

## Electrosynthesis of Poly(N-Phenylpyrrole) /Helical Carbon Nanotubes Fiber for Head-Space Solid-Phase Microextraction of Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene Isomers

Mansoureh Behzadi 

Department of Mining Engineering, High Education of Complex of Zarand, Shahid Bahonar University of Kerman, Zarand, Iran.  
E-mail: [m.behzadi@uk.ac.ir](mailto:m.behzadi@uk.ac.ir)

### Article Info

**Article type:** research paper

### Article history:

**Received** 5 August 2024

**Received in revised form**

12 October 2024

**Accepted** 27 October 2024

**Published online** 11 December 2024

### ABSTRACT

**Objective:** Benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) are a group of volatile aromatic compounds of great environmental significance. They are used as solvents and intermediates in industrial products. These compounds have endocrine disrupting properties and can be caused cancer. In the present research, poly(N-phenylpyrrole) nanocomposite reinforced with modified helical carbon nanotubes was prepared by electrochemical method at potentiostatic mode on stainless steel wire and used as a new coating in head-space solid-phase microextraction of BTEX compounds.

**Materials and methods:** In order to improve the properties of helical carbon nanotubes, first the nanohelices are functionalized by a mixture of strong acids and then the effective items in the coating preparation process, including the amount of applied potential, the electrodeposition time, the concentration of monomer (N-phenylpyrrole) and the amount of functionalized helical carbon nanotubes were evaluated and optimized. Then characterization was done to confirm the coating synthesis by FT-IR analysis, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and thermal analysis (TGA). The significant parameters in head-space solid-phase microextraction such as desorption temperature and time, Extraction temperature and time, and ionic strength of the sample solution were investigated.

**Results:** Under the obtained optimal conditions, the figures of merit of the method were measured with gas chromatography equipped with mass spectrometer detector. The calibration curve for benzene and ortho-xylene was obtained in the range of 0.1-500 ng mL<sup>-1</sup> and for the others in the range of 0.5-500 ng mL<sup>-1</sup> with an acceptable correlation coefficient. The highest and the lowest detection limits of this method were calculated as 0.05 ng mL<sup>-1</sup> and 0.01 ng mL<sup>-1</sup> for ortho-xylene and benzene, respectively. The intra-day repeatability of the method was in the range of 4.2-6.6%, the inter-day repeatability at several consecutive days was in the range of 5.3-8.7%, and the fiber-to-fiber reproducibility was in the range of 6.5-10.2%.

**Conclusions:** In order to investigate the applicability of the method in determination of BTEX, an effluent sample of Zarand Coal Processing Industries, two samples of agricultural water from the vicinity of Zarand Coal Processing Industries and Zarand Coking and Tar Refining Industry and a sample of drinking water of Zarand city were analyzed. The obtained results for the drinking water of Zarand city were more than the optimal level in drinking water (in accordance with the national standard 1035), but fortunately, it was less than the permissible limit.

### Keywords:

Solid-phase microextraction

Poly (N-phenylpyrrole)

Helical carbon nanotubes

Nanocomposite

BTEX compounds


**Citation:** Behzadi, (2024). Electrosynthesis of Poly(N-Phenylpyrrole) /Helical Carbon Nanotubes Fiber for Head-Space Solid-Phase Microextraction of Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene Isomers, Journal of Separation Science and Engineering, 16 (2), 59-74 <http://doi.org/10.22103/JSSE.2024.4497>



© The Author(s).

Publisher: Shahid Bahonar University of Kerman

## الکتروسنتر فیبر پلی (N- فنیل پیرول) و نانوهلیکال های کربنی برای میکرواستخراج فاز جامد از فضای فوقانی بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و ایزومرهای زایلن

منصوره بهزادی 

بخش مهندسی معدن، مجتمع آموزش عالی زرنند، دانشگاه شهید باهنر کرمان، زرنند، ایران. رایانامه: [m.behzadi@uk.ac.ir](mailto:m.behzadi@uk.ac.ir)

### اطلاعات مقاله

نوع مقاله: علمی پژوهشی

### چکیده

**هدف:** بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن ها (BTEX) گروهی از ترکیبات آروماتیک فرار هستند که اهمیت زیست محیطی زیادی دارند. آنها به عنوان حلال و واسطه در محصولات صنعتی استفاده می شوند. این ترکیبات خاصیت مختل کننده غدد درون ریز دارند و می توانند باعث ایجاد سرطان شوند. در پژوهش حاضر، نانوکامپوزیت پلی (N- فنیل پیرول) تقویت شده با نانولوله های کربنی هلیکال عاملدار شده به روش الکتروشیمیایی با مد پتانسیل ثابت بر روی سیم استیل ضد زنگ تهیه شد و به عنوان پوشش جدیدی در میکرواستخراج فاز جامد از فضای فوقانی ترکیبات BTEX به کار رفت.

**مواد و روش:** جهت بهبود خواص نانوهلیکال های کربنی، در ابتدا نانوهلیکال ها توسط مخلوطی از اسیدهای قوی عاملدار شده و سپس آیتم هایی موثر در تهیه پوشش از جمله مقدار پتانسیل اعمال شده، مدت زمان اعمال پتانسیل، غلظت منومر (N- فنیل پیرول) و مقدار نانولوله های کربنی هلیکال عاملدار شده ارزیابی و بهینه شدند. سپس مشخصه یابی جهت تایید سنتر پوشش با استفاده از آنالیز FT-IR، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) و آنالیز حرارتی (TGA) انجام شد. پارامترهای مهم در میکرواستخراج فاز جامد از فضای فوقانی مانند دما و زمان و دما و زمان استخراج و قدرت یونی محلول نمونه مورد بررسی قرار گرفت.

**نتایج:** در شرایط بهینه بدست آمده، ارقام شایستگی روش با دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به دتکتور طیف سنج جرمی اندازه گیری شد. منحنی کالیبراسیون برای بنزن و ارتو زایلن در محدوده  $1 \text{ mL}^{-1}$  تا  $0.5 \text{ mL}^{-1}$  و برای بقیه آنالیت ها در گستره  $5 \text{ ng mL}^{-1}$  تا  $0.5 \text{ ng mL}^{-1}$  با ضریب همبستگی قابل قبول بدست آمد. بالاترین و پایین ترین حد تشخیص این روش به ترتیب برای ارتو-زایلن و بنزن برابر با  $0.5 \text{ ng mL}^{-1}$  و  $0.1 \text{ ng mL}^{-1}$  محاسبه شد. تکرار پذیری روش در یک روز در گستره  $4/2$ - $6/6$  %، چند روز متوالی در گستره  $3/5$ - $8/7$  % و تکرار پذیری فیبر به فیبر در محدوده  $5/6$ - $10/2$  % متغییر بود.

**نتیجه گیری:** جهت بررسی قابلیت کاربرد روش در تعیین ترکیبات BTEX، نمونه ای از پساب کارخانه زغالسویی زرنند، دو نمونه از آب های کشاورزی نزدیک به کارخانه زغالسویی زرنند و مجتمع کک سازی و پالایش قطران زرنند و آب شرب شهر زرنند مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج بدست آمده برای آب شرب شهر زرنند بیشتر از حد مطلوب در آب آشامیدنی (مطابق با استاندارد ملی ۱۰۳۵) ولی خوشبختانه از حد مجاز کمتر بود.

### تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۱۵

دریافت فایل اصلاح شده نهایی:

۱۴۰۳/۰۷/۲۱

پذیرش: ۱۴۰۳/۰۸/۰۶

انتشار: ۱۴۰۳/۰۹/۲۱

### کلمات کلیدی:

کربن فعال  
میکرواستخراج فاز جامد،  
پلی (N - فنیل پیرول)،  
نانولوله های کربنی هلیکال،  
نانوکامپوزیت،  
ترکیبات BTEX

استناد: بهزادی (۱۴۰۳). الکتروسنتر فیبر پلی (N- فنیل پیرول) و نانوهلیکال های کربنی برای میکرواستخراج فاز جامد از فضای فوقانی بنزن، تولوئن،

اتیل بنزن و ایزومرهای زایلن، نشریه علوم و مهندسی جداسازی، (۲) ۱۶، ۷۴-۵۹. <http://doi.org/10.22103/JSSE.2024.4497>



© نویسندگان

ناشر: دانشگاه شهید باهنر کرمان

## ۱- مقدمه

ترکیبات آلی فرار (VOCs) از مهمترین آلاینده‌های محیط زیست و شامل چندین هزار ترکیب گوناگون هستند که بسیاری از آن‌ها به عنوان حلال استفاده می‌شوند. از متداولترین این ترکیبات می‌توان به بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و ایزومرهای زایلن (BTEX) اشاره کرد که خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مشابه دارند و در یک دسته تحت عنوان هیدروکربن‌های آروماتیک تک حلقه طبقه‌بندی می‌شوند [۱]. این گروه از آلاینده‌ها از جمله مهمترین ترکیبات آلی فرار غیر متانی موجود در نفت و زغالسنگ می‌باشند، به صورت وسیعی به عنوان ماده خام در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند و از اجزا اصلی تشکیل دهنده بنزین نیز هستند [۲]. سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا این ترکیبات را در رسته آلاینده‌های اولویت دار برای کنترل شدن و جایگزینی با مواد کم خطرتر، قرار داده است. از بین این ترکیبات، بنزن جزو گروه سرطانزای قطعی انسانی شناخته شده است که تماس طولانی مدت با آن باعث تخریب مغز استخوان و بدنبال آن سبب کم خونی، ناهنجاری‌های استخوانی و سرطان خون می‌شود [۳]. همچنین آسیب‌های ژنتیکی از مواجهه با بنزن گزارش شده است. شایعترین اثر تولوئن، اتیل بنزن و زایلن ایجاد اختلال بر روی سیستم عصبی مرکزی انسان و حیوانات است. در ضمن تولوئن به وسیله ایجاد اشکال در تنفس، باعث مشکلات قلبی می‌شود و این عارضه می‌تواند باعث مرگ شود. همچنین تماس مزمن با زایلن و اتیل بنزن سبب ناراحتی‌های کلیه و کبد می‌شود [۴]. بنابراین استخراج این آلاینده‌ها حتی در مقادیر اندک از ماتریکس‌های گوناگون و اندازه‌گیری آن‌ها حائز اهمیت است.

فنون نوین متعددی به منظور افزایش عملکرد و کیفیت استخراج ترکیبات فرار و نیمه فرار در مقادیر بسیار کم و در محیط‌های نمونه مختلف همراه با به حداقل رساندن زمان استخراج و کاهش مصرف حلال، توسعه یافته است [۵]. در میان این روش‌ها، میکرواستخراج فاز جامد (SPME) به عنوان یک روش حساس و دقیق به طور موفقیت آمیزی برای استخراج ترکیبات آلی فرار و سایر آلاینده‌های زیست محیطی از نمونه‌های آب، خاک و هوا به کار برده شده است [۶]. در این تکنیک مقدار کوچکی از فاز استخراجی که بر روی یک پایه جامد پوشش داده شده، برای یک مدت زمان مشخص در معرض نمونه قرار می‌گیرد و آنالیت بین فاز استخراجی و ماتریکس نمونه توزیع می‌شود. مهمترین مزیت این تکنیک نسبت به دیگر روش‌ها، عدم نیاز به حلال برای استخراج است. اندازه‌گیری ماده مورد نظر به طور مستقیم از طریق وارد کردن اندازه‌گیر به داخل کروماتوگرافی گازی امکان پذیر می‌باشد. در این روش به دلیل حذف شدن مرحله استخراج با حلال فرآیند آنالیز بسیار ساده‌تر و آسان‌تر انجام می‌گیرد و قابلیت خودکار سازی نیز دارد [۶].

تا به حال فیبرهای میکرواستخراج فاز جامد متعددی با پوشش‌های مختلفی به عنوان فاز استخراجی تهیه شده است [۷]. از جمله مهمترین این پوشش‌ها می‌توان به پلیمرهای رسانای دارای ناچور اتم‌های نیتروژن (پلی پیرول و پلی آنیلین) و گوگرد (پلی تیوفن) و مشتقات آن‌ها اشاره کرد که نقش مهمی در جذب آلاینده‌ها از محلول‌های آبی داشته‌اند [۸-۱۱]. دو روش عمده پلیمریزاسیون شیمیایی و الکتروشیمیایی جهت سنتز این نوع پلیمرها وجود دارد که روش دوم به علت سریعتر بودن و سادگی، تکرارپذیری عالی، امکان کار در محلول‌های آبی و دما و فشار محیط، چسبندگی پلیمر به سطح سیم‌های فلزی به عنوان بستر و عدم نیازمندی به حضور کاتالیزور ترجیح داده می‌شود [۱۱]. از طرف دیگر، ضخامت فیلم تشکیل شده بر روی سطح الکتروود را نیز می‌توان به آسانی به وسیله بار الکتریکی اعمال شده در طول الکتروپلیمریزاسیون کنترل نمود. قدرت مکانیکی و پایداری حرارتی این پلیمرها به عوامل مختلفی

بستگی دارد که با کنترل این عوامل می‌توان بهترین را به دست آورد. همچنین، به صورت کامپوزیت با دیگر مواد به ویژه در مقیاس نانو و یا حتی به عنوان کاپلیمر، پوششی مناسب در میکرواستخراج فاز جامد به شمار می‌روند [۱۲-۱۴].

نانولوله‌های کربنی (CNTs) از زمان کشف در سال ۱۹۹۱، به دلیل خواص منحصر به فرد مانند نسبت طول به قطر بالا، سطح ویژه فوق‌العاده، قدرت مکانیکی بی‌نظیر، رسانایی حرارتی و الکتریکی بسیار بالا و چگالی پایین توجه محققان را به خود جلب کرده است [۱۵]. در ساختار نانولوله‌های کربنی، هر اتم کربن با سه اتم مجاور پیوند دارد، بنابراین هیبریداسیون آن  $sp^2$  است اما در انحنای آن مقدار کمی پیوند  $sp^3$  نیز وجود دارد. همچنین، جداره نانولوله‌ها از شبکه شش ضلعی اتم‌های کربن تشکیل شده است. در واقع CNTs حاصل پیچیدگی ورقه‌های گرافنی به صورت لوله هستند. نانولوله‌های کربنی برای بهبود خواص پلیمرها به این مواد اضافه شده و کامپوزیت‌های پلیمری با ویژگی‌هایی به مراتب بهتر از خود پلیمر تولید می‌شود [۱۶-۱۷]. خواص نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با نانولوله‌های کربنی به عوامل زیادی از جمله جنس پلیمر پایه، هندسه نانولوله‌ها، نسبت طول به قطر و ضریب حجمی آن‌ها، نحوه توزیع و نحوه اتصال نانولوله به ماتریس بستگی دارد. کامپوزیت‌های پلیمری حاوی CNTs به دلیل سطح ویژه، رسانایی حرارتی و الکتریکی و استحکام کششی بیشتری دارند [۱۷]. تحقیقات متعدد انجام شده نشان می‌دهد که نانولوله‌های کربنی نسبت به سایر مواد از جمله نانوذرات فلزی خاصیت تقویت‌کنندگی بهتری دارند. متداولترین روش تولید انبوه نانولوله‌های کربنی چند دیواره، روش رسوب بخار شیمیایی است. در یکی از آزمایشات، تعدادی نانولوله کربنی با شکل و هندسه هلیکال در انبوهی از نانولوله‌های کربنی مشاهده شد و به این صورت این نوع از نانومواد کشف شد [۱۸، ۱۹]. در سال ۱۹۹۸ نانولوله‌های کربنی هلیکال (HCNTs) برای اولین بار توسط میکروسکوپ تونلی روبشی مشاهده شدند [۲۰]. شکل هندسی نانوهلیکال‌ها همانند فنر دارای پیچ، زاویه مارپیچ، طول آزاد، قطر خارجی و قطر لوله است و موادی ناهمسانگرد می‌باشند. کارآمدترین روش برای تولید HCNTs، روش رسوب بخار شیمیایی است و به شکل منظم نیز توسط ژانگ و همکارانش تولید شده‌اند [۲۱]. این مواد کاربردهای وسیعی در سنسورها، فنرهای مکانیکی در مقیاس نانو، جاذب‌های امواج الکترومغناطیس و القاگرهای الکتریکی داشته‌اند [۲۲]. به دلیل خواص فوق‌العاده و هندسه منحصر به فرد این مواد، اخیراً، توجه ویژه‌ای به نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با HCNTs شده است. استفاده از این نوع نانومواد سبب افزایش خواص حرارتی، مکانیکی، مقاومت تخریب و شکست نانوکامپوزیت‌ها شده است [۲۳، ۲۴].

در این تحقیق، برای نخستین بار، نانوکامپوزیت پلی (N- فنیل پیرول) تقویت شده با نانولوله‌های کربنی هلیکال به روش الکتروشیمیایی بر روی سیم استیل سنتز شد و به عنوان فاز استخراجی جدید در روش میکرواستخراج فاز جامد برای اندازه‌گیری ترکیبات BTEX در نمونه‌های آب به کار رفت. به دلیل بالا بودن سرعت تبخیر ترکیبات BTEX از مد فضای فوقانی میکرواستخراج فاز جامد استفاده شد. از آن جایی که این ترکیبات در زغالسنگ وجود دارند اندازه‌گیری آن‌ها در پساب کارخانه‌های زغالشویی حائز اهمیت است. به ویژه اگر این پساب در محیط زیست رها سازی شود. از طرف دیگر بنزول که مخلوطی از بنزن، تولوئن و زایلین است از محصولات است که در مجتمع‌های کک‌سازی به میزان زیادی تولید و به فروش می‌رسد. از آن جایی که در نزدیکی شهر زرنند در استان کرمان کارخانه زغالشویی و مجتمع کک‌سازی و قطران وجود دارد، نگرانی‌هایی در مورد ورود این ترکیبات به آب‌های اطراف منطقه

به ویژه آب آشامیدنی شهر زرنند وجود دارد. بنابراین، با در نظر گرفتن موارد ذکر شده، از روش حاضر جهت جداسازی و اندازه‌گیری میزان ترکیبات BTEX در این نمونه‌ها استفاده شد.

## ۲- روش و مراحل تحقیق

### ۲-۱ مواد شیمیایی و تجهیزات

استانداردهای BTEX شامل بنزن (B)، تولوئن (T)، اتیل بنزن (EB) و ایزومرهای زایلین شامل ارتو-زایلین (O-X)، متا زایلین (m-X) و پارا زایلین (p-X) از شرکت Poly Science آمریکا تهیه شدند. محلولی از مخلوط این ترکیبات در متانول به عنوان محلول مادر تهیه شد. برای تهیه محلول‌های کاری روزانه از مخلوط BTEX در آب مقطر، از محلول مادر این ترکیبات در متانول استفاده شد. نانولوله‌های کربنی هلیکال از شرکت Cheap Tubes Inc. چین خریداری شدند. همچنین، منومر (N-فنیل پیرول) از شرکت مرک آلمان تهیه شد و جهت جلوگیری از اکسید شدن دور از نور و در یخچال نگهداری شد. تترا بوتیل آمونیوم پرکلرات، استونیتریل، متانول، اسید نیتریک، اسید سولفوریک و سدیم کلراید نیز از شرکت مرک خریداری شد.

ابزار مورد استفاده در روش SPME در آزمایشگاه تهیه شد. این ابزار شامل سوزن استیل ضد زنگ به شماره ۲۳ و طول تقریبی ۹ سانتی‌متر از شرکت Dr. Japan است که در یک سیلندر آلومینیومی توخالی به طول ۶ سانتی‌متر که دو سر آن دو عدد پیچ آلومینیومی و دو قطعه سپتوم سیلیکونی قرار گرفت. جهت تهیه پوشش دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات اتولب متروهم مدل PGTAT 30 بکار رفت. دستگاه کروماتوگرافی گازی Agilent مدل GC-6890n آمریکا مجهز به ستون CBP-5 و آشکارساز یونش شعله‌ای جهت اندازه‌گیری ترکیبات BTEX و دستگاه کروماتوگرافی گازی Agilent مدل GC-7890A آمریکا مجهز به آشکارساز طیف سنج جرمی جهت شناسایی ترکیبات BTEX استفاده شد. گاز نیتروژن با درجه خلوص ۹۹/۵ درصد به عنوان گاز کمکی و گاز هلیوم با درجه خلوص ۹۹/۹۹ درصد به عنوان گاز حامل استفاده شد. دمای محفظه تزریق و آشکارساز به ترتیب بر روی ۲۶۰ و ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. برای جداسازی آنالیت‌ها برنامه حرارتی آن مطابق زیر تنظیم شد: ابتدا دمای ستون به مدت ۲ دقیقه در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد ثابت نگه‌داشته شد و سپس با شیب ۲ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه به ۶۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت و به مدت ۱ دقیقه در این دما نگهداری شد.

### ۲-۲ اصلاح نانوهلیکال‌های کربنی

جداره خارجی HCNTs خام از نظر شیمیایی خنثی است که برای کاربردهای این مواد به عنوان تقویت کننده پلیمرها مطلوب نیست. یکی از روش‌های غلبه بر این مشکل، عاملدار کردن نانوهلیکال‌ها با گروه‌های قطبی است که باعث بهبود خواص آن‌ها می‌شود [۲۲]. طی عاملدار کردن سطح آن‌ها باردار شده و باعث پایداری سوسپانسیون HCNTs در حلال‌ها و بهبود پراکندگی آن‌ها در ماتریس پلیمری می‌گردد [۲۲]. در واقع عاملدار کردن، ساختار هیبریدی آن‌ها را تغییر نمی‌دهد، بنابراین خواص مکانیکی و الکتریکی آن‌ها تغییر نمی‌کند اما حلالیت نانوهلیکال‌ها بهبود می‌یابد. به منظور عاملدار کردن HCNTs، به یک گرم از آن‌ها مخلوطی از اسید سولفوریک (۹ مولار) و اسید نیتریک (۶ مولار) به نسبت ۳ به ۱ افزوده و به مدت یک ساعت در حمام التراسونیک با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. پس از آن برای حذف اسید اضافی و رسیدن به pH خنثی، HCNTs اصلاح شده چندین مرتبه با آب

مقطر شستشو داده شدند. در نهایت محصول بدست آمده به آون منتقل و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت خشک شد.

### ۲-۳ تهیه پوشش نانوکامپوزیت

پوشش پلی (N-فنیل پیرول)/نانولوله‌های کربنی هلیکال با یک سیستم سه الکترودی به روش الکتروشیمیایی سنتز شد. یک سیم استیل ضد زنگ به طول ۱۵ سانتی‌متر و قطر ۰/۱۲ اینچ به عنوان الکتروود کار انتخاب و سطح آن به طول ۴ سانتی‌متر با یک لایه نازک از نانوکامپوزیت پوشانده شد. یک صفحه ۱×۱ سانتی‌متر پلاتین به عنوان الکتروود مقابل و الکتروود Ag/AgCl به عنوان الکتروود مرجع استفاده شدند. جهت افزایش چسبندگی پوشش به سطح سیم استیل، ابتدا سطح سیم با کاغذ سمباده نرم تمیز شده و سپس با استون، و در نهایت آب به مدت پنج دقیقه در حمام التراسونیک برای حذف چربی سطحی و پودر سمباده شسته شد. پوشش‌دهی با روش پتانسیل ثابت در سوسپانسیون همگنی حاوی ۰/۱ مولار تترا بوتیل آمونیوم پرکلرات در استونیتریل، N-فنیل پیرول و نانولوله کربنی هلیکال عامل‌دار شده انجام شد. پس از پوشش‌دهی، فیبر جهت خشک شدن و حذف مواد باقی‌مانده در منافذ پوشش به مدت نیم ساعت در آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. برای حذف ناخالصی‌های فرار و کاندیشن، فیبر به مدت ۲ ساعت در محفظه تزریق دستگاه کروماتوگرافی گازی با دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و سپس برای استخراج BTEX استفاده شد.

### ۲-۴ فرآیند میکرواستخراج فاز جامد

در این کار، استخراج به روش فضای فوقانی انجام شد. در همه آزمایشات از یک ظرف استخراج ۵۰ میلی‌لیتری که درب آن با یک درپوش سیلیکونی بسته می‌شود استفاده شد و جهت هم‌زدن محلول‌ها هم‌زن مغناطیسی به کار رفت. ابتدا ۱۰ میلی‌لیتر از محلول آبی حاوی مخلوط BTEX به ظرف استخراج منتقل و درپوش آن محکم بسته شد و ظرف در حمام آب با تنظیم دمای بهینه شده قرار گرفت. سپس سرنگ SPME را به فضای فوقانی نمونه وارد کرده، به نحوی که فیبر بالای سطح محلول قرار گیرد و عمل استخراج صورت گرفت. در نهایت فیبر به درون سوزن سرنگ کشیده شده و سرنگ از ظرف بیرون کشیده شد. برای واجذب آنالیت‌ها، سرنگ را سریعاً به محفظه تزریق دستگاه کروماتوگرافی گازی وارد نموده و با فشار دادن پیستون سرنگ، فیبر پوشش داده شده در تماس با جریان گاز حامل و تحت تاثیر دمای محفظه، واجذب می‌شود. آنالیت‌های واجذب شده به ستون کروماتوگرافی گازی وارد شده و پس از جداسازی، توسط آشکارساز یونش شعله‌ای تشخیص داده شده و کروماتوگرام حاصل ثبت گردید.

### ۳- نتایج و بحث

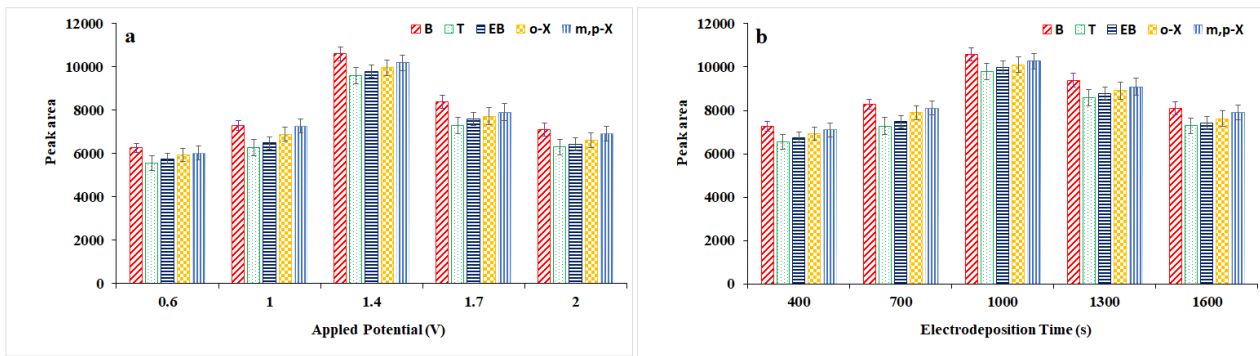
#### ۳-۱ بهینه‌سازی عوامل موثر در تهیه پوشش فیبر

به منظور دستیابی به بیشترین بازده استخراج آنالیت‌های مورد نظر و همچنین افزایش چسبندگی پوشش به سطح سیم استیل، آیت‌هایی همچون پتانسیل پوشش‌دهی، زمان اعمال پتانسیل، غلظت مونومر N-فنیل پیرول و مقدار نانولوله‌های کربنی هلیکال عامل‌دار شده بررسی و بهینه شدند. بهینه‌سازی این پارامترها به روش کلاسیک و مرسوم تغییر یک متغیر در یک زمان انجام شد.

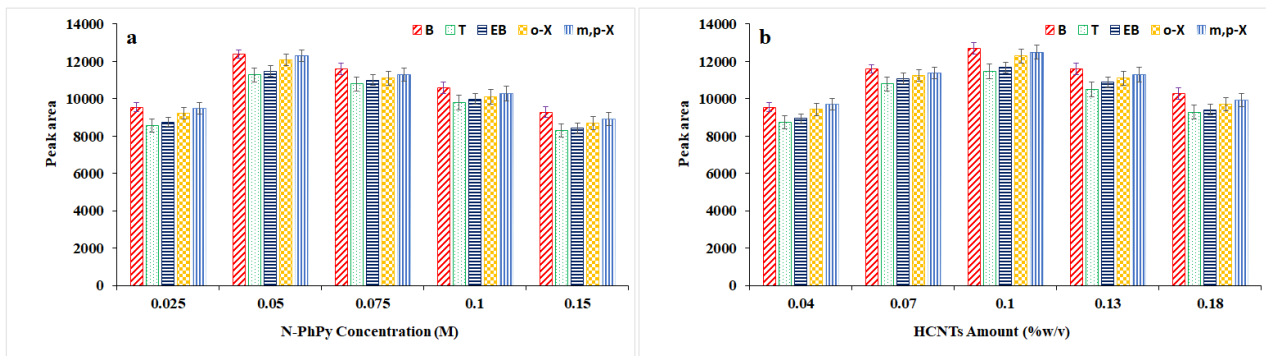
برای تعیین پتانسیل مناسب جهت تهیه پوشش، الکتروپلیمریزاسیون در ۲۵ میلی‌لیتر از یک سوسپانسیون اولتراسوند شده حاوی ۰/۱ مولار تترا بوتیل آمونیوم پرکلرات در استونیتریل، ۰/۱ مولار N-فنیل پیروول و ۰/۱ درصد وزنی-حجمی نانوهلیکال‌ها انجام شد. پتانسیل‌های مختلف از ۰/۶ تا ۲/۰ ولت در مقابل الکتروده Ag/AgCl به سوسپانسیون ذکر شده در مدت ۱۰۰۰ ثانیه اعمال شد. در پتانسیل‌های کمتر از ۱/۴ ولت فیلم پوشش داده شده بسیار نازک است به صورتی که سطح تماس کم و جذب نیز بسیار اندک است. در پتانسیل‌های بالاتر نیز آوراکسیداسیون و ریزش پوشش از روی سیم رخ داد. با توجه به نتایج بدست آمده پتانسیل ۱/۴ ولت به عنوان پتانسیل پوشش دهی بهینه در نظر گرفته شد (شکل ۱).

مدت زمان اعمال پتانسیل یکی از پارامترهای تاثیرگذار بر کیفیت و ضخامت پوشش و بالطبع یکی از عوامل موثر بر میزان استخراج آنالیت‌ها و واجدبی آن‌ها از پوشش فیبر است. بنابراین فیبرهایی با غلظت ۰/۱ مولار N-فنیل پیروول و ۰/۱ درصد وزنی-حجمی نانوهلیکال‌های کربنی عاملدار در پتانسیل ۱/۴ ولت و در زمان‌های ۴۰۰ تا ۱۶۰۰ ثانیه تهیه و عمل استخراج انجام شد (شکل ۱). بر اساس نتایج حاصله با افزایش مدت زمان تا ۱۰۰۰ ثانیه کارایی استخراج افزایش می‌یابد ولی پس از آن ضخامت پوشش به حدی افزایش یافت که عملاً چسبندگی و یکنواختی پوشش را تحت تاثیر قرار داد و در ضمن جذب و واجدب آنالیت‌ها نیز به کندی صورت می‌گرفت. بر این اساس، مدت زمان ۱۰۰۰ ثانیه انتخاب شد.

با کنترل غلظت منومر می‌توان فیبرهایی با پوشش همگن و یکنواخت با خواص مکانیکی مطلوب به دست آورد. تاثیر غلظت منومر بر میزان استخراج با تهیه پوشش‌هایی با غلظت N-فنیل پیروول از ۰/۲۵ تا ۰/۱۵ مولار و ۰/۱ درصد وزنی-حجمی نانوهلیکال‌ها تحت شرایط پتانسیل ۱/۴ ولت و زمان ۱۰۰۰ ثانیه بررسی شد. پس از عمل استخراج و تزریق به دستگاه کروماتوگرافی گازی، میزان سطح زیر پیک‌ها نشان داد که راندمان استخراج در غلظت ۰/۰۵ مولار از منومر بیشترین میزان است (شکل ۲). در غلظت‌های کم، ضخامت فیلم تشکیل شده بسیار کم است و برای جذب آنالیت‌ها کافی نیست و در غلظت‌های زیاد ضخامت زیاد شده و جذب آنالیت‌ها به زمان بیشتری نیاز دارد. یکی دیگر از فاکتورهایی که بر ضخامت و مورفولوژی پوشش و کارایی استخراج اثر دارد، میزان نانولوله‌های کربنی هلیکال عاملدار شده است. جهت مطالعه و بهینه سازی این آیتم فیبرهای با غلظت ۰/۰۵ مولار از N-فنیل پیروول و غلظت‌های مختلفی از HCNTs عاملدار شده در پتانسیل ۱/۴ ولت به مدت ۱۰۰۰ ثانیه تهیه شد و تحت عمل استخراج قرار گرفتند. سطح زیر پیک‌های حاصل از اندازه‌گیری بررسی و نتایج بدست آمده به این ترتیب است که با افزایش غلظت ضخامت پوشش افزایش یافته و کارایی استخراج تا حدی بهبود می‌یابد ولی افزایش بیشتر در غلظت با یک روند کاهشی در کارایی همراه است (شکل ۲). بنابراین غلظت ۰/۱ وزنی-حجمی به عنوان مقدار مناسب برای ادامه کار استفاده شد.



شکل ۱. اثر مقدار پتانسیل اعمال شده (a) و زمان اعمال پتانسیل (b) در کارایی استخراج  
**Figure 1.** The effect of applied potential (a) and electrodeposition time (b) in extraction efficiency



شکل ۲. اثر غلظت مونومر (a) و مقدار نانولوله‌های کربنی هلیکال (b) در کارایی استخراج  
**Figure 2.** The effect of monomer concentration (a) and HCNTs amount (b) in extraction efficiency

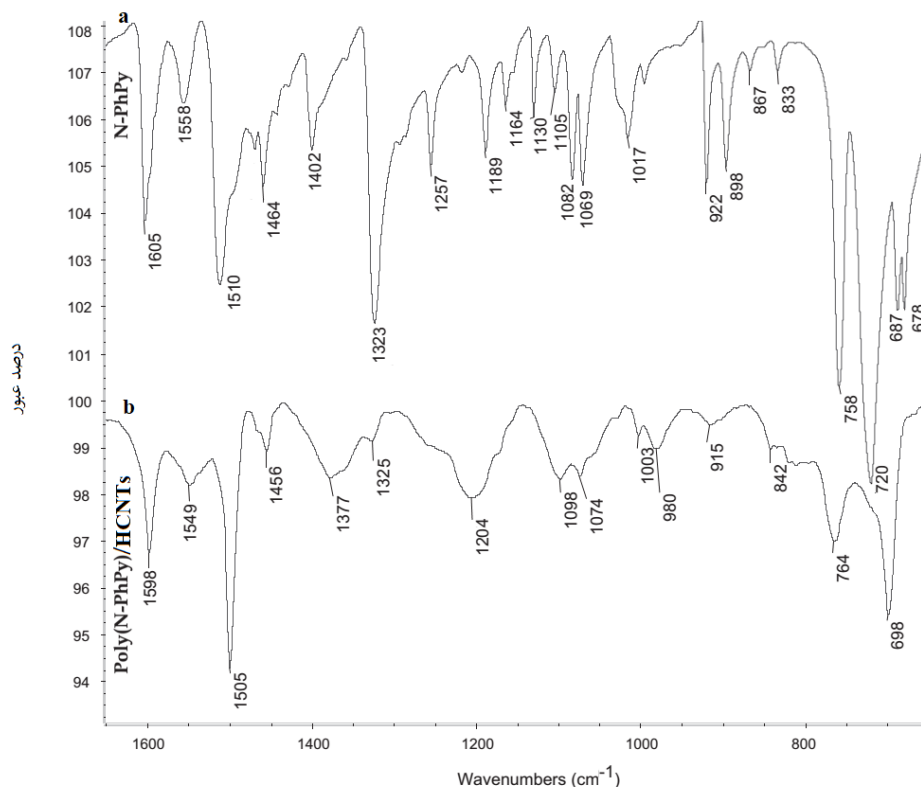
### ۳-۲ مشخصه یابی ساختار فیبر تهیه شده

طیف FT-IR منومر (N-فنیل پیرول) و نانوکامپوزیت حاصل از پلیمر آن و HCNTs اصلاح شده در شکل ۳ نمایش داده شده است. در طیف مربوط به منومر، پیک نسبتاً قوی که در ناحیه  $1558\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده به ارتعاش کششی C=C پیرول و پیک‌های قوی در  $1510\text{ cm}^{-1}$  و  $1605\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی C=C آروماتیک حلقه فنیل مربوط است. همچنین پیک‌های جذبی در  $678\text{ cm}^{-1}$  و  $687\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات خمشی داخل صفحه C-C گروه فنیل نسبت داده می‌شوند. ارتعاش کششی پیوند C-N گروه پیرول در محدوده  $1323\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. ارتعاش خمشی داخل صفحه گروه C-H فنیل در ناحیه  $1257\text{ cm}^{-1}$  و خارج صفحه در  $898\text{ cm}^{-1}$  قرار دارد. پیک بسیار قوی در ناحیه  $720\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی خارج از صفحه چهار گروه C-H در قسمت پیرول منومر است که در طیف FT-IR نانوکامپوزیت با شدت بسیار کمی وجود دارد. این مشاهده تایید کننده کوپل شدن منومرها در موقعیت آلفا گروه پیرول و تشکیل پلیمر است. از طرف دیگر، پیک‌هایی که در نواحی  $922\text{ cm}^{-1}$ ،  $1017\text{ cm}^{-1}$ ،  $1069\text{ cm}^{-1}$  و  $1082\text{ cm}^{-1}$  منومر حضور دارند و به ارتعاش‌های خمشی خارج صفحه و داخل صفحه‌ای گروه C-H موقعیت آلفا پیرول مربوط هستند، در پلیمر حذف شده و این نیز تایید دیگری بر سنتز پلیمر است. در FT-IR نانوکامپوزیت، پیک پهن در  $3400\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات کششی گروه O-H و پیک جذبی شارپ در  $1725\text{ cm}^{-1}$



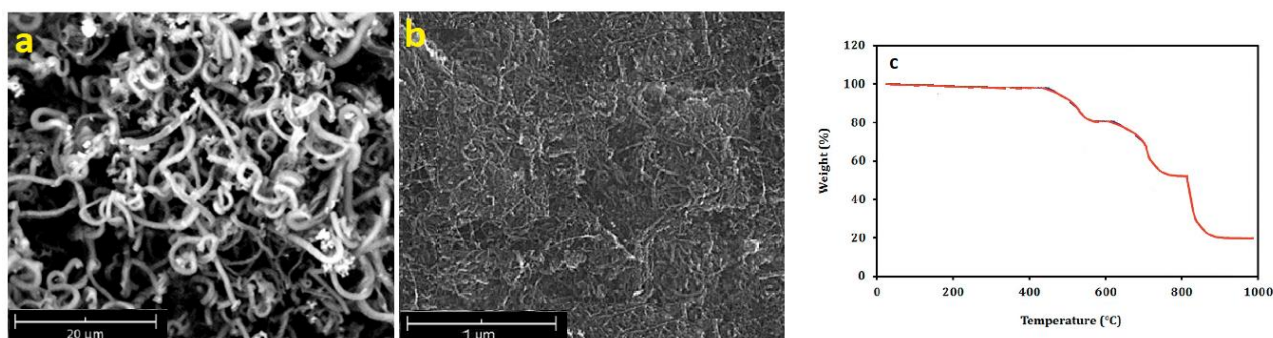
ارتعاشات کششی  $C=O$  در HCNTs اصلاح شده نسبت داده می‌شود. تصاویر FE-SEM نانولوله‌های کربنی هلیکال اصلاح شده و نانوکامپوزیت پلی (N- فنیل پیرول)/ نانولوله‌های کربنی هلیکال در شکل ۴ با بزرگنمایی‌های مختلف نشان داده شده است. پوشش نانوکامپوزیتی ساختاری متخلخل با سطح موثر زیاد دارد که برای عمل جذب و واجذب آنالیت‌ها مناسب می‌باشد.

همچنین با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی ضخامت متوسط پوشش تهیه شده در شرایط بهینه، با استفاده از مقطع برش حدود ۷۸ میکرومتر تخمین زده شد. مطالعات آنالیز حرارتی نانوکامپوزیت مربوطه در این تحقیق، نشان می‌دهد که این پوشش از دمای حدود ۴۲۵ تا ۵۸۰ درجه سانتی‌گراد دچار ۱۰٪ کاهش وزن شده و با افزایش دما تا ۶۹۰ درجه سانتی‌گراد ۲۰٪ دیگر از وزن خود را از دست می‌دهد (شکل ۴). بهر حال این اندازه‌گیری نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت پلی (N - فنیل پیرول)/ نانو هلیکال‌های کربنی تا دمای ۴۲۵ درجه سانتی‌گراد از پایداری حرارتی خوبی برخوردار است و گزینه مناسبی برای استفاده به عنوان پوشش در واجذب حرارتی در دستگاه کروماتوگرافی گازی است. برای ارزیابی پایداری شیمیایی و چسبندگی پوشش در حلال‌های آلی، فیبر پوشش داده شده برای حداقل سه ساعت در حلال‌های مختلف مانند استونیتریل، استون و هگزان قرار گرفت و سپس توسط میکروسکوپ نوری بررسی شد. اثر قابل مشاهده‌ای بدلیل تورم پوشش و یا برداشته شدن از روی سیم استیل دیده نشد. این در حالی است که پوشش‌های تجاری پس از قرار گرفتن در حلال‌های آلی ذکر شده متورم می‌شوند.



شکل ۳. طیف FT-IR منومر (a) و نانوکامپوزیت سنتز شده (b)

Figure 3. The FT-IR spectrum of monomer (a) and the synthesized nanocomposite (b)



شکل ۴. تصویر FE-SEM نانوهلیکالهای کربنی (a)، تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت (b) و نمودار آنالیز TGA نانوکامپوزیت (c)  
**Figure 4.** The FE-SEM of HCNTs (a), the FE-SEM of HCNTs (b) and the TGA analysis diagram of the nanocomposite

### ۳-۳ بهینه سازی روش میکرواستخراج فاز جامد

روش میکرواستخراج فاز جامد مستلزم استفاده از شرایطی است که بیشترین درصد بازیابی را امکان پذیر سازد. در مطالعه حاضر، پارامترهای متعددی که بر روی فرآیند جذب و واجذب تاثیر می گذارند، مورد بررسی قرار گرفتند. هدف از بهینه سازی این پارامترها حصول بهترین شرایط کاری است که بر اساس آن بتوان حساسیت کار را افزایش داده و حد تشخیص روش را بهبود بخشید.

در این پژوهش بدلیل استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی جهت جداسازی و اندازه گیری، واجذبی از نوع حرارتی است. از جمله پارامترهای موثر بر فرآیند واجذب حرارتی آنالیت های مورد نظر دما و زمان واجذبی است که بایستی بهینه شوند.

آنالیت های جذب شده توسط پوشش فیبر باید در محفظه تزریق دستگاه کروماتوگرافی گازی سریعاً از سطح فیبر واجذب شده و جداسازی شوند. دمای واجذبی پایین باعث پهن شدن پیک ها و عدم جداسازی کامل می شود و دمای واجذبی خیلی بالا نیز موجب تجزیه حرارتی سپتوم دستگاه و پوشش فیبر شده و آلودگی های ناخواسته ای را به درون ستون کروماتوگرافی وارد می کنند. در این مرحله از بهینه سازی، فرآیند استخراج با محلول های کاری روزانه از مخلوط BTEX با قدرت یونی ۵ درصد وزنی-حجمی به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد انجام شد. در حالی که زمان واجذبی ۱۰ دقیقه اعمال شد، دمای محفظه تزریق از ۱۶۰ تا ۲۸۰ درجه سانتی گراد تغییر داده شد و سطوح زیر پیک به عنوان تابعی از میزان واجذبی منظور شدند. بر اساس نتایج حاصله با افزایش دما تا ۲۶۰ درجه سانتی گراد میزان واجذبی آنالیت ها افزایش یافته و پس از آن این میزان تقریباً ثابت می شود. بنابراین برای ادامه کار دمای ۲۶۰ درجه سانتی گراد انتخاب شد.

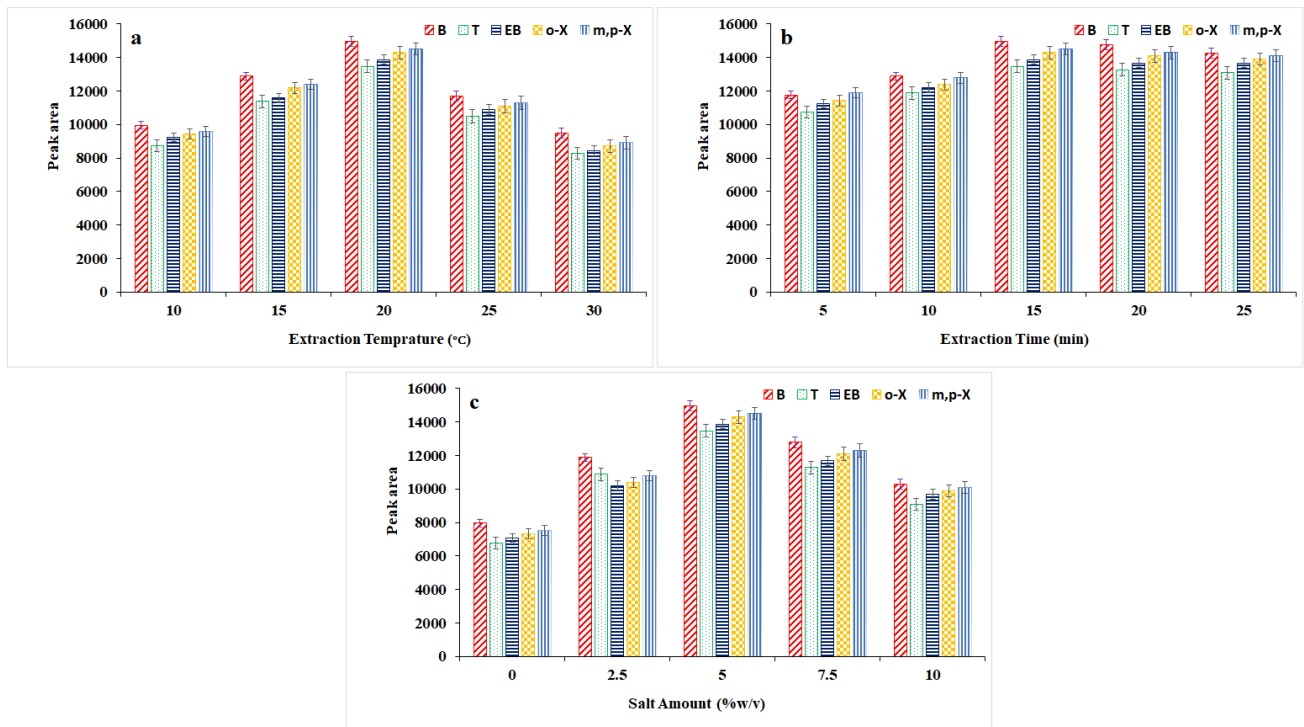
در زمان ورود فیبر SPME به محفظه تزریق، به دلیل دمای بالا، ضریب توزیع افزایش یافته و اجزای جذب شده نمونه روی پوشش فیبر واجذب حرارتی شده و با گاز حامل وارد ستون می شوند. زمان واجذبی با توجه به نقطه جوش آنالیت ها و ضریب توزیع آن ها در دماهای مختلف متغیر است و از این رو نیاز به بهینه سازی دارد. در این بخش از کار شرایط استخراج همان موارد ذکر شده در بالا است فقط زمان های واجذبی بین ۱ تا ۱۰ دقیقه تغییر داده شد،

در حالی که دمای واجذبی ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد است. با توجه به داده‌های بدست آمده، بعد از ۲ دقیقه سطوح زیر پیک‌ها به حداکثر مقدار رسیدند و پوشش فیبر هیچ اثر حافظه‌ای در اندازه‌گیری‌های بعدی نشان نداد.

در این مرحله، بدلیل تاثیر همزمان دمای استخراج بر سرعت و حساسیت اندازه‌گیری، این پارامتر بررسی گردید. بالا بردن دما در تکنیک میکرواستخراج از فضای فوقانی به آزاد شدن آنالیت‌ها از بافت نمونه، وارد شدن آن‌ها به فضای فوقانی و افزایش غلظت آن‌ها در این فضا کمک می‌کند که این امر موجب افزایش حساسیت روش می‌شود. همچنین افزایش دما سرعت تعادل بین آب و فضای فوقانی را افزایش و زمان رسیدن به تعادل را کاهش می‌دهد. اما به علت گرمازا بودن فرآیند جذب، با افزایش دما ثابت توزیع کاهش می‌یابد و کارایی استخراج کم می‌شود. بنابراین دستیابی به یک دمای بهینه که وابسته به بافت نمونه، پوشش فیبر و برهم کنش‌های بین آن‌ها است، بسیار مهم می‌باشد. به این ترتیب برای بررسی تغییر دما بر روی کارایی استخراج، محلول‌های حاوی مخلوط آنالیت‌ها با قدرت یونی ۵ درصد وزنی-حجمی در دماهای مختلف از ۱۰ تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه استخراج شدند. برای تنظیم دما از حمام آب استفاده شد و برای تست دماهای کمتر از دمای محیط قطعات یخ به حمام اضافه شد. دمای محفظه تزریق و مدت زمان ماند فیبر در محفظه به ترتیب ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد و ۲ دقیقه بود. با توجه به نمودار سطح پیک‌های رسم شده در شکل ۵ دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد برای ادامه کار انتخاب شد.

چون SPME یک فرآیند تعادلی است، مطالعه و بررسی وابستگی مقدار آنالیت استخراج شده به زمان استخراج امکان تعیین تجربی زمان تعادل را ایجاد می‌کند. به منظور بهینه‌سازی زمان استخراج، محلول‌هایی حاوی مخلوط بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و ایزومرهای زایلین با قدرت یونی ۵ درصد وزنی-حجمی در مدت زمان‌های ۵ تا ۲۵ دقیقه در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد استخراج شدند. سرعت همزن نیز در حداکثر مقدار خود تنظیم گردید. پس از زمان‌های تعیین شده، فیبر به داخل سوزن ابزار SPME عقب کشیده شده و بلافاصله به محفظه تزریق دستگاه کروماتوگرافی گازی با دمای ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد وارد و پس از ۲ دقیقه، فیبر از محفظه خارج شد. سطح زیر پیک هر یک از اجزای نمونه به عنوان تابعی از میزان استخراج مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج ارائه شده زمان استخراج ۱۵ دقیقه برای BTEX مناسب تشخیص داده شد (شکل ۵).

به علت غیر قطبی بودن آنالیت‌های مورد اندازه‌گیری، هر عاملی که باعث قطبی‌تر شدن محلول گردد، می‌تواند طبق اثر نمک موجب کاهش حلالیت آنالیت‌ها و در نتیجه افزایش جذب توسط پوشش فیبر شود. بنابراین انتظار می‌رود با افزایش نمک که به منزله افزایش قدرت یونی محلول است، مقدار جذب افزایش یابد. برای بررسی این پارامتر، محلول‌هایی از مخلوط آنالیت‌ها که نسبت به سدیم کلراید به ترتیب ۰، ۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ درصد وزنی-حجمی بودند، تهیه شد و در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه تحت عمل استخراج قرار گرفتند. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش میزان نمک تا ۵ درصد وزنی-حجمی راندمان استخراج آنالیت‌ها افزایش و پس از آن به دلیل افزایش ویسکوزیته محلول با شیب کمی رو به کاهش می‌گذارد (شکل ۵). بنابراین میزان ۵ درصد وزنی-حجمی به عنوان مقدار بهینه به کار رفت.



شکل ۵. اثر دمای استخراج (a)، زمان (b) و مقدار نمک (c) در کارایی استخراج

Figure 5. The effect of extraction temperature (a), extraction time (b) and salt amount (c) in extraction efficiency

#### ۳-۴ ارزیابی روش

گستره خطی، تکرارپذیری، تکثیرپذیری و حد تشخیص از مهمترین معیارهای شایستگی یک روش تجزیه‌ای می‌باشند. تکرارپذیری نشان دهنده میزان دقت در یکسری از نتایج به دست آمده در یک دوره زمانی می‌باشد و هرچه مقدار آن بیشتر باشد، دقت آن روش بالاتر خواهد بود و هر چه حد تشخیص پایین‌تر باشد امکان تجزیه نمونه‌هایی با غلظت کمتر از آنالیت‌ها فراهم خواهد شد.

برای تعیین گستره خطی روش، محلول‌هایی حاوی مخلوط BTEX با غلظت‌های مختلف تهیه و تحت شرایط بهینه مورد آزمایش قرار گرفتند. در نهایت گستره خطی با رسم منحنی کالیبراسیون مشخص شد (جدول ۱). ضرایب همبستگی مربوطه بین ۰/۹۸۷۴ و ۰/۹۹۸۳ متغیر و قابل قبول بود.

تکرارپذیری برای غلظتی که در گستره قابل کاربرد روش قرار دارد در یک روز و در چند روز متوالی مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور از محلول مخلوط BTEX با غلظت ۱/۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر طبق شرایط بهینه پنج بار استخراج انجام شد و انحراف استاندارد نسبی محاسبه و در جدول ۱ گزارش شد. برای بررسی تکثیرپذیری پوشش‌های سنتز شده، سه فیبر با شرایط بهینه تهیه گردید و عمل استخراج توسط هر کدام به طور جداگانه در غلظت ۱/۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر انجام شد و نتایج در جدول ۱ گزارش شد.

غلظتی از نمونه که سه برابر انحراف استاندارد نمونه شاهد ایجاد کند را به عنوان حد تشخیص روش تعیین می‌کنند. برای به دست آوردن آن ابتدا ده استخراج بر روی نمونه شاهد انجام شد و انحراف استاندارد سطح زیر پیک‌ها محاسبه گردید. حد تشخیص ترکیبات هدف در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱. ارقام شایستگی مربوط به روش حاضر

Table 1. The figures of merit for the presented method

| انحراف استاندارد نسبی (%)<br>Relative standard deviation |                      |                     | حد تشخیص (ng mL <sup>-1</sup> )<br>Detection limit | ضریب همبستگی<br>Correlation coefficient | گستره خطی (ng mL <sup>-1</sup> )<br>Linear range | آنالیت<br>Analyte              |
|--|----------------------|---------------------|--|---|--|--------------------------------|
| فیبر به فیبر<br>Fiber-to-fiber                           | بین روز<br>Inter-day | روزانه<br>Intra-day |  |   |  |                                |
| 6.5  | 5.3                  | 4.8                 | 0.01   | 0.9958                                  | 0.1-500  | بنزن<br>Benzene                |
| 7.9  | 6.1                  | 4.2                 | 0.04   | 0.9874                                  | 0.5-500  | تولوئن<br>Toluene              |
| 9.3  | 6.9                  | 5.5                 | 0.03   | 0.9891                                  | 0.5-500  | اتیل بنزن<br>Ethylbenzene      |
| 10.2   | 8.7                  | 5.8                 | 0.05   | 0.9983                                  | 0.1-500  | ارتو زایلن<br>o-Xylene         |
| 8.6  | 7.4                  | 6.6                 | 0.02   | 0.9905                                  | 0.5-500  | متا و پارا زایلن<br>m,p-Xylene |

### ۳-۵ آنالیز نمونه‌های حقیقی

برای مطالعه کارایی روش در نمونه‌های حقیقی از چندین نمونه آب استفاده شد. پساب کارخانه زغالشویی زرنند به عنوان نمونه یک، آب کشاورزی در نزدیکی کارخانه زغالشویی زرنند و مجتمع کک سازی و قطران زرنند به ترتیب به عنوان نمونه دو و سه، آب شرب شهر زرنند به عنوان نمونه چهار و آب رودخانه روستای سه کنج کرمان (به عنوان شاهد) در بطری‌های شیشه‌ای کهربایی در بهار ۱۴۰۳ جمع‌آوری شده و بلافاصله در یخچال قرار گرفتند. این نمونه‌ها ابتدا توسط فیلتر میلی‌پور صاف و سپس با سه اندازه‌گیری تکراری مقدار ترکیبات BTEX موجود در آن‌ها با روش میکرواستخراج فاز جامد از فضای فوقانی و با استفاده از فیبر استخراجی با پوشش سنتز شده جدید آنالیز شده و نتایجی که از کروماتوگرافی گازی مجهز به آشکارساز جرمی بدست آمده در جدول ۲ گزارش شد. مقدار انحراف استاندارد حاصل از سه اندازه‌گیری برای هر آنالیت نیز مشخص شده است. برای تعیین درصد بازیابی ترکیبات مورد مطالعه در نمونه حقیقی، از آب رودخانه روستا استفاده شد. نمونه‌ای با غلظت بالا و نمونه‌ای با غلظت پایین از گستره خطی انتخاب و مورد اندازه‌گیری قرار گرفت و نتایج در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲. نتایج بدست آمده برای نمونه‌های حقیقی با روش حاضر

Table 2. The results obtained from real samples by the presented method

| درصد بازیابی<br>Recovery (%) |                         | غلظت (ng ml <sup>-1</sup> )<br>Concentration |   |                      |                      |                          | آنالیت<br>Analyte              |
|------------------------------|-------------------------|--|---|----------------------|----------------------|--------------------------|--------------------------------|
| 10 ng mL <sup>-1</sup>       | 1.0 ng mL <sup>-1</sup> | نمونه شاهد<br>Blank sample                   | نمونه چهار<br>Sample 4                    | نمونه سه<br>Sample 3 | نمونه دو<br>Sample 2 | نمونه یک<br>Sample 1     |                                |
| 91                           | 96                      | یافت نشد<br>Not detected                     | کمتر از حد تشخیص<br>Below detection limit | 1.8±0.2              | 2.3±0.1              | 6.0±0.5                  | بنزن<br>Benzene                |
| 99                           | 85                      | یافت نشد<br>Not detected                     | یافت نشد<br>Not detected                  | 7.4±0.6              | 5.9±0.4              | 3.9±0.3                  | تولون<br>Toluene               |
| 105                          | 98                      | یافت نشد<br>Not detected                     | یافت نشد<br>Not detected                  | 5.5±0.4              | 2.7±0.3              | 4.7±0.3                  | اتیل بنزن<br>Ethylbenzene      |
| 93                           | 102                     | یافت نشد<br>Not detected                     | یافت نشد<br>Not detected                  | 8.1±0.7              | 7.3±0.7              | یافت نشد<br>Not detected | ار تو زایلن<br>o-Xylene        |
| 101                          | 94                      | یافت نشد<br>Not detected                     | کمتر از حد تشخیص<br>Below detection limit | 7.5±0.6              | 4.5±0.3              | 5.0±0.3                  | متا و پارا زایلن<br>m,p-Xylene |

#### ۴- نتیجه گیری

در کار تحقیقاتی حاضر، روش میکرواستخراج فاز جامد، با استفاده از یک جاذب جدید نانوساختار پوشانده شده بر روی سیم استیل برای استخراج و پیش تغلیظ ترکیبات BTEX به کار برده شد. در واقع یکی از بهترین روش‌ها برای استخراج ترکیبات فرار استفاده از روش‌های بدون حلال مانند روش میکرواستخراج فاز جامد از فضای فوقانی است. این روش زمان کمتری نسبت به سایر روش‌ها می‌گیرد و فرآیند آسانی است. روش ارائه شده، حد تشخیص پایین، بازیابی بالا و گستره خطی قابل توجهی دارد. از طرفی الکتروپلیمریزاسیون نانوکامپوزیت پلی (N- فنیل پیرول)/ نانولوله‌های کربنی هلیکال روی بستر استیل روشی ساده، سریع، ارزان و تکرار پذیر می‌باشد. پوشش بدست آمده یکنواخت، مقاوم در برابر حرارت، متخلخل، از نظر شیمیایی و مکانیکی بسیار پایدار و چسبنده به سطح بستر است. به دلیل وجود برهمکنش‌های  $\pi-\pi$  بین پلی (N- فنیل پیرول) و BTEX و مساحت سطح به حجم بالای نانوهلیکال‌های کربنی، از ظرفیت جذب بالایی برخوردار است. نانو لوله‌های کربنی هلیکال به دلیل شکل هندسی مارپیچ نسبت به نانولوله‌های کربنی مساحت سطح بیشتر و مقاومت حرارتی و مکانیکی بالاتری دارند و استفاده از آن‌ها در این نانوکامپوزیت باعث می‌شود که به طور مکرر (حداقل ۱۰۰ مرتبه) بدون کاهش کارایی از آن استفاده کرد. بنابراین نانوکامپوزیت تهیه شده به عنوان پوشش جدیدی در روش میکرواستخراج فاز جامد می‌تواند جایگزین مناسبی برای پوشش‌های تجاری و سایر پوشش‌هایی که تا به حال به کار رفته‌اند، باشد.

---

## References

- [1] Elia, E.A., Stylianos, M., Agapiou A. (2024) "Investigation on the source of VOCs emission from indoor construction materials using electronic sensors and TD-GC-MS". *Environmental Pollution*, 348, 123765. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.123765>
- [2] Liu, A., Hong, N., Zhu, P., Guan, Y. (2018) "Characterizing benzene series (BTEX) pollutants build-up process on urban roads: Implication for the importance of temperature". *Environmental Pollution*, 242, 596-604. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.045>
- [3] Mokammel, A., Rostami, R., Niazi, S., Asgari, A., Fazlzadeh, M. (2022) "BTEX levels in rural households: Heating system, building characteristic impacts and lifetime excess cancer risk assessment". *Environmental Pollution*, 298, 118845. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.118845>
- [4] Zahed, M.A., Salehi, S., Akbarzadeh Khoei, M., Esmaili, P., Mohajeri, L. (2024) "Risk assessment of Benzene, Toluene, Ethyl benzene, and Xylene (BTEX) in the atmospheric air around the world: A review". *Toxicology in Vitro*, 98, 105825. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2024.105825>
- [5] Li, N., Zhang, Z., Li, G. (2024) "Recent advance on microextraction sampling technologies for bioanalysis". *Journal of Chromatography A*, 1720, 464775. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2024.464775>
- [6] Potter, D., Pawliszyn, J. (1992) "Detection of substituted benzenes in water at the pg/ml level using solid-phase microextraction and gas chromatography ion trap mass spectrometry". *Journal of Chromatography A*, 625, 247-255. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(92\)85209-C](https://doi.org/10.1016/0021-9673(92)85209-C)
- [7] Huang, F.J., Shi, Y., Cao, J. (2024) "Recent advances and applications of novel advanced materials in solid-phase microextraction for natural products". *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 178, 117858. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2024.117858>
- [8] Heydari, M., Saraji, M., Jafari, M.T. (2020) "Electrochemically prepared three-dimensional reduced graphene oxide-polyaniline nanocomposite as a solid-phase microextraction coating for ethion determination". *Talanta*, 209, 120576. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120576>
- [9] Behzadi, M. (2021) "Facile fabrication and application of poly(ortho-phenetidine) nanocomposite coating for solid-phase microextraction of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons from wastewaters". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 208, 111568. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111568>
- [10] Du, J., Zhao, F., Zeng, B. (2021) "Preparation of functionalized graphene and ionic liquid co-doped polypyrrole solid phase microextraction coating for the detection of benzoates preservatives". *Talanta*, 228, 122231. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122231>
- [11] Behzadi, M. (2023) "Determination of bisphenol A, B, F and S in canned foodstuffs and canned pet foods by solid-phase microextraction with polytyramine nanocomposite fiber". *Journal of Food Composition and Analysis*, 117, 105088. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.105088>
- [12] Ansari Dogaheh, M., Behzadi, M. (2019) "reparation of polypyrrole/nanosilica composite for solid-phase microextraction of bisphenol and phthalates migrated from containers to eye drops and injection solutions". *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 9(3), 185-192. <https://doi.org/10.1016/j.jpha.2019.03.006>
- [13] Du, J., Xia, Y., Zhao, F., Zeng, B. (2020) "Preparation of gold nanoparticles and barium coordination polymer doped polypyrrole solid-phase microextraction coating for the detection of nitropolycyclic aromatic hydrocarbons". *Microchemical Journal*, 159, 105467. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105467>
- [14] Behzadi, M., Noroozian, E., Mirzaei, M. (2018) "Electrodeposition of a copolymer nanocomposite for the headspace solid-phase microextraction of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes" . *Journal of the Iranian Chemical Society*, 15, 1391-1398. <https://doi.org/10.1007/s13738-018-1339-6>
- [15] Natarajan, B. (2022) "Processing-structure-mechanical property relationships in direct formed carbon nanotube articles and their composites: A review". *Composites Science and Technology*, 225, 109501. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2022.109501>

- [16] Chen, R., Xiao, Y., Zhitomirsky, I. (2023) "FeOOH-polypyrrole-multiwalled carbon nanotube ternary nanocomposite fabricated by liquid-liquid co-extraction technique for supercapacitors application". *Diamond and Related Materials*, 139, 110419. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110419>
- [17] Behzadi, M., Noroozian, E., Mirzaei, M. (2013) "A novel coating based on carbon nanotubes/poly-orthophenylenediamine composite for headspace solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons". *Talanta*, 108, 66-73. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.02.040>
- [18] Iijima, S. (1991) "Helical microtubules of graphitic carbon". *Nature*, 354, 56-58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
- [19] Lau, K.T., Lu, M. Hui, D. (2006) "Coiled carbon nanotubes: Synthesis and their potential applications in advanced composite structures", *Composites Part B: Engineering*, 37, 437-448. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2006.02.008>
- [20] Biro, L.P., Gyulai, J., Lambin, P., Nagy, J.B., Lazarescu, S., Mark, G.I., Fonseca, A., Surjan, P.R., Szekeres, Z., Thiry, P.A., Lucas, A.A. (1998) "Scanning tunnelling microscopy (STM) imaging of carbon nanotubes ". *Carbon*, 36(5-6), 689-696. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00046-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00046-3)
- [21] Zhang, X.B., Zhang, X.F., Bernaerts, D., van Tendeloo, G., Amelinckx, S., van Landuyt, J., Ivanov, V., Nagy, G.B. Lambin, P., Lucas, A.A. (1994) " The Texture of Catalytically Grown Coil-Shaped Carbon Nanotubules ". *Europhysics Letters*, 27(2), 141-141. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/27/2/011>
- [22] Raghubanshi, H., Dikio, E.D., Naidoo, E.B. (2016) "The Properties and Applications of Helical Carbon Fibers and Related Materials: A Review". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 44, 23-42. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.08.023>
- [23] Sharma, R., Yadav, A.K., Panwar, V., Kar, K.K. (2015) "Viscoelastic Properties of Coil Carbon Nanotube-coated Carbon Fiber-reinforced Polymer Nanocomposites". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 34(12), 941-950. <https://doi.org/10.1177/0731684415584432>
- [24] Yousefi, E., Sheidaei, A., Mahdavi, M., Baniassadi, M., Baghani, M., Faraji, G. (2017) "Effect of Nanofiller Geometry on the Energy Absorption Capability of Coiled Carbon Nanotube Composite Material". *Composites Science and Technology*, 153, 222-231. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.10.025>