

## سنتز و کاربرد چارچوب فلز-آلی مغناطیسی عامل دار شده با پلی ایندول برای استخراج و اندازه-گیری ترکیب‌های فنلی در نمونه‌های زیست‌محیطی

محبوبه منوچهری<sup>۱\*</sup> و صبرعلی نوری<sup>۲</sup>

۱. دانشیار شیمی معدنی گروه شیمی، واحد تهران مرکز، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲. دانشجوی دکترای شیمی کاربردی گروه شیمی، واحد تهران مرکز، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

دریافت: مرداد ۱۴۰۲ بازنگری: مهر ۱۴۰۳ پذیرش: شهریور ۱۴۰۳



<https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1044767>

### چکیده

در این پژوهش، نانوجاذبی جدید بر پایه چارچوب فلز-آلی مغناطیسی پوشش داده شده با پلی ایندول سنتز و برای استخراج، پیش‌تغلیظ و تعیین مقادیر ناچیز نیتروفل‌ها در نمونه‌های آب، به کار برده شد. جاذب سنتز شده با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی (VSM)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) شناسایی شد. تصاویر SEM و TEM نانو ساختار بودن جاذب را تایید کردند. الگوی XRD ساختار جاذب را بررسی کرد. نتیجه‌های VSM نشان دادند که نانوجاذب سنتز شده ویژگی ابرپارامغناطیسی دارد. روش طراحی مختلط مرکزی (CCD) برای شناسایی و بهینه‌سازی عامل‌های موثر بر پیش‌تغلیظ به کار گرفته شد. پس از جذب و شویش، نیتروفل‌ها با دستگاه سوانگاری مایع با کارایی بالا مجهز به آشکارساز فرانفش اندازه‌گیری شدند. pH محلول نمونه، زمان جذب، مقدار جاذب و حجم نمونه در شرایط بهینه به ترتیب برابر با ۹/۵، ۳/۷ دقیقه، ۲۷/۵ میلی‌گرم، و ۷۵ میلی‌لیتر بودند. همچنین در این شرایط، استخراج بدون افزودن نمک به محلول نمونه، زمان واجذب برابر با ۳ دقیقه و ۲۰۰ میکرولیتر کلریدریک اسید ۰/۰۱ مولار در استونیتریل به‌عنوان حلال شویش، انجام شد. تحت شرایط بهینه حد تشخیص‌ها و گستره خطی منحنی واسنجی به ترتیب در گستره ۰/۱۵ تا ۰/۲۵ و ۰/۳۰۰ تا ۵/۰۰ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی روش به‌عنوان معیاری از دقت در گستره ۴/۵ تا ۶/۴ درصد به دست آمد.

**واژه‌های کلیدی:** چارچوب فلز-آلی، نانوجاذب مغناطیسی، پلی ایندول، پیش‌تغلیظ، استخراج، اندازه‌گیری نیتروفل‌ها.

ترکیب‌ها در نمونه‌های آبی برخوردار نیستند. با توجه به غلظت بسیار کم باقی‌مانده‌های آلاینده‌ها و همچنین، حضور مواد مزاحم در تعیین آنالیت‌های هدف، همواره به یک سامانه مطلوب تمیزسازی نمونه و پیش‌تغلیظ نیاز است.

آلودگی آب‌ها با آلاینده‌های آلی به‌ویژه ترکیب‌های فنلی، به‌دلیل ماهیت بسیار سمی آن‌ها، به‌عنوان معضل محیطی فراگیر در جهان مطرح است. در چند دهه اخیر، این ترکیب‌ها به‌دلیل ماهیت سرطان‌زایی و طعم و بویایی مشتق‌های آن‌ها، به‌عنوان آلاینده‌های بسیار سمی شناخته شده‌اند [۴]. مهم‌ترین منابع فنل‌ها و کلروفنل‌ها شامل پالایشگاه‌ها، صنایع پتروشیمی، صنایع ساخت رزین، پلاستیک، چسب، لاستیک، آهن، فولاد، آلومینیم و کاغذ [۵]، صنعت تصفیه چوب، سموم حشره‌کش، علف‌کش، قارچ‌کش، فرآورده‌های پزشکی و بهداشتی مانند روغن‌های نرم‌کننده، کارخانه‌های تولید چرم و صنایع تولید رنگ است [۶]. آژانس حفاظت محیط‌زیست اروپا (EPA<sup>۱</sup>) و آمریکا، فنل و ترکیب‌های فنلی را به‌عنوان ترکیب‌های دارای اولویت فهرست کرده‌اند.

برپایه آنچه گفته شد ارائه روش‌های سریع و آسان با دقت و درستی بالا برای حذف و اندازه‌گیری ترکیب‌های فنلی از نمونه‌های زیست‌محیطی از اهمیت بالایی برخوردار است. روش‌های تجربی برای استخراج و پیش‌تغلیظ آلاینده‌های آلی، به‌طورعمده شامل استخراج با فاز جامد (جاذب)، استخراج مایع-مایع و روش‌های میکرواستخراج است. در میان این روش‌ها، استفاده از فاز جامد (جاذب) با توجه به کاربرد بسیار آسان و کارایی برتر آن بیشتر به‌کار می‌رود [۷ تا ۹]. سنتز جاذب‌های دارای ویژگی‌های مغناطیسی موجب حذف مراحل وقت‌گیر صاف‌کردن و جداسازی با گریزانه می‌شود. افزون‌براین، به‌دلیل مغناطیسی‌بودن، مقدار هدررفت جاذب‌ها بسیار کمتر و امکان بازیابی آن‌ها به آسانی فراهم می‌شود. در بسیاری از کاربردها لازم است که برای پایداری شیمیایی این نانوذره‌های

بیش از ۶۰ درصد زمان آزمون‌های تجزیه‌ای مربوط به آماده‌سازی نمونه است، درحالی‌که تنها حدود ۷ درصد این زمان درعمل برای اندازه‌گیری اجزای نمونه و بقیه زمان برای جمع‌آوری نمونه و بررسی اطلاعات گردآوری شده است [۱ و ۲]. روش‌هایی مانند حل‌کردن نمونه، خالص‌سازی و استخراج مایع-مایع به‌طورمعمول برای تهیه نمونه‌ها به‌کارگرفته می‌شوند. معایب استخراج مایع-مایع شامل استفاده از حجم زیاد حلال‌های آلی، ظروف شیشه‌ای بزرگ و دست‌وپاگیر و هزینه بالای آن است. افزون بر این، استخراج مایع-مایع بیشتر با نمونه‌های آبی، نامیزه‌هایی ایجاد می‌کند که استخراج آن‌ها را مشکل می‌سازد. این مشکل‌ها با استخراج فاز جامد برطرف می‌شود. بدین ترتیب، استخراج فاز جامد در دهه ۱۹۷۰ به‌عنوان روش جایگزین استخراج مایع-مایع معرفی شد [۳].

همگام با ارتقای کیفیت زندگی بشر در نتیجه توسعه روزافزون فناوری در بخش‌های متفاوت مانند کشاورزی، به‌ویژه با استفاده از کودها و سموم شیمیایی متفاوت، انواع آلاینده‌های خطرناک به‌طورمستقیم و غیرمستقیم به محیط‌زیست و در پایان به زنجیره غذایی وارد می‌شوند [۴]. بشر در تلاش است برای تامین منابع غذایی خود و افزایش آن، از ترکیب‌های گوناگونی مانند سموم دفع آفات، حشره‌کش‌ها، سموم و کودهای شیمیایی متفاوت استفاده کند. از سوی دیگر، رشد صنایع و تولید هرچه‌بیشتر انرژی از منابع گوناگون موجب افزایش آلودگی محیط‌زیست، به‌ویژه هوا و آب آشامیدنی شده است. وجود آلاینده‌های گوناگون در طبیعت و افزایش روز افزون تعداد و نیز غلظت آن‌ها در محیط‌زیست، موجب افزایش اهمیت بررسی و مطالعه هر چه بیشتر آن‌ها شده است. بنابراین، توسعه روش‌های اندازه‌گیری سریع، قابل‌اطمینان و با حساسیت بالا برای تعیین مقدار آلاینده‌ها، یکی از بزرگ‌ترین چالش‌های پیش روی پژوهشگران شیمی است. به‌هرحال، بیشتر روش‌های اندازه‌گیری موجود، از حساسیت کافی برای تجزیه مستقیم این

1. Environmental Protection Agency (EPA)

سنتز و کاربرد چارچوب فلز-آلی مغناطیسی عامل دار شده با پلی ایندول...

از نمونه‌های آبی زیست‌محیطی بررسی شد. در این راستا، از ویژگی‌های بی‌همتای چارچوب فلز-آلی از نوع MIL-101(Cr)، و نانوذره‌های مغناطیسی استفاده شد. در پایان روشی ساده، سریع، با دقت و درستی و گزینش‌پذیری بالا برای حذف و تعیین مقادیر کم ترکیب‌های نیتروفل‌ها از نمونه‌های محیط‌زیستی ارائه شد. برپایه بررسی‌های انجام‌شده، تاکنون هیچ مطالعه‌ای درخصوص سنتز و کاربرد چارچوب فلز-آلی مغناطیسی عامل‌دارشده با پلی‌ایندول در تعیین مقدار نیتروفل‌ها گزارش نشده است و پژوهش حاضر از این جهت دارای نوآوری است.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی

استونیتریل و متانول با خلوص ۹۹/۹ از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. ایندول (In)، محلول آمونیم هیدروکسید (۲۸ درصد وزنی)، آهن (III) کلرید، فرسولفات شش‌آبه، کروم نیترات شش‌آبه، سود، دی‌متیل‌فرمامید (DMF<sup>۴</sup>), ۴،۱-بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید، تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS<sup>۵</sup>), آمونیم پرسولفات (APS<sup>۶</sup>), اتانول و استون با درجه خلوص تجزیه‌ای از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. ۴-نیتروفل (4-NP), ۲-نیتروفل (2-NP) و ۴،۲-دی‌نیتروفل (2,4-DNP) با خلوص تجزیه‌ای از شرکت مرک خریداری شدند. آب یون‌زدوده با دستگاه خالص‌سازی آب ساخت شرکت Mili-Q (Millipore, Bedford, MA, USA) تهیه شد. محلول‌های  $1000 \text{ mg l}^{-1}$  از آنالیت‌ها در متانول تهیه و در دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری شدند. محلول‌های استاندارد با غلظت‌های موردنظر با رقیق کردن متوالی این محلول‌ها با آب

مغناطیسی بدون پوشش در برابر تجزیه (طی عمل سنتز یا پس از آن) یک سری روش‌های حفاظتی به‌کارگرفته شود. در بیشتر موردها، لایه‌های محافظ نه‌تنها موجب پایداری نانوذره‌ها می‌شوند، بلکه می‌توانند برای عامل‌دارکردن بعدی آن‌ها با نانوذره‌های دیگر با عامل‌های متفاوت، بسته به کاربرد موردنظر، به‌کار روند (۷ تا ۱۰). چارچوب‌های فلز-آلی (MOF<sup>۱</sup>) گروه جالبی از مواد هیبریدی بلوری متخلخل هستند که از بی‌نهایت چارچوب‌های منظم تشکیل‌شده از یون‌های فلزی (یا خوشه‌ها<sup>۲</sup>) در مرکز و پیونددهنده‌های آلی به‌عنوان پل ارتباطی ساخته شده‌اند (۱۱ و ۱۲). MOFها ساختارهای متنوع و بی‌همتایی دارند. به دلیل امکان استفاده از یون‌های فلزی متفاوت و یا پیونددهنده‌های آلی گوناگون در سنتز MOFها، شیمی‌دان‌ها می‌توانند MOFهای متفاوت با توپولوژی، ساختار و تخلخل گوناگون را طراحی کنند. همچنین، توانایی MOFها در عملکرد به‌عنوان میزبان موجب‌شده تا توجه زیادی را در شیمی تجزیه به خود جلب کنند (۱۳). مساحت سطح ویژه بالا، توزیع مناسب و یکنواختی در اندازه حفره‌ها، حجم حفره‌های بالا و تنوع در عامل‌دارکردن سطح MOFها، آن‌ها را به جاذبی مناسب در روش استخراج با فاز جامد برای استخراج آلاینده‌ها از محیط‌های متفاوت تبدیل کرده است (۱۴). تلفیق MOFها با نانوذره‌ها به‌ویژه  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، نانوذره‌های عامل‌دار یا به‌کارگیری سایر روش‌های عامل‌دارکردن آن‌ها با هدف ساخت نانوچندسازه‌ها، در سال‌های اخیر موردتوجه برخی از پژوهشگران واقع شده است (۱۵). این نانوچندسازه‌ها با حفظ ریخت و ساختار، قابلیت پخش بسیار بالایی را در محیط‌های نمونه‌های متفاوت نسبت به MOF تنها، از خود نشان می‌دهند (۱۶).

در این پژوهش، از نانوجاذب چارچوب فلز-آلی مغناطیسی‌شده با نانوذره‌های آهن اکسید عامل‌دارشده با پلی‌ایندول استفاده و کاربرد آن در استخراج و حذف نیتروفل‌ها

1. Metal organic framework (MOF)

2. Clusters

3. Material institute Lavoisier chromium tetraphthalate

4. Dimethylformamide

5. Tetraethyl orthosilicate

6. Ammonium persulfate

فروسرخ تبدیل فوریه مدل بروکر<sup>۱</sup> و با ساخت قرص KBr، به کار گرفته شد. ویژگی مغناطیسی نانوذره‌ها با دستگاه مغناطیس‌سنج لرزشی نمونه<sup>۲</sup> (VSM) مدل AGFM/VSM 117 (کاشان، ایران) بررسی شد.

#### روش سنتز نانوجاذب مغناطیسی

ابتدا ۷/۲ گرم آهن (II) کلرید به همراه ۷/۸۴ گرم آمونیم فرسولفات در ۴۰۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده حل و سپس این محلول با عبور گاز نیتروژن به مدت ۱۰ دقیقه، اکسیژن‌زدایی شد. در حین اکسیژن‌زدایی هم‌زمان دمای آن به ۸۰ درجه سلسیوس رسانده شد. پس از آن، ۲۰ میلی‌لیتر محلول آمونیم هیدروکسید ۲۵ درصد به محلول در حال هم‌خوردن (۱۰۰۰ دور بر دقیقه) افزوده شد. در طول این فرایند، دمای محلول همواره در ۸۰ درجه سلسیوس نگه داشته شد و گاز نیتروژن نیز برای جلوگیری از ورود اکسیژن به‌طور پیوسته به داخل محلول دمیده شد. پس از پایان واکنش، رسوب نانوذره‌های مغناطیسی با آهنربا از محیط واکنش جدا و چند مرتبه با آب یون‌زدوده، شسته شد. نانوذره‌های به‌دست آمده در آون خلاء در دمای ۷۰ درجه سلسیوس و به مدت ۵ ساعت خشک شدند [۱۷]. در گام بعدی برای نشان دادن لایه سیلیکا بر نانوذره‌های مغناطیسی، یک گرم از نانوذره‌های Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در محلولی شامل ۲۵۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده، ۷۵ میلی‌لیتر اتانول و ۴ میلی‌لیتر آمونیاک غلیظ (۲۸ درصد وزنی) به‌صورت تعلیق در آمد. سپس، ۳ میلی‌لیتر تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS) قطره‌قطره به آن افزوده شد [۱۸] و مخلوط به‌دست آمده به‌مدت ۱۰ ساعت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس هم‌زده شد [۱۹] و در پایان، پس از شستشو با اتانول، در دمای اتاق خشک شد.

نانوذره‌های پوشیده‌شده با پلی‌ایندول برپایه روش گزارش شده و در حضور آمونیم پرسولفات به‌عنوان اکسنده سنتز شدند [۲۰]. بدین منظور ابتدا نیم گرم Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> به ۱۵۰

تهیه شدند. نمونه‌های واقعی با صافی ۰/۲۲ میکرومتر سلولز استات صاف و در ادامه بدون رقیق‌سازی، استخراج شدند.

#### دستگاه‌ها

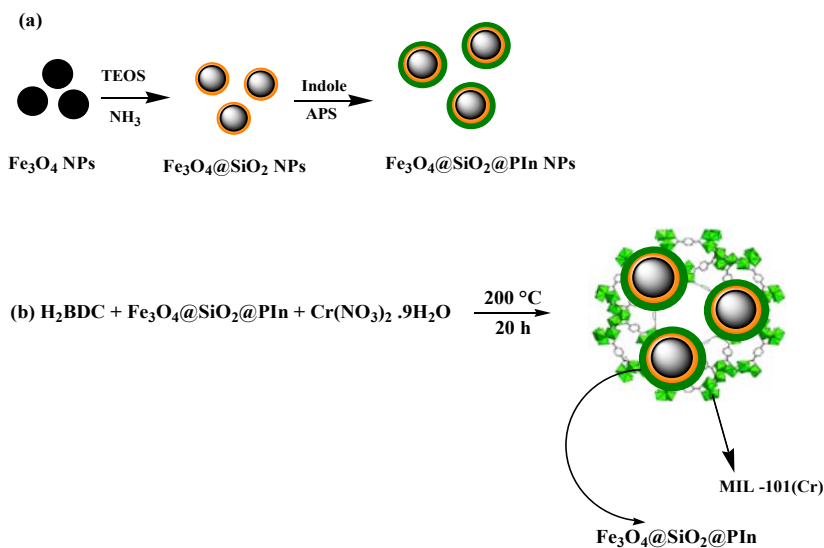
دستگاه سوانگاری مایع با کارایی بالا (HPLC) ساخت کمپانی اجیلنت<sup>۱</sup> سری ۱۲۰۰ شامل سامانه بی‌گازکننده<sup>۲</sup> و مجهز به یک پمپ چهارتایی<sup>۳</sup> و شیر تزریق دستی و حلقه ۱۰۰ میکرولیتری و آشکارساز UV به همراه ستون ODS-3 (mm) ۱۲۵×۴/۶ با قطر ذره‌های ۳ میکرومتر ساخت شرکت MZ-Analysentechnik آلمان بود. پیش‌ستون C18 نیز برای محافظت از ستون و نرم‌افزار ChemStation برای گردآوری و ارزیابی داده‌ها به کار گرفته شدند. برای تهیه فاز متحرک از مخلوط ۱ درصد استیک اسید در آب یون‌زدوده و استونیتریل به نسبت ۶۵ به ۳۵ استفاده و شویش گونه‌ها به صورت ایزوکراتیک با سرعت جریان ۰/۸ میلی‌لیتر بر دقیقه انجام شد. اندازه‌گیری نیتروفل‌ها در طول موج ۲۹۰ nm انجام شد. pH متر ساخت کمپانی متراهم<sup>۴</sup> برای اندازه‌گیری pH نمونه‌ها به کار گرفته شد. هم‌زدن محلول‌ها با همزن مغناطیسی هایدولف<sup>۵</sup> آلمان انجام شد. برای جداسازی جاذب‌ها از محلول یک آهنربا با قدرت میدان مغناطیسی ۱/۴ تسلا استفاده شد. جذب و واجذب نمونه به کمک دستگاه فراصوت سونورکس<sup>۶</sup> ساخت کشور آلمان با فرکانس ۳۵ کیلوهرتز و توان ۳۲۰ وات انجام شد. ریخت‌شناسی و بررسی ابعاد نانوجاذب‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل KYKY 3200 ساخت کشور چین و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Zeiss 900 با ولتاژ ۱۵۰ کیلوولت ساخت کشور آلمان انجام شد. برای شناسایی گروه‌های عاملی نانوجاذب، طیف‌سنج

1. Agilent	2. Degasser	3. Quaternary pump	4. Metrohm
5. Heidolph	6. Sonorex	7. Bruker	8. Vibrating sample magnetometer

سنتز و کاربرد چارچوب فلز-آلی مغناطیسی عامل دار شده با پلی ایندول...

(مخلوط ۱). سپس ۰/۷۵ گرم از نانوذره‌های عامل‌دار شده با بسیار وارد ۴۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده شد و به آن ۴ میلی‌مول کروم نیترات ۹ آب‌افزوده شد (مخلوط ۲). در مرحله بعد هر دو مخلوط به یک دم‌فشار منتقل شدند و واکنش به‌مدت ۲۰ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس ادامه یافت. در پایان، جاذب به‌دست‌آمده با آهن‌ربا جمع‌آوری شد و با ۵×۳۰ میلی‌لیتر آب و ۵ بار و هر بار با ۲۰ میلی‌لیتر اتانول شستشو داده شد [۲۱]. برای اثبات سنتز جاذب و قرارگرفتن نانوذره‌ها در ساختار آن، روش‌های XRD، FTIR، VSM، TEM و SEM به کارگرفته شد. طرحواره سنتز MOF مغناطیسی عامل‌دار شده در شکل ۱ نشان داده شده است.

میلی‌لیتر آب افزوده شد و مخلوط به‌دست آمده به مدت ۱۰ دقیقه زیر امواج فراصوت قرار گرفت. در ادامه ۳ گرم ایندول در ۷۵ میلی‌لیتر اتانول حل و به مخلوط افزوده و مخلوط نیم ساعت هم‌زده شد. در ادامه ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۴۴ مولار آمونیم پرسولفات (به‌عنوان اکسنده)، قطره‌قطره به مخلوط واکنش افزوده شد. مخلوط واکنش برای تکمیل بسپارش به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق به‌آرامی هم‌زده شد. در پایان نانوذره‌های  $Fe_3O_4@SiO_2$  پوشیده‌شده با پلی‌ایندول به‌صورت رسوب ته‌نشین شدند. رسوب ته‌نشین شده تا زمانی که محلول روی رسوب بی‌رنگ شود با آب مقطر و متانول شسته شد. در پایان رسوب باقی‌مانده در دمای اتاق خشک شد. برای سنتز چارچوب مغناطیسی عامل‌دار شده ابتدا ۴ میلی‌مول از  $H_2BDC$  در ۲۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده حل شد



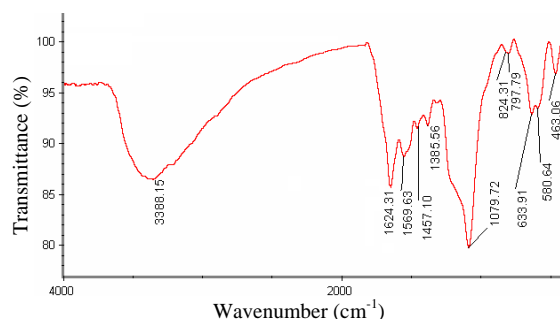
شکل ۱ طرحواره کلی سنتز نانوجاذب مغناطیسی پوشیده‌شده با پلی‌ایندول

شد. پس از آن، در ظرف بسته شد و به مدت ۳/۷ دقیقه زیر امواج فراصوت قرار گرفت. پس از تکمیل فرایند استخراج با قراردادن ظرف آزمایش برروی یک آهنربای قوی، جاذب در زمان کمتر از ۲ دقیقه از محلول نمونه جدا شد. پس از جداکردن ۷۰ میلی‌لیتر از محلول روی جاذب، دوباره مخلوط به مدت ۱۰

روش استخراج

ابتدا ۲۷/۵ میلی‌گرم از نانوجاذب درون یک ظرف شیشه‌ای ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد، سپس، ۷۵ میلی‌لیتر از محلول آبی حاوی نیتروفل‌ها به ظرف استخراج افزوده شد. pH مخلوط به‌دست‌آمده با محلول سود در مقدار ۹/۵ تنظیم

طیف FTIR نانوجاذب در شکل ۳ نشان داده شده است. در طیف نانوجاذب، نوار مشاهده شده در  $3386\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی گروه OH و آمین نسبت داده می‌شود. این نوار نشان می‌دهد که سطح نانوذره‌های مغناطیسی با گروه‌های OH و پلی‌ایندول پوشیده شده است. نوار موجود در  $580\text{ cm}^{-1}$  نیز به ارتعاش پیوند Fe-O مربوط است. نوارهای گستره  $1500\text{ cm}^{-1}$  تا  $1650\text{ cm}^{-1}$  نیز به پیوند کربن-کربن دوگانه و کربونیل پیونددهنده نسبت داده می‌شود و حضور پلی‌ایندول و MOF را در ساختار جاذب تایید می‌کند. نوارهای موجود در  $1385\text{ cm}^{-1}$  و  $1457\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به پیوندهای C-N و C=N موجود در پلی‌ایندول نسبت داده می‌شود. همچنین، نوار موجود در  $1079\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند Si-O-Si است و وجود لایه سیلیکا را در ساختار چندسازه تایید می‌کند.



شکل ۳ طیف FTIR نانوجاذب MIL-101/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@PIn

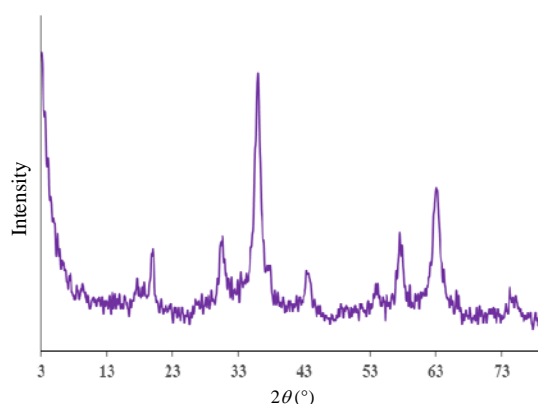
ریخت‌شناسی و بررسی اندازه نانوذره‌ها در جاذب سنتز شده با روش‌های SEM و TEM بررسی شد. تصاویر به‌دست‌آمده در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده‌اند. با توجه به تصویر SEM نانوذره‌های مغناطیسی عامل دار شده با پلی‌ایندول کروی شکل با تجمع و تشکیل ذره‌های درشت‌تر هستند که این پدیده به دلیل مساحت سطح ویژه بالا، انرژی سطح بالا و ویژگی مغناطیسی آن‌ها است. با توجه به این تصویر، میانگین اندازه نانوذره‌های عامل دار شده در مقیاس نانومتر بود. در تصویر TEM که مربوط به MIL-101/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@PIn است

ثانیه هم‌زده شد و محتوی آن یک‌بارہ وارد ظرف ۶ میلی‌لیتری ته مخروطی شد تا شویش آنالیت‌ها با حجم کمتری از حلال امکان‌پذیر باشد. در مرحله بعد، پس از جدا کردن محلول رویی، مقدار ۲۰۰ میکرو لیتر کلریدریک اسید ۰/۰۱ مولار در استونیتریل به جاذب افزوده شد و محلول به مدت ۳ دقیقه زیر امواج فراصوت قرار گرفت. در پایان، جاذب به کمک آهنربای خارجی جدا و محلول روی جاذب به داخل سرنگ HPLC کشیده شد و مقدار ۱۰۰ میکرو لیتر از آن برای تجزیه به دستگاه HPLC تزریق شد.

## نتیجه‌ها و بحث

### شناسایی نانوجاذب

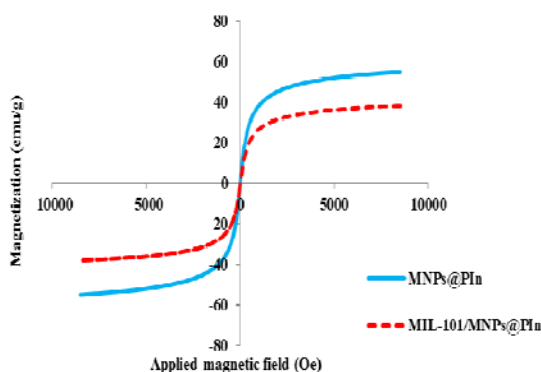
ساختار بلوری نانوجاذب مغناطیسی با روش پراش پرتو ایکس بررسی شد (شکل ۲). ساختار بلوری مغناطیسی (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) است و الگوی XRD به‌دست‌آمده به‌طور کامل با ساختار بلوری مغناطیسی (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) خالص (JCPDS No.: 19-629) همخوانی دارد. همچنین، قله‌های پراشی موجود در  $2\theta$  برابر با  $9.3^\circ$  و  $19.9^\circ$  مربوط به ساختار بلوری MIL-101 و تاییدی بر سنتز جاذب است [۲۱].



شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس نانو جاذب MIL-101/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@PIn

سنتر و کاربرد چارچوب فلز-آلی مغناطیسی عامل دار شده با پلی ایندول...

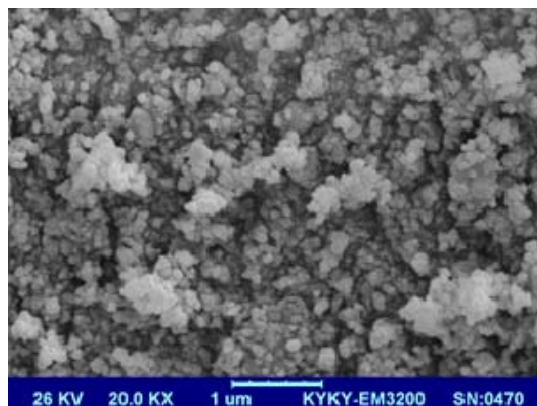
روش VSM برای بررسی ویژگی مغناطیسی نانوذره‌های مغناطیسی عامل دار شده و MIL-101/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Pin با به کارگیری میدان مغناطیسی در دمای اتاق، به کار گرفته شد. منحنی‌های VSM به دست آمده برای نانوذره‌های مغناطیسی عامل دار شده و MIL-101/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Pin در شکل ۶ نشان داده شده است. از روی منحنی‌های مغناطیسی VSM می‌توان تشخیص داد که نانوجاذب‌ها ویژگی ابرپارامغناطیس<sup>۳</sup> یا فرومغناطیسی دارند. همچنین، از روی این نمودارها می‌توان مغناطیس اشباع را به دست آورد. هرچه این عدد بزرگتر باشد، با آهنربای ضعیف‌تری می‌توان نانوذره‌های مغناطیسی را از محلول جمع کرد [۲۲].



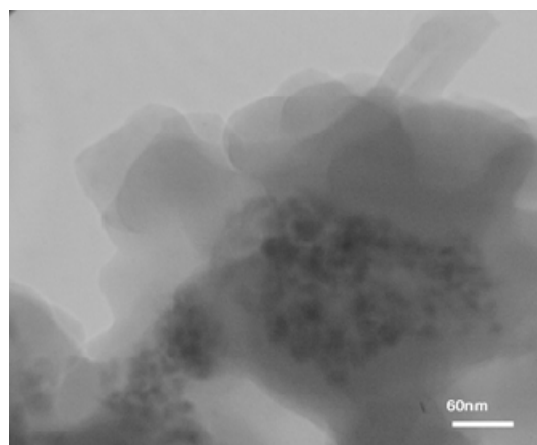
شکل ۶ منحنی‌های VSM نانومواد سنتز شده

نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که نانومواد به دست آمده ویژگی ابرپارامغناطیسی دارند، چرا که در غیاب میدان مغناطیسی (مبدأ منحنی)، مغناطیس اشباع صفر است. از روی قسمت مسطح منحنی‌ها مقدار مغناطیس اشباع برای نانوذره‌های مغناطیسی عامل دار شده و MIL-101/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Pin به ترتیب برابر با ۵۵ و ۳۸ emu g<sup>-1</sup> به دست آمد. مقدار مغناطیس اشباع بالای به دست آمده و نیز ویژگی ابرپارامغناطیسی نانومواد سنتز شده، قابلیت بالای آن‌ها را در روش‌های آماده‌سازی نمونه نشان

(شکل ۵)، بخش‌های تیره مربوط به نانوذره‌های مغناطیسی و بخش‌های روشن‌تر مربوط به MIL-101 است. در این تصویر نانوذره‌ها به خوبی در ساختار بلوری MIL-101 توزیع شده‌اند و مسئله تجمع آن‌ها تا حد زیادی برطرف شده است و در نتیجه می‌توان نتیجه گرفت که این چارچوب فلز-آلی به عنوان یک بستر<sup>۱</sup> و جداکننده<sup>۲</sup> نانوذره‌های عامل دار شده عمل می‌کند [۲۱] و بدین وسیله سطح موثر و مفید در دسترس جاذب افزایش می‌یابد [۲۲].



شکل ۴ تصویر SEM مربوط به نانوذره‌های مغناطیسی عامل دار شده



شکل ۵ تصویر TEM نانوجاذب MIL-101/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Pin

1. Support

2. Spacer

3. Superparamagnetic

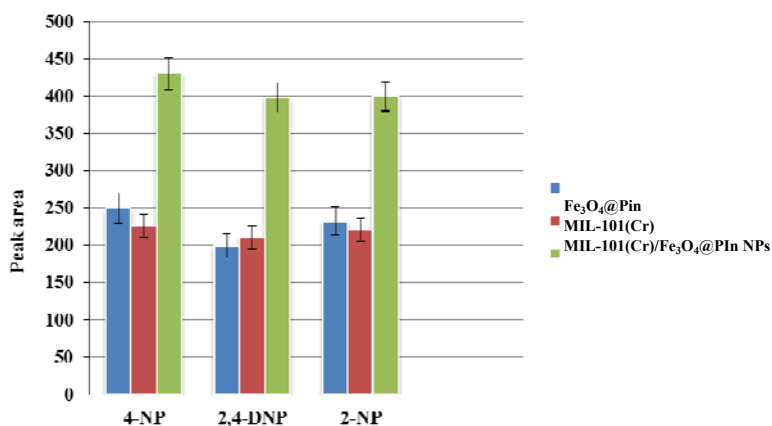
اثر نوع جاذب

نوع جاذب عامل بسیار مهم و تعیین کننده‌ای در فرایند استخراج است. در این کار، قابلیت استخراج MIL-101 و MIL-101/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@PIn برای استخراج نیتروفلها بررسی شد. برپایه شکل ۷، نانوحندسازه MIL-101/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@PIn بازده استخراج بالاتری را در مقایسه با سایر جاذبها نشان داد. دلیل این امر وجود پوشش پلی‌ایندول در نانوذره‌های مغناطیسی، وجود MIL-101 در ساختار، مساحت سطح بالاتر و قابلیت پخش (Dispersibility) بالاتر این جاذب است. این بازده استخراج بالاتر به علت افزایش برهم‌کنش‌های متفاوت مانند تشکیل پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش π-π و برهم‌کنش‌های آب‌گریز با آنالیت‌های موردنظر است. افزون‌براین، کروم به‌عنوان فلز مرکزی در MIL-101 قابلیت کئوردینه‌شدن با گروه‌های نیترو و فنلی آنالیت‌ها را داشته و بنابراین، بازده استخراج چندسازه MIL-101/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@PIn بیش از سایر جاذبهاست [۲۲].

می‌دهد زیرا با قراردادن آهن‌ریا در خارج ظرف استخراج، به‌آسانی می‌توان جاذب را در زمان کوتاهی جمع‌آوری کرد. همچنین، مقدار مغناطیس اشباع بالای به‌دست آمده نشان‌دهنده ساختار بلوری نانوموادستیزی است.

بهینه‌سازی عامل‌های موثر بر استخراج

اثر عامل‌های متفاوت بر کارایی استخراج مانند نوع جاذب، pH، محلول آبی، مقدار جاذب، حجم نمونه، زمان جذب، نوع و حجم حلال شویش و غلظت نمک در محلول نمونه بررسی شدند. از بین این ۸ عامل ابتدا اثر نوع جاذب، حجم نمونه، نوع حلال شویش و اثر غلظت نمک در محلول نمونه به روش یک متغیر در یک زمان (One variable at a time (OVAT)) بررسی شد. سپس، اثر چهار عامل باقی‌مانده با روش بهینه‌سازی چندمتغیری (Multivariate optimization) برپایه سطح پاسخ (Response surface methodology (RSM)) بررسی و بهینه شد.



شکل ۷. بررسی اثر نوع جاذب بر کارایی استخراج

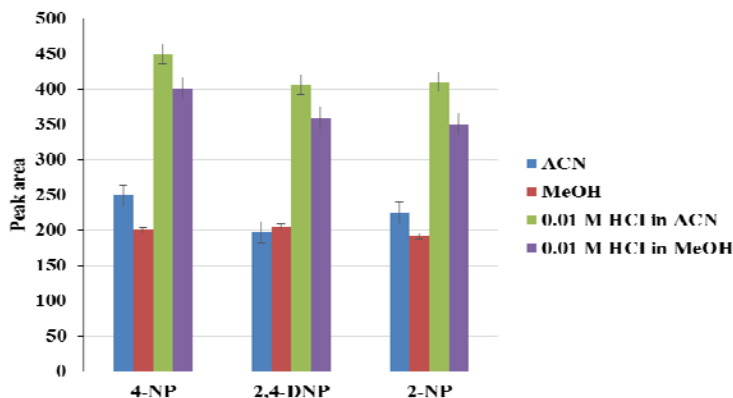


سنتز و کاربرد چارچوب فلز-آلی مغناطیسی عامل دار شده با پلی ایندول...

#### اثر نوع حلال شویش

حلال‌های آزمایش شده، استونیتریل حاوی ۰/۰۱ M HCl در مقایسه با حلال‌های دیگر برای شویش آنالیت‌ها از سطح جاذب، کارایی بهتری را نشان داد (شکل ۸). دلیل این امر حلالیت مناسب آنالیت‌های موردنظر در حلال شویش ذکر شده است [۲۲].

انتخاب حلال شویش مناسب پس از مرحله جذب، مرحله‌ای بسیار مهم پیش از تزریق آنالیت‌ها به دستگاه است. بدین منظور اثر حلال‌های متفاوت مانند متانول، استونیتریل، متانول و استونیتریل حاوی ۰/۰۱ M HCl بررسی شد. از بین

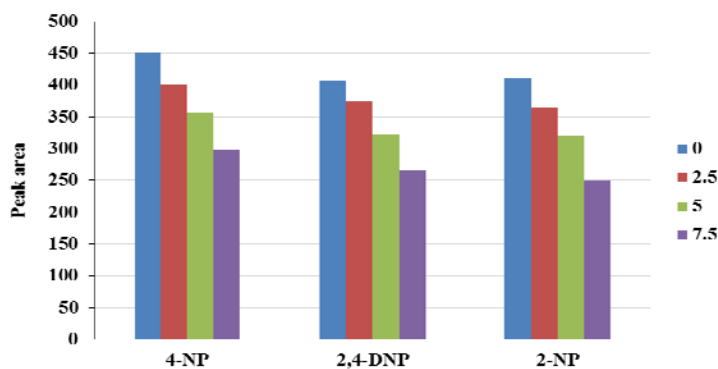


شکل ۸ اثر نوع حلال شویش بر کارایی استخراج

نشان داد (شکل ۹) که استخراج آنالیت‌های موردنظر با افزایش غلظت نمک کاهش می‌یابد. افزودن نمک به نمونه آبی موجب افزایش حلالیت فنل‌ها در نمونه و کاهش مقدار استخراج می‌شود.

#### اثر غلظت نمک افزوده شده به محلول نمونه

نمک می‌تواند بر مقدار استخراج گونه‌ها موثر باشد [۲۲]. از این رو، اثر نمک با افزودن نمک NaCl به محلول آنالیت‌ها در گستره ۰ تا ۷/۵ درصد وزنی بررسی شد. نتیجه‌های به دست آمده

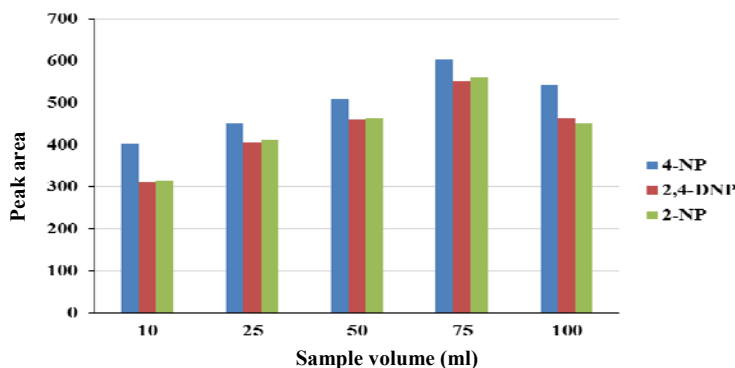


شکل ۹ اثر افزایش نمک بر کارایی استخراج آنالیت‌ها

۱۰) که استخراج آنالیت‌های موردنظر با افزایش حجم نمونه تا ۷۵ میلی‌لیتر افزایش می‌یابد. بنابراین، این حجم به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

اثر حجم نمونه

حجم نمونه اثر بسیار مهمی در عامل تغلیظ و استخراج گونه‌ها دارد. در این رابطه اثر حجم نمونه در گستره ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌لیتر بررسی شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده نشان داد (شکل



شکل ۱۰ اثر حجم نمونه بر کارایی استخراج آنالیت‌ها

برای بهبود دقت مدل) به‌ترتیب برابر با ۴ و ۶ انتخاب شدند. بنابراین، ۳۰ آزمایش طراحی و در ادامه انجام شد.

$$N = 2^f + 2f + C_0 \quad (1) \text{ معادله}$$

قابل ذکر است که این آزمایش‌ها در سطح اطمینان ۹۵ درصد انجام شد. گستره مربوط به هر عامل در جدول ۱ ارائه شده است.

بهینه‌سازی عامل‌های موثر با روش طراحی آزمایش

روش طراحی چندمتغیره برای بهینه‌سازی چهار عامل باقی‌مانده موثر در استخراج به‌کارگرفته شد تا برهم‌کنش بین عامل‌های موثر را بررسی کند و مقدار درستی برای هر یک از عامل‌ها ارائه دهد، زیرا روش یک متغیر در زمان توانایی بررسی برهم‌کنش بین عامل‌ها را ندارد. روش طراحی آزمایش موجب صرفه‌جویی در وقت و هزینه آزمایش‌ها نیز می‌شود. برای انجام طراحی آزمایش به‌منظور بهینه‌سازی، نرم افزار-Design Expert 7.0.0 و روش CCD<sup>۱</sup> همراه با تابع انتخاب شرایط مطلوب (DF) برای بررسی اثر چهار عامل pH نمونه، زمان جذب، مقدار جاذب و حجم حلال شویس بر فرایند استخراج، به‌کارگرفته شد. نوع عامل‌ها و سطوح آن‌ها برپایه آزمایش‌های اولیه انتخاب شد. با توجه به معادله ۱ تعداد آزمایش‌ها (N) در روش CCD، مقدار f (تعداد عامل‌ها) و C<sub>0</sub> (تکرار در نقطه مرکزی

جدول ۱ سطوح بالا و پایین مربوط به عامل‌های بررسی‌شده

نقاط ستاره‌ای (α=2)		سطح			عامل
-α	+α	پایین	مرکز	بالا	
۵٫۰	۱۱٫۵	۶٫۵	۸٫۰	۹٫۵	pH محلول نمونه (A)
۱٫۰	۵٫۰	۲٫۰	۳٫۰	۴٫۰	زمان فراصوت (دقیقه) (B)
۱۰٫۰	۵۰٫۰	۲۰٫۰	۳۰٫۰	۴۰٫۰	مقدار جاذب (میلی‌گرم) (C)
۱۲۵	۲۲۵	۱۵۰	۱۷۵	۲۰۰	حجم حلال شویس (میکرولیتر) (D)

1. Central composite design

سنتر و کاربرد چارچوب فلز-آلی مغناطیسی عامل دار شده با پلی ایندول...

در واقع هدف از روش پیشنهادی بهینه‌سازی هم‌زمان عامل‌های موثر بر استخراج آنالیت‌های مدل است. در پژوهش حاضر، ابتدا پاسخ هر یک از آنالیت‌ها نرمال شد. بدین منظور برای هر آنالیت، همه پاسخ‌ها بر بزرگ‌ترین پاسخ به‌دست‌آمده تقسیم شدند که مقادیری بین ۰ تا ۱ به‌دست آمد. بدین ترتیب برای هر آزمایش یک عدد (میانگین هندسی) به‌دست‌آمد [۲۲]. در پایان میانگین‌های هندسی به‌عنوان مقادیر ورودی برای به‌دست‌آوردن شرایط بهینه و بررسی اثرهای بین عامل‌ها استفاده شدند. با توجه به مقدار  $p$  مدل درجه دو ( $p < 0.05$ )، مدل پیشنهادی برای نتیجه‌ها است. هر چه مقدار  $F$  بزرگتر و یا  $p$  کوچک‌تر باشد، احتمال به‌دست‌آوردن نتیجه‌ها برپایه تصادف و نوفه منطقی هستند.

کمتر می‌شود. این مقدار برای مدل پیشنهادی ۲۶/۶۷ به‌دست آمد که به‌طور چشمگیری بیشتر از سایر مدل‌هاست. نتیجه‌های ANOVA در جدول ۲ مشاهده می‌شود. مقدار  $F$  مدل برابر با ۱۴/۸۱ به‌دست آمد که نشان می‌دهد مدل پیشنهادی معنی‌دار است و تنها ۰/۰۱ درصد احتمال ( $p$ -value) وجود دارد که این مقدار  $F$  ناشی از نوفه باشد. در جدول ANOVA مقادیر  $p$  کمتر از ۰/۰۵ بیانگر عبارتهای مهم مدل هستند. بنابراین، با توجه به اعداد به‌دست‌آمده مشخص است که هر چهار عامل تاثیر مهمی روی مدل و در نتیجه استخراج دارند. همچنین، مقدار عدم برازش (LOF) که نشان‌دهنده تصادفی‌بودن مدل به‌علت نوفه است، معنی‌دار نیست؛ یعنی مدل اثبات‌شده و نتیجه‌های به‌دست‌آمده مدل منطقی هستند.

جدول ۲ نتیجه‌های تجزیه‌ورداپی برای هر عامل

منبع	جمع مربع‌ها	درجه آزادی	میانگین مربع‌ها	مقدار F	مقدار p
مدل	۰/۳۵	۱۴	۰/۰۲۵	۱۴/۸۱	۰/۰۰۱ <
A (pH محلول نمونه)	۰/۰۵۷	۱	۰/۰۵۷	۳۳/۴۲	۰/۰۰۱ <
B (زمان فراصوت (دقیقه))	$۹,۶۰۴ \times 10^{-3}$	۱	$۹,۶۰۴ \times 10^{-3}$	$۵,۶۲ \times 10^{-3}$	۰/۰۳۱۶
C (مقدار جاذب (میلی‌گرم))	۰/۰۱۶	۱	۰/۰۱۶	۹/۴۴	۰/۰۰۷۷
D (حجم حلال شویش (میکرولیتر))	۰/۰۸۸	۱	۰/۰۸۸	۵۱/۷۶	۰/۰۰۰۱ <
AB	$۲,۷۰۲ \times 10^{-7}$	۱	$۲,۷۰۲ \times 10^{-7}$	$۱,۵۸ \times 10^{-4}$	۰/۹۹۱
AC	$۳,۵۵۷ \times 10^{-4}$	۱	$۳,۵۵۷ \times 10^{-4}$	۰/۲۱	۰/۶۵۴۷
AD	$۶,۰۹۵ \times 10^{-6}$	۱	$۶,۰۹۵ \times 10^{-6}$	$۳,۵۶۷ \times 10^{-3}$	۰/۹۵۳۲
BC	$۱,۷۱۲ \times 10^{-4}$	۱	$۱,۷۱۲ \times 10^{-4}$	$۳,۵۶۷ \times 10^{-3}$	۰/۹۵۳۲
BD	$۵,۷۶۴ \times 10^{-5}$	۱	$۵,۷۶۴ \times 10^{-5}$	۰/۳۴	۰/۸۵۶۷
CD	$۳/۴۰۹ \times 10^{-6}$	۱	$۳/۴۰۹ \times 10^{-6}$	$۱,۹۹۵ \times 10^{-3}$	۰/۹۶۵۰
A <sup>2</sup>	$۴,۲۸۳ \times 10^{-3}$	۱	$۴,۲۸۳ \times 10^{-3}$	۲,۵۱	۰/۱۳۴۲
B <sup>2</sup>	۰/۰۳۱	۱	۰/۰۳۱	۱۸/۱۹	۰/۰۰۰۷
C <sup>2</sup>	۰/۱۷	۱	۰/۱۷	۹۷/۹۸	۰/۰۰۰۱ <
D <sup>2</sup>	$۹,۳۸۰ \times 10^{-3}$	۱	$۹,۳۸۰ \times 10^{-3}$	۵/۴۹	
باقی‌مانده	۰/۰۲۶	۱۵	$۱,۷۰۹ \times 10^{-3}$		
نیود برازش	۰/۰۲۰	۱۰	$۲,۰۴۷ \times 10^{-3}$	۱/۹۸	۰/۲۳۳۱
خطای خالص	$۵,۱۶۳ \times 10^{-3}$	۵	$۱,۰۳۳ \times 10^{-3}$		
مجموع	۰/۳۸	۲۹			

جدول ۳ مقادیرهای بهینه پیشنهادی

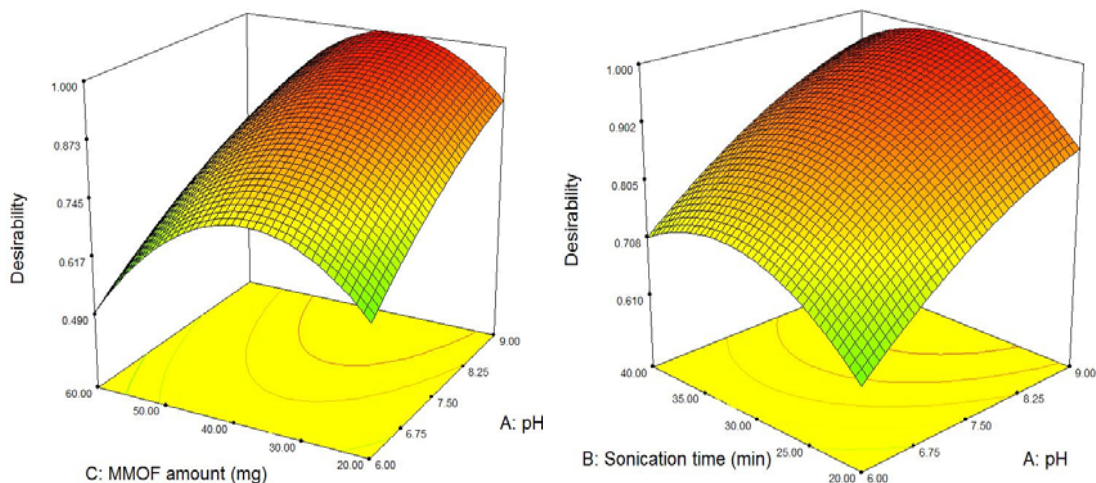
pH	زمان جذب (دقیقه)	مقدار جاذب (میلی گرم)	حجم شوینده (میکرولیتر)	حجم نمونه (میلی لیتر)	مقدار نمک	میانگین هندسی	مطلوبیت
۹٫۵	۳۷	۲۷٫۵	۲۰۰	۷۵	۰	۰٫۸۸۶	۱٫۰۰۰

می‌کند. در pH برابر با ۹٫۵، همه آنالیت‌ها بار منفی دارند و افزون بر برهم‌کنش‌های متفاوت مانند تشکیل پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش  $\pi-\pi$ ، برهم‌کنش‌های آب‌گریز و کوئوردینه‌شدن، قابلیت برهم‌کنش تبدیلی آنیونی با پلی‌ايندول را دارند. در نتیجه، این pH به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد [۲۳].

یافتن کمترین حجم لازم از حلال شویش برای رسیدن به عامل‌های تغلیظ بالا، بسیار مهم است. با توجه به نتیجه‌های به‌دست‌آمده، مقدار بهینه حجم شوینده ۲۰۰ میکرولیتر است. در حجم‌های کمتر از مقدار بهینه شوینده، با شویش ناکافی آنالیت‌ها از سطح جاذب روبه‌رو هستیم و در حجم‌های بیشتر از ۲۰۰ میکرولیتر، کاهش نشانک به‌علت رقیق‌شدن رخ می‌دهد. برپایه شکل‌های به‌دست‌آمده و نتیجه‌های عددی، نقاط بهینه پیشنهادی با توجه به بیشترین مقدار D، با نرم‌افزار در جدول ۳ ارائه شده است.

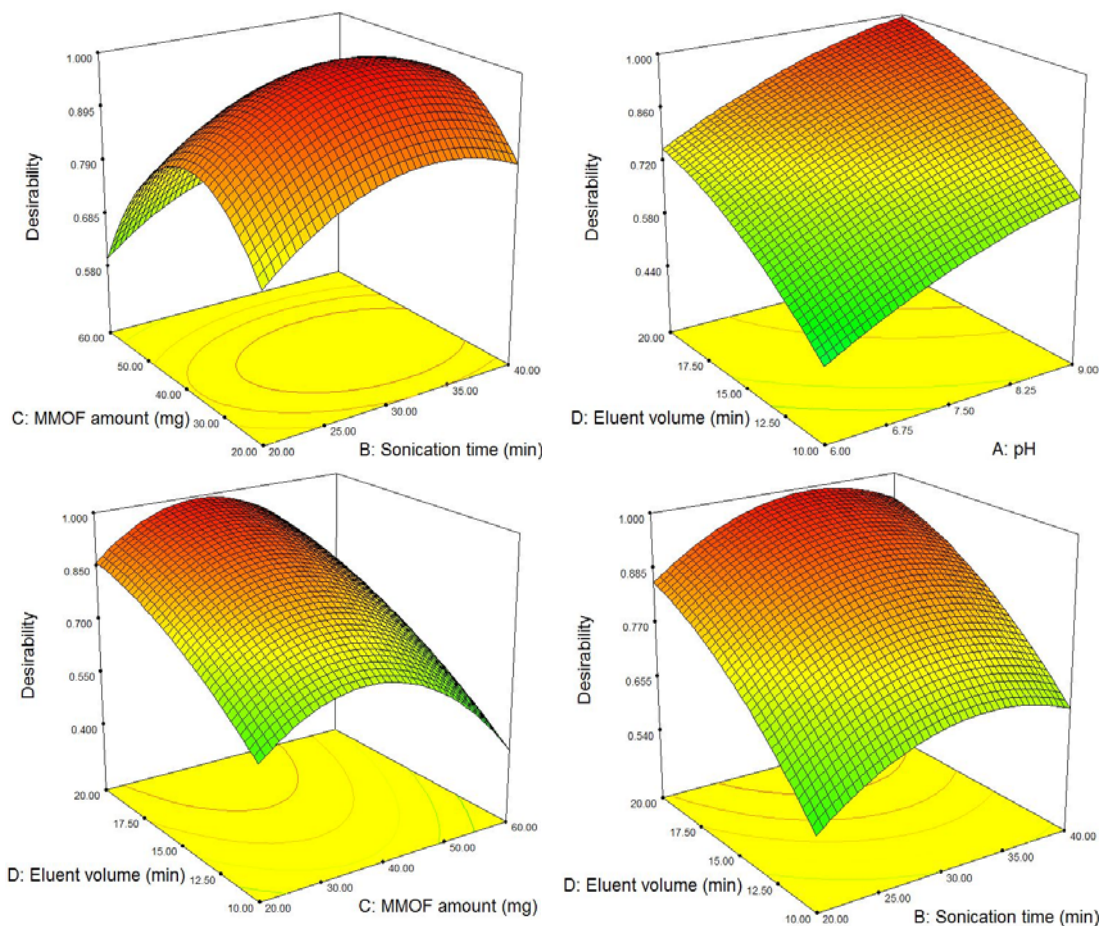
مقادیر  $R^2$  و  $R_{adj}^2$  تعدیل‌شده ( $R^2$ -Adjusted) برای مدل پیشنهادی به‌ترتیب برابر ۰٫۹۳۲۵ و ۰٫۸۶۹۵ به‌دست آمدند. مقادیر  $R^2$  بیشتر از ۰٫۸ نشان می‌دهد که مدل چند جمله‌ای درجه دو برای توصیف نتیجه‌های تجربی کافی است. نمودارهای سه بعدی (سطح پاسخ) به‌دست آمده از نرم‌افزار در شکل ۱۱ مشاهده می‌شوند که در آن‌ها مقدار مطلوب زیاد (High desirability) با رنگ تیره و مقدار مطلوب کم (Low desirability) با رنگ روشن نشان داده شده‌اند. این شکل سطح پاسخ تابع D را نشان می‌دهد که می‌توان نقطه بهینه به‌دست‌آمده با نرم‌افزار را در آن به‌راحتی پیدا کرد.

تعیین pH بهینه از دو جنبه حائز اهمیت است، اول این که pH نمونه تعیین‌کننده فرم غالب آنالیت‌ها است و از طرف دیگر بار سطحی جاذب را تحت تاثیر قرار می‌دهد که این موضوع خود نقش بسیار مهمی در استخراج نیتروفل‌ها ایفاء



شکل ۱۱ نمودارهای سه بعدی و سطح پاسخ‌های به‌دست‌آمده با طراحی CCD

سنتز و کاربرد چارچوب فلز-آلی مغناطیسی عامل دار شده با پلی ایندول...



ادامه شکل ۱۱ نمودارهای سه بعدی و سطح پاسخهای به دست آمده با طراحی CCD

جدول ۴ ارقام شایستگی روش حاضر در شرایط بهینه

انحراف استاندارد نسبی *** (%)	بازیابی استخراج** (%)	عامل تغلیظ* R <sup>2</sup>	گستره پویای خطی	حد شناسایی (میکروگرم بر لیتر)	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)	آنالیت
۱۰٫۵	۵۲٫۰	۱۹۵	۰٫۵-۳۰۰	۰٫۵	۰٫۲	2-NP
۱۱٫۱	۶۲٫۴	۲۳۴	۰٫۵-۳۰۰	۰٫۵	۰٫۱۵	4-NP
۹٫۴	۶٫۴	۱۸۶	۰٫۷-۳۰۰	۰٫۷	۰٫۲۵	2,4-DNP

\* عامل تغلیظ برای هر آنالیت به عنوان نسبت شیب منحنی‌های واسنجی با و بدون پیش‌تغلیظ محاسبه شد.

\*\* بازیابی استخراج

\*\*\* انحراف استاندارد نسبی (n = 3) برای محلول با غلظت ۲۰ میکروگرم به دست آمده است.

درصد انحراف استاندارد نسبی<sup>۵</sup> (RSD%) نیز برای تعیین مقدار تکرارپذیری یا دقت روش بررسی شد. به همین منظور، استخراج محلولی با غلظت ۲۰ میکروگرم بر لیتر، سه بار تکرار شد و مقدار انحراف استاندارد نسبی در یک روز کاری و در چند روز کاری<sup>۶</sup> (طی سه روز متوالی) با به کارگیری میانگین اندازه‌گیری‌ها محاسبه شد. نتیجه‌های این بررسی‌ها در جدول ۴ آورده شده است.

#### تجزیه نمونه‌های واقعی

به منظور بررسی کارایی روش استخراجی ذکر شده، استخراج آنالیت‌ها از دو نمونه آب باران و رودخانه با شرایط بهینه انجام شد. این نمونه‌ها در ظروف شیشه‌ای در بسته جمع‌آوری و تا زمان اندازه‌گیری در یخچال نگهداری شدند. لازم به ذکر است که نمونه‌ها پیش از استخراج با صافی سلولز استات صاف و سپس بدون انجام رقیق‌سازی، استخراج شدند. نتیجه‌های به دست آمده از اندازه‌گیری ترکیب‌های موردنظر در نمونه‌های واقعی مذکور در جدول ۵ آورده شده‌اند. نمونه آب باران آلوده به هر سه ترکیب بود. به منظور ارزیابی درستی روش، درصد بازیابی نسبی برپایه معادله ۴ محاسبه شد. درصد بازیابی‌های نسبی به دست آمده بین ۹۰ تا ۱۰۳ بود که نشان‌دهنده کاربردپذیری مناسب این روش برای اندازه‌گیری هم‌زمان آنالیت‌های موردنظر است. همچنین، انحراف استانداردهای به دست آمده کمتر از ۹٫۲ درصد بود که نشان‌دهنده دقت مناسب روش در تجزیه نمونه‌های واقعی است.

#### تعیین ارقام شایستگی<sup>۱</sup> روش

برای معتبرسازی<sup>۲</sup> روش استخراج، عامل‌های تجزیه‌ای آن شامل حد تشخیص، انحراف استاندارد نسبی، ضریب تعیین منحنی واسنجی، گستره دینامیکی، عامل تغلیظ<sup>۳</sup> (EF) و درصد بازیابی<sup>۴</sup> بررسی شدند که نتیجه‌های آن در جدول ۴ آمده است. عامل تغلیظ هر گونه از تقسیم شیب منحنی واسنجی آن پس از استخراج به شیب منحنی واسنجی همان‌گونه پیش از استخراج به دست آمد. برپایه مقادیر به دست آمده روش موردنظر دارای عامل‌های تغلیظ مناسب است. عامل تغلیظ، درصد بازیابی و درصد بازیابی نسبی با معادله‌های ۲، ۳ و ۴ محاسبه شدند [۲۳].

$$EF = \frac{Slope_2}{Slope_1} \quad (2)$$

$$ER\% = \frac{C_a \times V_a}{C_i \times V_i} \times 100 = EF \times \frac{V_a}{V_i} \times 100 \quad (3)$$

$$RR\% = \frac{C_{found} - C_{real}}{C_{added}} \times 100 \quad (4)$$

در این معادله‌ها  $Slope_2$  و  $Slope_1$  به ترتیب شیب منحنی واسنجی پیش (منحنی واسنجی به دست آمده از تزریق مستقیم) و پس از استخراج و همچنین،  $V_i$  و  $V_a$  به ترتیب حجم حلال شویش و حجم محلول اولیه نمونه هستند.  $C_{found}$ ،  $C_{real}$  و  $C_{added}$  به ترتیب غلظت آنالیت پس از افزودن مقدار مشخصی از محلول استاندارد به نمونه حقیقی، غلظت آنالیت در نمونه واقعی و غلظت مقدار مشخص محلول استاندارد افزوده شده به نمونه واقعی است. حدود تشخیص روش با استخراج و اندازه‌گیری محلول‌های با غلظت‌های کمتر از یک میکروگرم بر لیتر از آنالیت‌های موردنظر، برپایه نشانک به نوبه برابر با ۳ ارزیابی و محاسبه شدند [۱۲].

1. Figures of merit	2. Validation	3. Enhancement factor	4. Recovery percentage
5. Relative standard deviation	6. Between- day		

سنتر و کاربرد چارچوب فلز-آلی مغناطیسی عامل دار شده با پلی ایندول...

جدول ۵ اندازه‌گیری نیتروفل‌ها در نمونه‌های واقعی

انحراف استاندارد نسبی (%) (n=3)	بازیابی نسبی (%)	غلظت (میکروگرم در لیتر)		آنالیت	نمونه
		افزوده	به‌دست‌آمده		
۶٫۹	-	۵٫۱	-	4-NP	آب باران
۶٫۸	۹۴	۱۴٫۵	۱۰٫۰		
۸٫۲	-	۳٫۹	-	2,4-DNP	
۷٫۰	۱۰۳	۱۴٫۲	۱۰٫۰		
۹٫۱	-	۴٫۲	-	2-NP	
۷٫۵	۹۰	۱۳٫۲	۱۰٫۰		
-	-	n.d*	-	4-NP	آب رودخانه
۶٫۴	۹۷	۹٫۷	۱۰٫۰		
-	-	n.d	-	2,4-DNP	
۷٫۷	۱۰۲	۱۰٫۲	۱۰٫۰		
-	-	n.d	-	2-NP	
۵٫۲	۹۰	۹٫۰	۱۰٫۰		

\* تشخیص داده نشد.

### نتیجه‌گیری

و درستی خوب و گستره خطی وسیع در گستره غلظتی موردبررسی داشتند. این روش در مقایسه با کارهای پیشین برای استخراج و اندازه‌گیری آنالیت‌های موردنظر مزیت‌هایی مانند دقت و حساسیت بالا، مصرف کم حلال آلی و جاذب، زمان بسیار کوتاه استخراج، ظرفیت استخراج بالا و بازده استخراج قابل‌قبول را داشت. درصد بازیابی‌های نسبی به‌دست‌آمده برای نمونه‌های واقعی نشان‌دهنده کاربردپذیری مناسب این روش برای اندازه‌گیری هم‌زمان آنالیت‌های موردنظر و انحراف استانداردهای به‌دست‌آمده نشان‌دهنده دقت مناسب روش در تجزیه نمونه‌های واقعی بود.

در این پژوهش برای نخستین بار، روشی ساده و سریع برای استخراج نیتروفل‌ها با استفاده از چارچوب فلز-آلی عامل دار شده با پلی‌ایندول به‌طور موفقیت‌آمیزی ارائه و به‌کار گرفته شد. آنالیت‌های تغلیظ‌شده با دستگاه سوانگاری مایع با کارایی بالا با آشکارساز UV تعیین مقدار شدند. روش پیشنهادی به‌دلیل ویژگی مغناطیسی جاذب بسیار سریع و آسان بود. همچنین، نانوجاذب سنتز شده به مراحل زمان‌بر و سخت برای عامل‌دار کردن نیاز نداشت. عامل‌های مؤثر بر فرایند جداسازی و استخراج با به‌کارگیری روش طراحی آزمایش مختلط مرکزی و تابع انتخاب شرایط مطلوب بهینه شدند. روش پیشنهادی، دقت

- [1] Fritz JS. Analytical solid-phase extraction. New York: John Wiley & Sons; 1999.
- [2] Lee HB, Peart TE. Supercritical carbon dioxide extraction of resin and fatty acids from sediments at pulp mill sites. *Journal of Chromatography A*. 1992;594(1-2):309-15. doi: [org/10.1016/0021-9673\(92\)80344-T](https://doi.org/10.1016/0021-9673(92)80344-T)
- [3] Thurman EM, Mills MS. Solid-phase extraction: Principles and practice. New York: Wiley; 1998.
- [4] Lambropoulou DA, Albanis TA. Liquid-phase micro-extraction techniques in pesticide residue analysis. *J Biochem Biophys Methods*. 2007;70(2):195-228. doi: [org/10.1016/j.jbbm.2006.10.004](https://doi.org/10.1016/j.jbbm.2006.10.004)
- [5] Dimou AD, Sakkas VA, Albanis TA. Photodegradation of trifluralin in natural waters and soils: degradation kinetics and influence of organic matter. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2004;84(1-3):173-82. doi: [org/10.1080/0306731031000149660](https://doi.org/10.1080/0306731031000149660)
- [6] Tong C, Guo Y, Liu W. Simultaneous determination of five nitroaniline and dinitroaniline isomers in wastewaters by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection. *Chemosphere*. 2010;81(3):430-5. doi: [org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.066](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.066)
- [7] Mohseni SF, Manoochchri M, Taromi FA. A novel poly(2-mercaptobenzothiazole) coated magnetic nanoadsorbent derived from ZIF-8 for preconcentration/determination of palladium and silver. *RSC advances*. 2022;12(55):35849-59.
- [8] Rezabeyk S, Manoochchri M. Selective extraction and determination of beryllium in real samples using amino-5,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone functionalized magnetic MIL-53 as a novel nanoadsorbent. *RSC Advances*. 2020;10(60):36897-905. doi: [org/10.1039/D0RA05408A](https://doi.org/10.1039/D0RA05408A)
- [9] Asgharinezhad AA, Esmaeilpour M, Siavoshani AY. Extraction and preconcentration of Ni (ii), Pb (ii), and Cd (ii) ions using a nanocomposite of the type Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@polypyrrole-polyaniline. *RSC Advances*. 2022;12(30):19108-14. doi: [org/10.1039/d2ra03077b](https://doi.org/10.1039/d2ra03077b)
- [10] Tarighat MA, Rezaei A, Abdi G. Efficient catalytic extraction of metal ions in some Persian Gulf algae samples using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-(3-chloropropyl)trimethoxysilane-l-cysteine nanocomposite and clustering of water samples according to alga metal pollution. *Applied Nanoscience*. 2023;14(1):89-107. doi: [org/10.1007/s13204-023-02949-5](https://doi.org/10.1007/s13204-023-02949-5)
- [11] Heydari N, Ghorbani-Kalhor E, Asgharinezhad AA, Bahram M, Vardini MT. Determination of phthalate esters in real matrixes after extraction with a novel magnetic nano-material derived from a metal-organic framework. *Microchemical Journal*. 2023;191:108704. doi: [org/10.1016/j.microc.2023.108704](https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.108704)
- [12] Asgharinezhad AA, Ebrahimzadeh H. A novel polymer coated magnetic porous carbon nanocomposite derived from a metal-organic framework for multi-target environmental pollutants preconcentration. *Journal of Chromatography A*. 2020;1634:461664. doi: [org/10.1016/j.chroma.2020.461664](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461664)
- [13] Asgharinezhad AA, Ebrahimzadeh H. Magnetic porous carbon nanocomposite derived from cobalt based-metal-organic framework for extraction and determination of homo and hetero-polycyclic aromatic hydrocarbons. *Talanta*. 2021;233:122526. doi: [org/10.1016/j.talanta.2021.122526](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122526)
- [14] Jalilian N, Ebrahimzadeh H, Asgharinezhad AA. A nanosized magnetic metal-organic framework of type MIL-53 (Fe) as an efficient sorbent for coextraction of phenols and anilines prior to their quantitation by HPLC. *Microchimica Acta*. 2019;186:1-8. doi: [org/10.1007/s00604-019-3698-9](https://doi.org/10.1007/s00604-019-3698-9)
- [15] Jalilian N, Ebrahimzadeh H, Asgharinezhad AA. Preparation of magnetite/multiwalled



- carbon nanotubes/metal-organic framework composite for dispersive magnetic micro solid phase extraction of parabens and phthalate esters from water samples and various types of cream for their determination with liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*. 2019;1608:460426. doi: [org/10.1016/j.chroma.2019.460426](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460426)
- [16] Heydari N, Ghorbani-Kalhor E, Asgharinezhad A, Bahram M, Vardini MT. Application of magnetic porous carbon nanosorbent derived from the pyrolysis of magnetic r-MIL-88 for the extraction and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples. *Iranian Chemical Engineering Journal*. 2024;23(132):132-148. [In Persian] doi: [10.22034/IJCHE.2023.378709.1270](https://doi.org/10.22034/IJCHE.2023.378709.1270)
- [17] Asgharinezhad AA, Mollazadeh N, Ebrahimzadeh H, Mirbabaei F, Shekari N. Magnetic nanoparticles based dispersive micro-solid-phase extraction as a novel technique for coextraction of acidic and basic drugs from biological fluids and waste water. *Journal of Chromatography A*. 2014;1338:1-8. doi: [org/10.1016/j.chroma.2014.02.027](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.02.027)
- [18] Sadeghi S, Aboobakri E. Magnetic nanoparticles with an imprinted polymer coating for the selective extraction of uranyl ions. *Microchimica Acta*. 2012;178:89-97. doi: [org/10.1007/s00604-012-0800-y](https://doi.org/10.1007/s00604-012-0800-y)
- [19] Abolhasani J, Khanmiri RH, Ghorbani-Kalhor E, Hassanpour A, Asgharinezhad AA, Shekari N, Fathi A. An Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@polypyrrole magnetic nanocomposite for the extraction and preconcentration of Cd (ii) and Ni (ii). *Analytical Methods*. 2015;7(1):313-20. doi: [org/10.1039/C4AY01991A](https://doi.org/10.1039/C4AY01991A)
- [20] Saleh M, Chandra V, Kemp KC, Kim KS. Synthesis of N-doped microporous carbon via chemical activation of polyindole-modified graphene oxide sheets for selective carbon dioxide adsorption. *Nanotechnology*. 2013;24(25):255702. doi: [10.1088/0957-4484/24/25/255702](https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/25/255702)
- [21] Mousavi SH, Manoochehri M, Taromi FA. Fabrication of a novel magnetic metal-organic framework functionalized with 2-aminothiophenol for preconcentration of trace silver amounts in water and wastewater. *RSC Advances*. 2021;11(23):13867-75. doi: [org/10.1039/D1RA00420D](https://doi.org/10.1039/D1RA00420D)
- [22] Mehraban M, Manoochehri M. Determination of chlorophenols in water by liquid chromatography method after magnetic solid phase extraction based on SiO<sub>2</sub>/MIL-101@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoadsorbent. *Separation Science Plus*. 2020;3(5):150-7. doi: [org/10.1002/sscp.201900076](https://doi.org/10.1002/sscp.201900076)
- [23] Asgharinezhad AA, Karami S, Ebrahimzadeh H, Shekari N, Jalilian N. Polypyrrole/magnetic nanoparticles composite as an efficient sorbent for dispersive micro-solid-phase extraction of antidepressant drugs from biological fluids. *International Journal of Pharmaceutics*. 2015;494(1):102-12. doi: [org/10.1016/j.ijpharm.2015.08.001](https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2015.08.001)

## Synthesis and application of metal-organic framework functionalized with poly(indole) to extract and measure phenolic compounds in environmental samples

M. Manoochehri<sup>1,\*</sup>, S.A. Noori<sup>2</sup>

1. Associate Professor of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

2. PhD Student of Applied Chemistry, Department of Chemistry, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

**Abstract:** In this research, a new nanoabsorbent was synthesized based on a metal-organic magnetic framework coated with polyindole. This nanoabsorbent was then used for the extraction, pre-concentration, and determination of small amounts of nitrophenols in water samples. First, the synthesized adsorbent was identified using various methods including x-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Vibrating sample magnetometry (VSM), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). The SEM and TEM images confirmed the nanostructure of the adsorbent, while the XRD pattern checked and confirmed its phase structure. Additionally, the VSM results showed that the synthesized nanoabsorbent has superparamagnetic properties. Finally, all of these methods confirmed the successful synthesis of the nanoabsorbent. The central composite design (CCD) method was employed to identify and optimize the parameters that affect pre-concentration. After adsorption and washing, nitrophenols were measured using a high-performance liquid chromatography device equipped with an ultraviolet detector. The optimal extraction conditions were as follows: pH of the sample solution, 9.5; absorption time, 3.7 minutes; amount of absorbent, 27.5 mg; sample volume, 75 ml; washing solvent, 200  $\mu$ l of 0.01 M hydrochloric acid in acetonitrile; desorption time, 3 minutes without adding salt to the sample solution. Under these optimal conditions, the limit of detection and the linear range of the calibration curve were obtained in the range of 0.15-0.25 and 5.0-300  $\mu$ g/liter, respectively. The relative standard deviation of the method, as a measure of accuracy, was obtained in the range of 4.5-4.6%. Finally, the desired adsorbent was used for rapid extraction and pre-concentration of nitrophenols in water samples.

**Keywords:** Metal-organic framework; Magnetic nanosorbent, Polyindole, Preconcentration, Extraction, Measurement of nitrophenols