۲۲	۱/۴۱	-۱/۷۸
	سطح ۲	۹۹/۱۳	۱/۲۳	-۰/۸۷
	سطح ۳	۹۷/۹۷	۲/۰۹	-۲/۰۳
	-	ND	-	-
آب بسته‌بندی	سطح ۱	۱۰۰/۶۱	۱/۲۶	۰/۶۱
	سطح ۲	۹۹/۴۷	۲/۰۴	-۰/۵۳
	سطح ۳	۹۸/۶۲	۲/۳۱	-۱/۳۸

<sup>a</sup> سطح ۱: ۱ میکروگرم بر لیتر، سطح ۲: ۱۰ میکروگرم بر لیتر، سطح ۳: ۲۰ میکروگرم بر لیتر، ND<sup>b</sup>: شناسایی نشده

بعلاوه در این مطالعه اثر مزاحمت با بررسی و مقایسه درصد بازیابی و سایر پارامترهای دقت و صحت روش برای یک نمونه آب شهر، آب رودخانه و یک نمونه آب بسته بندی به عنوان نمونه حقیقی و نمونه آب دوبار تقطیر مورد ارزیابی قرار گرفت که همانگونه که مشاهده می‌شود تاثیر معنی‌داری در میزان درصد بازیابی مشاهده نشد. لذا از منظر احتمال مزاحمت سایر گونه‌ها در نمونه‌های حقیقی به نظر می‌رسد که روش پیشنهادی قابلیت بکارگیری برای ریزاستخراج و اندازه‌گیری ملامین انواع نمونه‌های حقیقی را دارا می‌باشد. لازم به ذکر است روش بکاربرده شده برای اندازه‌گیری مقادیر ملامین در ده نمونه دیگر (دو نمونه آب شهر، ۲ نمونه آب رودخانه (رودخانه شهرچای در ارومیه) و شش نمونه آب بسته‌بندی) تکرار گردید. که نتایج بدست آمده نشان می‌داد که سطح ملامین در نمونه‌ها خارج از محدوده تشخیص با دستگاه کروماتوگرافی بودند.

### ۳-۴- مطالعه و مقایسه‌ی روش‌های پیشین

مقایسه برخی از ویژگی‌های معمول مربوط به نانوجاذب پیشنهادی در کار حاضر با نتایج مطالعات پیشین که قبلاً منتشر شده اند، برای اندازه‌گیری ملامین در جدول ۳ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، مقایسه روش مورد استفاده در این پژوهش هم از نظر محدوده‌ی پاسخ خطی و هم از نظر حدود تشخیص دارای برتری‌های مشهودی نسبت به سایر روش‌ها بوده

است. ذکر این نکته نیز ضروری است که بر اساس مرور منابع مختلف، روش‌های دارای گستره خطی و حد تشخیص بهتر نیز گزارش شده‌اند که پژوهش‌های مورد نظر غالباً با استفاده از ابزارهای اندازه‌گیری بسیار گران‌قیمت‌تر نظیر کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا مجهز به آشکارگر طیف‌سنج جرمی انجام یافته بودند.

جدول ۳. مقایسه کارایی روش‌های پیشنهادی مختلف برای اندازه‌گیری ملامین

روش پیشنهادی	نمونه	گستره خطی ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	حد تشخیص ( $\mu\text{gL}^{-1}$ ) <sup>۱)</sup>	مرجع
MI-SPE <sup>a</sup>	خوراک و شیر	۲ - ۲۰	-	[۲۹]
LLE <sup>b</sup>	غذای کودک	۱۰۰۰ - ۸۰۰۰۰	۱۰۰	[۳۰]
SPE	لجن فاضلاب	۳۴ - ۱۸۰۰	۰/۸	[۷]
LLE	خوراک دام	۲۰۰۰ - ۱۰۰۰۰	۵۰۰	[۱۰]
DLLME <sup>c</sup>	غذای کودک	۱ - ۵۰۰	۰/۱	[۱۱]
MI-SPE	نمونه‌های آب	۰/۵ - ۱۰۰	۰/۱	[۱۲]
D-SPME <sup>e</sup>	نمونه‌های آب	۰/۰۳ - ۱۰۰	۰/۰۱۱	کار حاضر

a: molecularly imprinted polymer-Solid phase extraction, b: Liquid-Liquid Extraction, c: Dispersive liquid-liquid microextraction, d: Solid phase microextraction, e: Dispersive solid phase microextraction

#### ۴- نتیجه‌گیری

در کار حاضر، ابتدا نانوجاذب m@GO-RAFT agent تهیه و مشخصه‌یابی مطالعه شد. سپس نانوجاذب پیشنهادی برای فرآیند ریزاستخراج فاز جامد پخشی برای استخراج و پیش‌تغلیظ ملامین مورد استفاده قرار گرفت. روش پیشنهادی با توجه به شرایط بهینه شامل ترکیب حلال استخراج کننده (مخلوط حلال متانول-آمونیاک (۹۵:۵))، مقدار نانوجاذب (۱۵۰ میلی‌گرم)، زمان تماس و واجدبی (به ترتیب ۱۰ دقیقه و ۱ دقیقه) و pH نمونه (برابر ۸)، تایید می‌نماید که نانوجاذب مورد نظر ظرفیت جذب مطلوبی داشته و فرآیند ریزاستخراج در زمان نسبتاً کوتاهی قابلیت اجرایی دارد. همچنین داده‌های تجزیه‌ای بدست آمده موید کارایی مطلوب نانوجاذب پیشنهادی بوده و روش استخراجی از مزایایی نظیر صحت و دقت بالا و درصد بازیابی مطلوب و ناحیه دینامیکی خطی نسبتاً گسترده برخوردار می‌باشد. بعلاوه داده‌های بدست آمده موید آن است که روش ریزاستخراج پیشنهادی قابلیت استفاده برای نمونه‌های آب را دارا می‌باشد.

#### ۵- قدردانی

نویسندگان این مقاله از حمایت دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز از این تحقیق کمال تشکر و قدردانی را دارند.

#### ۶- مراجع

- [1] L. Wackett, M. Sadowsky, B. Martinez, N. Shapir, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **58** (2002) 39.
- [2] S.M. Lahalih, M. Absi-Halabi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **28** (1989) 500.
- [3] D.M. She, H.L. Yu, Q.L. Huang, F.M. Li, C.J. Li, *Molecules* **15** (2010) 1898.
- [4] D.J. Merline, S. Vukusic, A.A. Abdala, *Polym. J.* **45** (2013) 413.

- [5] W.S. El-Sayed, A.F. El-Baz, A.M. Othman, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **57** (2006) 75.
- [6] X. Li, S. Feng, Y. Hu, W. Sheng, Y. Zhang, S. Yuan, H. Zeng, S. Wang, X. Lu, *J. Food Sci.* **80** (2015) C1196.
- [7] H. Zhu, R. Halden, K. Kannan, *Environ. Pollut.* **245** (2019) 994.
- [8] R. Cantú, O. Evans, F.K. Kawahara, J.A. Shoemaker, A.P. Dufour, *Anal. Chem.* **72** (2000) 5820.
- [9] R. Bakain, Y. Al-Degs, A. El-Sheikh, S. Arar, *Curr. Anal. Chem.* **12** (2015) 74.
- [10] J. Cheng, S. Wang, X.-O. Su, *Plos One* **9** (2014) e107770.
- [11] M. Faraji, M. Adeli, *Food Chem.* **221** (2017) 139.
- [12] L. He, Y. Su, X. Shen, Y. Zheng, H. Guo, Z. Zeng, *J. Sep. Sci.* **32** (2009) 3310.
- [13] Y. Zhu, Y. Zhang, J. Li, Y. Han, G. Dong, H. Zhang, *Am. J. Anal. Chem.* **02** (2011) 612.
- [14] S.-J. Liu, J.-J. Xu, C.-L. Ma, C.-F. Guo, *Food Chem.* **266** (2018) 275.
- [15] B. Socas-Rodríguez, J. Hernández-Borges, A.V. Herrera-Herrera, M.Á. Rodríguez-Delgado, *Anal. Bioanal. Chem.* **410** (2018) 2031.
- [16] N. Mirzaei, V. Rezaei, B. Aibaghi, *J. Appl. Chem.* **14** (2019) 21.
- [17] H. Zhao, M. Huang, J. Wu, L. Wang, H. He, *J. Chromatogr. B* **1011** (2016) 33.
- [18] F. Gholami, R. Rahnama, *J. Appl. Chem.* **12** (2017) 53.
- [19] W.A.W. Ibrahim, H.R. Nodeh, M.M. Sanagi, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **46** (2016) 267.
- [20] Y. Wang, Y. Wen, Y.-C. Ling, *Food Anal. Method* **10** (2017) 210.
- [21] R. Molaei, H. Tajik, M. Moradi, M. Forough, *J. Food Comps. Anal.* **87** (2020) 103400.
- [22] S. Hosseinzadeh, H. Hosseinzadeh, S. Pashaei, Z. Khodaparast, *Ecotox. Environ. Safe.* **161** (2018) 34.
- [23] M. Faraji, S. Shariati, Y. Yamini, M. Adeli, *Arab. J. Chem.* **9** (2016) S1540.
- [24] M.-Q.C. Le, X.T. Cao, W.K. Lee, S.-S. Hong, K.T. Lim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **644** (2017) 160.
- [25] S. Seidi, M. Fotouhi, *Anal. Methods* **9** (2017) 803.
- [26] F. Chen, J. Wang, H. Chen, R. Lu, X. Xie, *Appl. Surf. Sci.* **435** (2018) 247.
- [27] A.A. Asgharinezhad, H. Ebrahimzadeh, F. Mirbabaei, N. Mollazadeh, N. Shekari, *Anal. Chim. Acta* **844** (2014) 80.
- [28] J. Haginaka, H. Tabo, C. Kagawa, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **46** (2008) 877.
- [29] L. He, Y. Su, Y. Zheng, X. Huang, L. Wu, Y. Liu, Z. Zeng, Z. Chen, *J. Chromatogr. A* **1216** (2009) 6196.
- [30] G. Venkatasami, J.R. Sowa, *Anal. Chim. Acta* **665** (2010) 227.

