دوره سوم/ شماره چهارم/ بهار ۱۴۰۳/ مقاله پژوهشی/صفحات: ۹۰-۹۸ https://www.qafj.iauk.ac.ir

توسعه روش میکرو استخراج فاز جامد بر مبنای کامپوزیت نانو ZnO و نانوتیوب کربنی چند جداره برای استخراج و اندازه‌گیری برخی هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای آروماتیک در تنباکو

رضوان عسکری بدویی[۱]، مریم کاظمی‌پور[*۲]، ندا محمدی[۳]، محمد مهدی‌پور[۴]

۱- دانشجوی دکتری، گروه شیمی، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی کرمان، ایران

۲- استاد، گروه شیمی، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی کرمان، ایران

۳- استادیار، مرکز تحقیقات داروهای گیاهی و سنتی، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

۴- دانش‌آموخته دکتری، معاونت غذا و دارو، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

[*]نویسنده مسئول: m.kazemipour@iauk.ac.ir

دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۵/۱۱، پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۵/۲۰

چکیده

با گسترش استفاده از مواد فسیلی، آلودگی موادغذایی به هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: PAHs) به یک تهدید سلامتی در سراسر دنیا تبدیل شده به‌نحوی‌که بسیاری از مراجع نظارتی برای آن‌ها حدود مجاز تعیین نموده‌اند. امروزه اندازه‌گیری این آلاینده‌ها در موادغذایی یکی از زمینه‌های مهم تحقیقاتی به شمار می‌آید. در این پژوهش، پوشش نانوکامپوزیت ZnO /MWCNTs بر روی سیم استیل ساخته شد و به‌عنوان یک پوشش فیبر میکرو استخراج فاز جامد فضای فوقانی جدید (HS-SPME) برای استخراج مقادیر ناچیز آلاینده‌های زیست‌محیطی بررسی شد. مشخصات نانوکامپوزیت تهیه شده با استفاده از طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد ارزیابی قرار گرفت. پارامترهای مؤثر بر HS-SPME هیدروکربن‌ها (به‌عنوان‌مثال، دما و زمان استخراج، دما و زمان واجذب و غلظت نمک) با استفاده از روش یک متغیر در هر زمان، بررسی و بهینه‌سازی شدند. این پوشش برای اندازه‌گیری ۴ PAHs شامل نفتالن، فلورن، آنتراسن و فنانترن در نمونه آب قلیان به‌دست‌آمده از تنباکوهای مختلف مورد استفاده قرار گرفت. نتایج به‌دست‌آمده در این کار نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت تهیه شده می‌تواند ماده پوششی امیدوارکننده‌ای برای کاربردهای آینده SPME و تکنیک‌های تهیه نمونه مربوطه باشد. این روش در محدوده غلظت ۱ تا ۲۰ میکروگرم بر لیتر برای ۴ PAHs موردنظر خطی و انحراف استاندارد نسبی روش زیر ۹ درصد بوده و حداقل تعیین مقدار به‌طورکلی حدود ۰/۳ میکروگرم بر لیتر به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات اکسید روی، نانولوله کربنی چند جداره، نانوکامپوزیت، روش میکرو استخراج فضای فوقانی، کروماتوگرافی گازی

مقدمه

پلی هیدروکربن‌های آروماتیک (PAH[1])، گروهی از ترکیبات آلی حاوی حلقه‌های بنزن هستند که به‌طور طبیعی یا توسط فعالیت‌های انسانی مرتبط با صنعتی‌شدن و شهرنشینی تولید می‌شوند (۱). PAHها به‌عنوان مواد سمی آلاینده‌های محیطی در نظر گرفته شده‌اند که می‌توانند در گیاهان و جانوران تجمع یافته و بخشی از زنجیره غذایی انسان شوند (۲, ۳). از اثرات مضر سلامتی انسان در معرض PAHها می‌توان به مشکلات تنفسی، اثرات پوستی، مشکلات تولیدمثل، رفتاری، سمیت عصبی و حتی انواع سرطان اشاره نمود. پس از قرار گرفتن انسان در معرض PAHها، به دلیل حلالیت بالای این مواد در چربی‌ها، به‌سرعت در طیف گسترده‌ای از بافت‌ها و

[1] Polycyclic aromatic hydrocarbon

چربی‌های بدن توزیع می‌شوند(۴-۷). به دلیل اثرات این مواد بر سلامتی انسان، این ترکیبات به‌عنوان آلاینده‌های اولویت‌دار توسط سازمان بهداشت جهانی در نظر گرفته شده‌اند(۸). PAHها اغلب در سطوح کم در نمونه‌های محیطی وجود دارند و اندازه‌گیری آن‌ها باید از طریق روش‌های بسیار حساس انجام شود. تعیین PAHها در زمینه‌های مختلف مانند ارزیابی کیفیت هوا، نظارت بر اثرات بهداشتی، نظارت بر محیط‌زیست و ایمنی موادغذایی مهم است(۹). بنابراین، انتخاب روش اندازه‌گیری، یک مرحله حیاتی برای ردیابی دقیق این مواد است. روش‌های معمول تهیه نمونه مانند استخراج مایع (LLE) و استخراج فاز جامد (SPE) معمولاً در اندازه‌گیری ترکیبات آلی کمیاب استفاده می‌شوند. بااین‌حال، این روش‌ها محدودیت‌هایی مانند زمان بربودن، حساسیت کم، نیاز به مقدار زیادی حلال آلی و احتمال از بین رفتن آنالیت را دارند. کوچک‌سازی و خودکار کردن از نکات کلیدی در توسعه تکنیک‌های آماده‌سازی نمونه است که شامل اصول شیمی سبز است(۱۰-۱۲). میکرو استخراج فاز جامد (SPME) یک تکنیک آماده‌سازی نمونه بدون حلال، حساس و کارآمد برای ترکیبات مختلف در طیف وسیعی از ماتریس‌ها است. علاوه بر این، استفاده از این روش منجر به بهبود ارقام شایستگی روش تجزیه‌ای ازجمله بازیابی، دقت و حد تشخیص (LOD) شده است(۱۳, ۱۴). موادغذایی می‌توانند در طی مراحل مختلف آماده‌سازی، مانند تیمارهای حرارتی، بو دادن، پخت و سرخ‌کردن به PAHها آلوده شوند. بنابراین، PAHها در انواع نمونه‌های غذایی ازجمله چای، قهوه بوداده، میوه‌ها ، سبزیجات، روغن‌ها، شیر، پنیر دودی و گوشت دودی ممکن است یافت شوند(۱۵). هدف از کار حاضر ساختن یک پوشش جدید SPME با استفاده از نانوکامپوزیت ZnO/MWCNTs می‌باشد تا برای استخراج PAHها در نمونه‌های آب قلیان تنباکو با طعم‌های مختلف (به‌عنوان یک نمونه طبیعی) به کار گرفته شود. برای بهبود عملکرد پوشش جدید برای استخراج PAHها از نمونه‌های آب قلیان تنباکو با استفاده از میکرو استخراج فاز جامد فضای فوقانی، شرایط مختلف بررسی شد.

روش کار

مواد به‌کاررفته در این مطالعه عبارت بودند از: استات روی دو آبه، سدیم کلرید و سدیم هیدروکسید که از شرکت آلمانی مرک تهیه شدند. نفتالین، فولرن، فنانترن، انتراسن، استونیتریل و نانولوله کربنی چند دیواره که از شرکت سیگما آلدریچ تهیه شد. دستگاه‌های مورد استفاده در این تحقیق عبارت بودند از: آنالیزهای کروماتوگرافی گازی بر روی سیستم کروماتوگرافی گازی Agilent مدل 7890A (پالو آلتو، کالیفرنیا، ایالات‌متحده آمریکا) مجهز به آشکارساز یونیزاسیون شعله (FID) و سیستم انژکتور تقسیم / بدون تقسیم انجام شد. با استفاده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز نوع پیوندهای تشکیل‌دهنده ماده و مقدار خلوص آن با دقت زیادی تعیین می‌شود. طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR) با استفاده از دستگاه Bruker's VERTEX 70v FT-IR انجام شد. از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل EM3200 از KYKY Zhongguancun (پکن، چین) برای ارزیابی مورفولوژی سطحی پوشش‌های الیاف نانوکامپوزیتی استفاده شد.

تهیه نانواکسید روی

به‌منظور تهیه نانوذرات اکسید روی ۱/۷۷ گرم سدیم هیدروکسید با ۱۰۰ میلی‌لیتر اتانل در یک بالن ژوژه ریخته و برای مدت ۳۰ دقیقه به کمک همزن مغناطیسی به‌خوبی هم زده شد. سپس در بشر دیگر ۴/۰۲ گرم استات روی دوآبه و ۱۵۰ میلی‌لیتر آب به مدت نیم ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا استات روی به‌طور کامل در آب حل شود. سپس محلول استات روی به محلول اولیه سدیم هیدروکساید اضافه شد و به مدت ۲ ساعت مخلوط شد. پس از این مراحل رسوب سفیدرنگ به‌دست‌آمده

از کاغذ صافی عبور داده شد. رسوب به‌دست‌آمده داخل آون خشک شد.

تهیه کامپوزیت نانو اکسید روی- نانولوله کربنی

برای تهیه نانوکامپوزیت و بهینه کردن آن ابتدا ۰/۰۲ گرم اکسید روی با ۰/۰۱۵ گرم سدیم دو دسیل سولفات و ۲۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه و۹۰ میکرولیتر آنیلین با هم مخلوط شده و به مدت ۱۵ دقیقه داخل دستگاه التراسونیک قرار گرفت. این کار یکبار با نانولوله کربنی به جای اکسید روی و بار دیگر با ۰/۰۱ گرم اکسید روی و۰/۰۱ گرم نانولوله کربنی انجام شد. درنهایت محلول تهیه شده روی همزن قرار داده شد و با استفاده از دستگاه کولن‌متر به مدت ۱۵ دقیقه نانوکامپوزیت نانو اکسید روی نانولوله کربنی روی فیبر استیل سمباده کشیده شده نشانده شد. سپس فیبر تهیه شده به مدت ۲ ساعت داخل آون قرار داده شد.

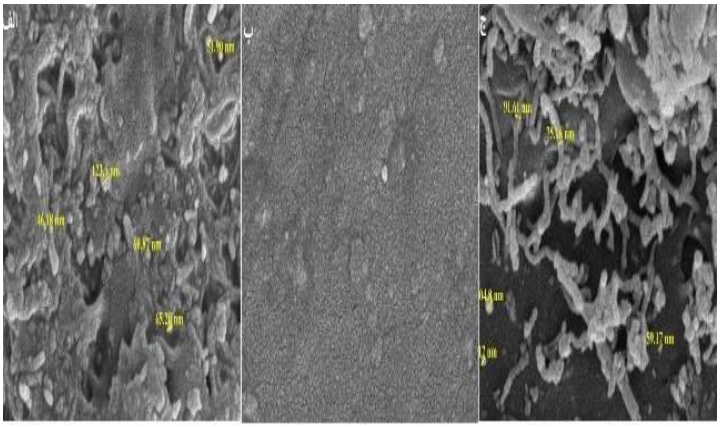
روش میکرو استخراج فاز جامد

میکرو استخراج فاز جامد فضای فوقانی (HS-SPME) با فیبر نانوکامپوزیتی نصب شده در یک ابزار SPMEانجام شد. برای انجام عملیات استخراج ابتدا یک محلول ppb ۱۰ ساخته شد (نفتالین، فولرن، فنافترن، انتراسن در حلال استونیتریل). سپس ۱۰ میلی‌لیتر از محلول ppb ۱۰ با مقداری نمک در یک ویال ۱۰ میلی‌لیتری ریخته و روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. در مرحله بعد فیبر در فضای بالای محلول در دمای اتاق قرار گرفته تا عمل استخراج انجام شود. برای دستیابی به شرایط بهینه استخراج عوامل مختلف مؤثر شامل مقدار نمک بین ۱-۳ گرم، دما بین ۸۰-۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان بین ۱۰ تا ۸۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. پس از استخراج با شرایط بهینه فیبر به مدت ۵ دقیقه در محفظه تزریق دستگاه GC-FID با دمای ۲۸۰ درجه سانتیگراد جهت واجذبی آنالیت‌ها قرار داده شد.

نتایج و بحث

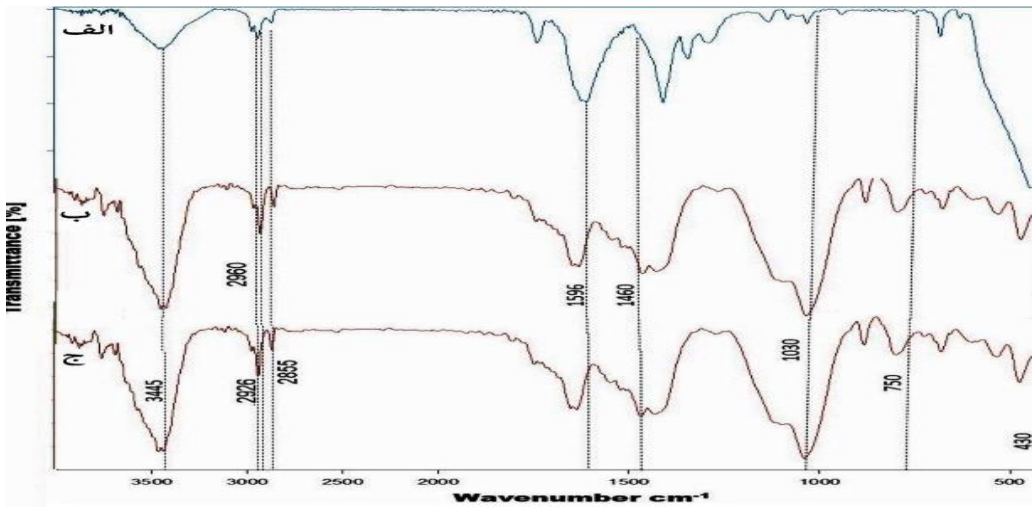
مشخصه یابی فیبر تهیه شده

برای بررسی خصوصیات سطح پوشش نانوکامپوزیت ZnO/MWCNTs از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. شکل ۱ تصاویر SEM از نانوکامپوزیت نانواکسید روی- نانولوله کربنی، نانوذرات اکسید روی و نانولوله‌های کربنی چند دیواره را بر روی فیبر استیل نشان می‌دهد.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی
الف) نانوکامپوزیت ZnO/MWCNTs؛ ب) نانوذرات اکسید روی؛ ج) MWCNTروی سیم استیل

مـی‌تـوان مشـاهده کـرد کـه پوشـش نانوکامپوزیـت ZnO/MWCNTs از فضاهای متخلخل با اندازه ۲-۳ نانومتر تشکیل شـده‌انـد (شـکل ۱ الـف) درحـالی‌کـه نانوذرات ZnO با تخلخل کم (نسبتاً صاف) روی سـیم استیل تشکیل شدند (شـکل ۱ ب). همـانطور کـه در (شـکل ۱ ج) مشـاهده مـی‌شـود، MWCNT هـا بـه شکل لوله بر روی سیم استیل پراکنده شـده‌انـد. لازم به ذکر است که تخلخل بالا در پوشـش نانوکامپوزیـت باعث افزایش سطح جاذب و درنتیجه افزایش کـارایی استخراج می‌شود. برای بررسی پیونـدهای موجـود در نانوکامپوزیت در مقایسـه بـا نـانولوکربنی و نـانوذرات اکسید روی از طیف‌سنجی تبدیل فوریه استفاده شـد که نتایج در شکل (۲)، خلاصه شـده اسـت. از شـکل (۲ الف) می‌توان مشاهده کرد که نواری در عدد مـوج ۴۳۰ وجود دارد کـه بـه ارتعـاش Zn-O نسـبت داده می‌شود. در شکل (۲ ب)، نوار در عدد مـوج ۳۴۴۵ بـا ارتعاشات کرنش OH مرتبط است کـه مـی‌توانـد بـه حضور مولکول‌های آب جذب شده بر روی سطح ماده نسبت داده شود. نوار در عدد مـوج ۲۹۲۵ مربـوط بـه C-H آلیفاتیـــک در ســـاختار MWCNT اســـت. شـــــکل (۱ ج) طیـــــف FTIR نانوکامپوزیـــــت ZnO/MWCNTs را نشان می‌دهد. نوار در عدد موج ۳۴۴۸ حضور گروه OH را نشان مـی‌دهـد؛ و نـوار در عـــدد مـــوج ۲۹۲۷-۲۸۵۴ بـــه C-H آلیفاتیـــک در MWCNT نسبت داده مـی‌شـود. در مطالعـه انجـام شده توسط Luu و همکاران(۱۶)، مشـاهده شـد کـه پیک معمـولی ZnO موجـود در عـدد مـوج ۴۲۳ بـه دلیل ارتعاشات کششی Zn-O به پیک در عـدد مـوج ۴۷۸ در کامپوزیت منتقل شده است.



شکل ۲- طیف FTIR

الف) نانوذرات اکسید روی؛ ب) نانولوله کربنی چند دیواره؛ ج) نانوکامپوزیت ZnO/MWCNTs

بهینه سازی شـرایط HS-SPME-GC-FID

تعیین شرایط بهینه برای تهیه نمونه برای توسـعه روش تجزیه‌ای ضروری است. بـرای بـه دسـت آوردن حداکثر بازده استخراج فیبرهای پوشش داده شـده بـا نانوکامپوزیت نانواکسـید روی- نانولولـه کربنـی بـرای هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای، تأثیر چنـدین پارامتر ازجمله قدرت یـونی، دمـای اسـتخراج و زمـان استخراج مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفت.

تأثیر افزودن نمک

افزودن نمک باعث افـزایش قـدرت یـونی محلـول نمونه می‌شود و حلالیت آنالیت‌ها در محلول نمونـه را کاهش می‌دهد. اضافه کردن نمک باعث می‌شـود کـه

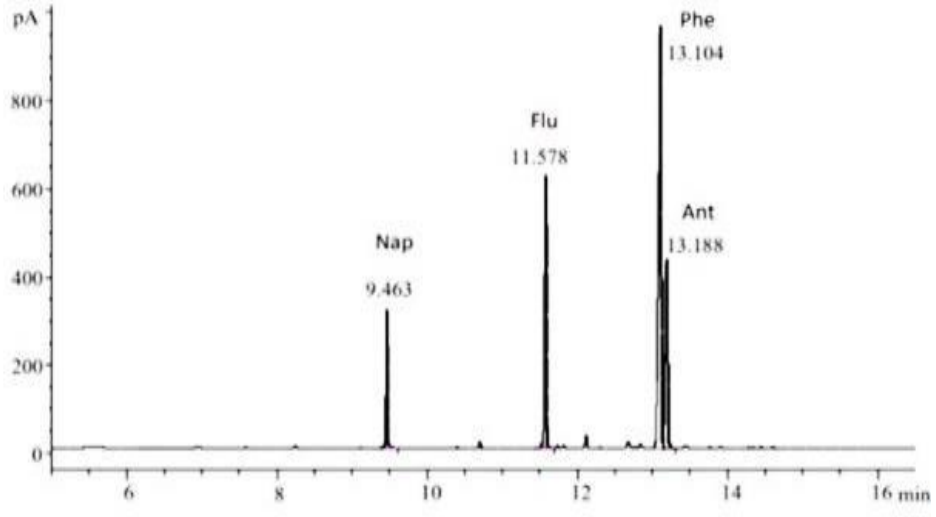
آنالیت‌ها به‌راحتی از محلول نمونه به فاز فضای فوقانی عبور کنند به‌جز مواردی که شامل آنالیت‌های بسیار قطبی است. بدین منظور، برخی از محلول‌های هیدروکربن با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد سدیم کلرید ازنظر وزنی تهیه و با روش پیشنهادی HS-SPMEاستخراج شدند. نتایج نشان داد که هنگامی‌که از سه گرم NaCl در ۱۰ میلی‌لیتر استفاده شد، بازده استخراج به حداکثر افزایش یافت.

تأثیر دما بر استخراج

به‌منظور دستیابی به حداکثر بازده استخراج با استفاده از روش HS-SPME، اثر دما مورد بررسی قرار گرفت. بالا بردن دما باعث تسریع در انتقال آنالیت‌ها از محلول نمونه به فاز فضای فوقانی می‌شود. این در حالی است که جذب هیدروکربن‌ها به فیبر SPME یک فرآیند گرمازا است و با افزایش دما ثابت توزیع آنالیت به فیبر کاهش می‌یابد؛ بنابراین، با توجه به این تمایز، تأثیر دما به‌عنوان یک پارامتر مهم باید بررسی شود. اثر دمای استخراج در محدوده ۷۵-۲۵ درجه سانتی‌گراد بررسی شد. مقدار آنالیز استخراج شده در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بیشتر از سایر دماهای مورد بررسی بود.

تأثیر زمان بر استخراج

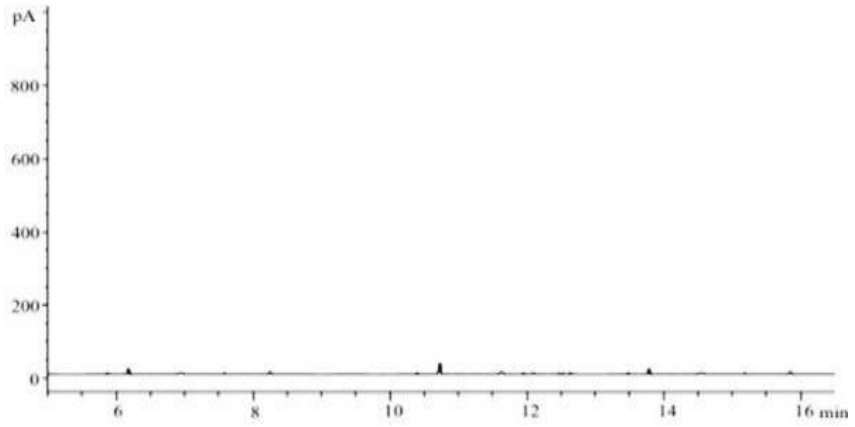
HS-SPME یک روش استخراج مبتنی بر تعادل است و مقدار مواد استخراج شده از آنالیت‌ها تابعی از زمان تعادل می‌باشد که کارایی استخراج در صورت تعیین زمان بهینه افزایش می‌یابد؛ بنابراین، تأثیر زمان استخراج بر روی بازده استخراج از ۱۰ تا ۸۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. مقدار آنالیت‌های استخراج شده به‌طورکلی با زمان استخراج تا ۶۰ دقیقه افزایش یافته و پس از آن هیچ پیشرفت قابل‌توجهی دیده نمی‌شود. کروماتوگرام مربوط به نمونه استاندارد مخلوط ۴ هیدروکربن آروماتیک چندحلقه‌ای مورد بررسی در این مطالعه در شرایط بهینه در شکل ۳ نمایش داده شده است



شکل ۳-کروماتوگرام مخلوط استانداردهای ۴ هیدروکربن آروماتیک چندحلقه‌ای شامل نفتالن، فولرن، فنانترن و انتراسن با روش کروماتوگرافی گازی و دتکتور FID

آزمایش نمونه واقعی

برای ارزیابی روش توسعه داده شده از نمونه‌های واقعی آب قلیان به‌دست‌آمده از تنباکو با طعم‌های مختلف استفاده شد. مقادیر مشخصی از هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای به نمونه‌های واقعی اضافه شده تا میزان بازیابی روش به دست آید. برای هر نمونه واقعی، سه اندازه‌گیری به‌منظور محاسبه بازیابی روش انجام شد. نتایج در جدول ۱ خلاصه شده است. کروماتوگرام نمونه واقعی در شکل ۴ نمایش داده شده است. همانگونه که ملاحظه می‌شود در نمونه مورد مطالعه هیدروکربن‌های مورد بررسی ردیابی نشد.



شکل۴. کروماتوگرام یک نمونه واقعی از آب قلیان تنباکو در شرایط بهینه استخراج با روش کروماتوگرافی گازی دتکتور یونیزاسیون شعله

جدول ۱- تعیین نفتالن، فولرن و آنتراسن در چند نمونه واقعی از آب قلیان تنباکو با طعم‌های مختلف

	نفتالن			فولرن			آنتراسن		
نمونه آب قلیان	غلظت اضافه شده (µg/ml)	غلظت به‌دست‌آمده (µg/ml)	بازیابی (%)	غلظت اضافه شده (µg/ml)	غلظت به‌دست‌آمده (µg/ml)	بازیابی (%)	غلظت اضافه شده (µg/ml)	غلظت به‌دست‌آمده (µg/ml)	بازیابی (%)
نمونه آب قلیان اضافه شده	۰/۳۰	۰/۱۹۱	۶۳/۵	۰/۳۰	۰/۲۰۸	۶۹/۳	۰/۳۰	۰/۳۰۸	۱۰۲/۷
نمونه آب قلیان اضافه نشده	۰	غیرقابل ردیابی	-	۰	غیرقابل ردیابی	-	۰	غیرقابل ردیابی	-

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، یک نانوکامپوزیت ZnO/MWCNTs را به‌عنوان یک پوشش میکرو استخراج فاز جامد امیدوارکننده برای استخراج و تجزیه برخی از ترکیبات PAH برای اولین بار پیشنهاد گردید. بهینه‌سازی پارامترهای زمان و دمای استخراج و میزان قدرت یونی با استفاده از روش یک متغیر در یک زمان انجام شد. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، ماده نانوکامپوزیت چسبندگی قوی به سطوح استیل از خود نشان می‌دهد. همچنین می‌تواند دمای بالا را تحمل کند و برای مدت طولانی دوام بیاورد. علاوه بر این، این ماده دارای ساختار متخلخلی است که به آن اجازه می‌دهد تا به‌طور مؤثر PAH ها را با ظرفیت بالا استخراج کند. این ماده می‌تواند چندین بار برای استخراج PAH مورد استفاده مجدد قرار گیرد و نتایج به‌طور مداوم قابل تکرار هستند.

References

1. Abbas I, Badran G, Verdin A, Ledoux F, Roumié M, Courcot D, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives in airborne particulate matter: sources, analysis and toxicity. J Environmental Chemistry Letters. 2018;16(2):439-75.
2. Sun Y, Wu S, Gong G. Trends of research on polycyclic aromatic hydrocarbons in food: A 20-year perspective from 1997 to 2017. J Trends in food science technology. 2019;83:86-98.
3. Wang L, Li C, Jiao B, Li Q, Su H, Wang J, et al. Halogenated and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables: levels, dietary intakes, and health risk assessments. J Science of the Total Environment. 2018;616:288-95.
4. Cacho J, Ferreira V, Fernandez P. Microextraction by demixing for the determination of volatile compounds in aqueous solutions. J Analytica chimica acta. 1992;264(2):311-7.
5. Farajzadeh MA, Mogaddam MRA, Feriduni B. Simultaneous synthesis of a deep eutectic solvent and its application in liquid–liquid microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous samples. J RSC advances. 2016;6(53):47990-6.
6. Omarova A, Bakaikina NV, Muratuly A, Kazemian H, Baimatova N. A review on preparation methods and applications of metal–organic framework-based solid-phase microextraction coatings. Microchemical Journal. 2022;175:107147.
7. Saleh A, Yamini Y, Faraji M, Rezaee M, Ghambarian M. Ultrasound-assisted emulsification microextraction method based on applying low density organic solvents followed by gas chromatography analysis for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. J Journal of Chromatography A. 2009;1216(39):6673-9.
8. Ghiasvand A, Heidari N, Abdolhosseini S. Iron oxide/silica/polypyrrole nanocomposite sorbent for the comparison study of direct-immersion and headspace solid-phase microextraction of aldehyde biomarkers in human urine. J Journal of pharmaceutical biomedical analysis. 2018;159:37-44.
9. Rastkari N, Ahmadkhaniha R, Samadi N, Shafiee A, Yunesian M. Single-walled carbon nanotubes as solid-phase microextraction adsorbent for the determination of low-level concentrations of butyltin compounds in seawater. J Analytica chimica acta. 2010;662(1):90-6.
10.Huba AK, Mirabelli MF, Zenobi R. High-throughput screening of PAHs and polar trace contaminants in water matrices by direct solid-phase microextraction coupled to a dielectric barrier discharge ionization source. Analytica chimica acta. 2018;1030:125-32.
11.Pereira HA, da Boit Martinello K, Vieira Y, Diel JC, Netto MS, Reske GD, et al. Adsorptive behavior of multi-walled carbon nanotubes immobilized magnetic nanoparticles for removing selected pesticides from aqueous matrices. Chemosphere. 2023;325:138384.
12.Vasiljevic T, Singh V, Pawliszyn J. Miniaturized SPME tips directly coupled to mass spectrometry for targeted

determination and untargeted profiling of small samples. Talanta. 2019;199:689-97.
13.Abdullah TA, Juzsakova T, Hafad SA, Rasheed RT, Al-Jammal N, Mallah MA, et al. Functionalized multi-walled carbon nanotubes for oil spill cleanup from water. Clean Technologies Environmental Policy. 2022;24(2):519-41.
14.Jiang L, Gao L. Fabrication and characterization of ZnO-coated multi-walled carbon nanotubes with enhanced photocatalytic activity. Materials Chemistry Physics. 2005;91(2-3):313-6.
15.Khan J, Ilyas S, Akram B, Ahmad K, Hafeez M, Siddiq M, et al. Zno/NiO coated multi-walled carbon nanotubes for textile dyes degradation. Arabian journal of chemistry. 2018;11(6):880-96.
16.Luu TVH, Luu MD, Dao NN, Le VT, Nguyen HT, Doan VD. Immobilization of C/Ce-codoped ZnO nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes for enhancing their photocatalytic activity. Journal of Dispersion Science Technology. 2021;42(9):1311-22.

Vol.3/No.4/ Spring 2024/Pages: 90-98 https://www.qafj.iauk.ac.ir

Development of solid phase micro-extraction method based on nano ZnO and multi-walled carbon nanotube composite for extraction and measurement of some polycyclic aromatic hydrocarbons in tobacco

Rezvan Askari Badoee[1], Maryam Kazmipour[*2], Neda Mohammadi[3], Mohammad Mehdipour[4]

1- PhD student, Department of Chemistry, Kerman branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran

2- Professor, Department of Chemistry, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran

3- Assistant Professor, Herbal and Traditional Medicine Research Center, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

4- Deputy of Food and Drug, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

[*]Corresponding author: m.kazemipour@iauk.ac.ir

Received: 01/08/2024, Accepted: 10/08/2024

Abstract

With the expansion Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), the contamination of food with these pollutants has become a health threat all over the world in such a way that many regulatory authorities have set permissible limits for them. Today, the measurement of these pollutants in food is one of the important research fields. In this research, ZnO/MWCNTs nanocomposite coating was fabricated on stainless steel and investigated as a new upper space solid phase microextraction (HS-SPME) fiber coating for extracting small amounts of environmental pollutants. The characteristics of the prepared nanocomposite were evaluated using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The parameters affecting the HS-SPME of hydrocarbons (for example, extraction temperature, extraction time, desorption temperature, desorption time, and salt concentration) were investigated and optimized using the method of one variable at a time. The coating was used to measure 4 PAHs including naphthalene, fluorene, anthracene and phenanthrene in hookah water samples obtained from different tobaccos. The results show that the prepared nanocomposite can be a promising coating material for future applications of SPME and related sample preparation techniques. This method was linear in the concentration range of 1 to 20 µg/liter for the 4 PAHs, and the RSD% of the method was less than 9%, and the LOQ were generally around 0.3 µg/liter.

Keywords: Zinc oxide nanoparticles, Multi-walled carbon nanotube, Nanocomposite, Head space solid phase microextraction, Gas chromatography.