



فصلنامه

# دانش آزمایشگاهی ایران

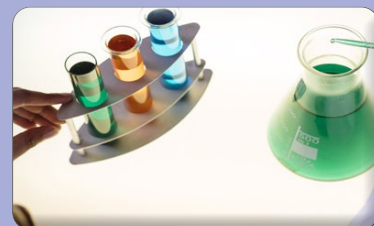
سال یازدهم ■ شماره ۳ ■ پاییز ۱۴۰۲ ■ شماره پیاپی ۴۳

ISSN 2538-3450



## تعیین و ارزیابی منابع عدم قطعیت در آزمون کشتش

حضور شبکه آزمایشگاهی و مراکز عضو در چهاردهمین نمایشگاه بین‌المللی فناوری نانو



ارزیابی عدم قطعیت اندازه‌گیری در آزمایشگاه‌ها با ارائه یک نمونه عینی



مروری بر اهمیت و طبقه‌بندی روش واکنش زنجیره پلیمرز در زمان واقعی و کاربرد آن در صنایع غذایی



ساخت نانوزیست کامپوزیت کیتوسان-هالوسیت به‌عنوان جاذب برای روش ریزاستخراج فیلم نازک



کالیبراسیون مرتبه بالا و آنالیز داده‌ها در کروماتوگرافی



نقش پایگاه داده COMAR برای مواد مرجع

## نویسندگان

مهتاب تارمی<sup>۱\*</sup>محمد سراجی<sup>۲</sup>، نرگس مهرافزا<sup>۳</sup>

۱. فوق دکتری شیمی تجزیه، استاد شیمی تجزیه دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی اصفهان
۲. دانشجوی دکتری شیمی تجزیه دانشگاه کاشان، مدیر فنی آزمایشگاه شیمی شهرک علمی و تحقیقاتی اصفهان
۳. دکتری شیمی تجزیه، دانشگاه صنعتی اصفهان

\*Mahtab.tarami@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۷/۱۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۸/۰۷

# ساخت نانوزیست کامپوزیت کیتوسان-هالوسیت به عنوان جاذب برای روش ریزاستخراج فیلم نازک

## واژه‌های کلیدی

کیتوسان، هالوسیت، ریزاستخراج فیلم نازک، ۱۷-آلفا اتینیل استرادیول، نمونه‌های آبی

## چکیده

این مقاله، یک جاذب سازگار با محیط‌زیست مبتنی بر نانوکامپوزیت هالوسیت-کیتوسان برای ریزاستخراج فیلم نازک را معرفی می‌کند. کیتوسان به‌عنوان یک پلیمر زیست تخریب‌پذیر و زیست سازگار برای تهیه جاذب فیلم نازک استفاده شد. برای بهبود مقاومت مکانیکی و شیمیایی فیلم و افزایش کارایی جذب، نانولوله‌های هالوسیت با کیتوسان ترکیب شدند تا جاذب فیلم نازک تهیه شود. این فیلم برای ریزاستخراج فیلم نازک ۱۷-آلفا اتینیل استرادیول و به دنبال آن اندازه‌گیری به روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا مجهز به عنصر تشخیص فلورسانس استفاده شد. عوامل موثر مانند میزان کیتوسان و هالوسیت، قدرت یونی محلول نمونه، نوع و حجم حلال و جاذب، زمان استخراج و واجذب بهینه شدند. محدوده دینامیکی خطی روش در محدوده  $10^{-1} - 50$   $\mu\text{g/L}$  و حد تشخیص و انحراف استاندارد نسبی روش به ترتیب  $0.4$  و  $9$  درصد بود. این روش، برای نمونه‌های آب رودخانه، فاضلاب و آب لوله‌کشی اعتبارسنجی و درصد بازیابی‌ها در محدوده  $106 - 67$  درصد حاصل شد.

## مقدمه

ریزاستخراج فیلم نازک<sup>۱</sup> نوعی از ریزاستخراج فاز جامد<sup>۲</sup> است که در آن یک لایه نازک از جاذب با مساحت سطح بالا به‌عنوان فاز استخراج استفاده می‌شود. در TFME، به دلیل ویژگی‌های سطح ویژه، ظرفیت استخراج از روش‌های رایج SPME بیشتر است. از طرفی، لایه نازک جاذب باعث شده‌است که زمان رسیدن به تعادل از SPME کمتر باشد [۱]. از زمان ارائه روش TFME تاکنون پوشش‌های مختلف مانند پلی دی متیل سیلوکسان، پلی دوپامین، پلی آنیلین/نایلون ۶، نانوکامپوزیت پلی‌آمید-نانوذرات اکسید روی، پلی دی متیل سیلوکسان/ژئولیت ۵، پلی اکریلونیتریل/ژئولیت ایمیدازول ۸، پلی استایرن/چارچوب آلی فلزی ۱۹۹ ارائه شده‌اند [۲ تا ۸]. برای سنتز بیشتر جاذب‌ها، واکنشگرها و حلال‌های آلی سمی و خطرناک استفاده می‌شود و در مقالات گزارش شده، سنتز و استفاده از فیلم‌های دوستدار محیط‌زیست کمتر گزارش شده‌است [۳].

اخیراً نانورس‌ها مانند نانولوله‌های هالوسیت در ساخت نانوکامپوزیت‌ها به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند

[۹ تا ۱۲]. نانولوله‌های هالوسیت دارای شبکه بلوری چهار وجهی منتظم اکسید سیلیکا و هشت وجهی منتظم اکسید آلومینا هستند [۱۳]. پایداری دمایی و مکانیکی مناسب، مساحت سطح و ظرفیت جذب بالا، ارزان، سمیت کم و دوستدار محیط زیست بودن نانورس‌ها، دلیل اصلی استفاده آنها در تهیه و ساخت نانوکامپوزیت‌ها است. نانوکامپوزیت‌های متنوع از هالوسیت‌ها مانند نانولوله‌های هالوسیت-گرافن اکسید-پلی تیوفن [۹]، نانولوله‌های هالوسیت-پلی آنیلین [۱۰]، نانولوله‌های هالوسیت عامل دار شده با نانوذرات طلا [۱۱] و نانولوله‌های هالوسیت مغناطیسی مولکولی [۱۲] به‌عنوان فاز استخراج برای تجزیه و تحلیل ترکیبات مختلف در مقالات قبلی گزارش شده‌اند.

کیتوسان، یک پلیمر زیست تخریب پذیر با گروه‌های عاملی هیدروکسیل و آمینو فراوان در ساختار خود است. خواص آبدوستی، زیست سازگاری، عدم سمیت و قابلیت جذب بالا، کیتوسان را به‌عنوان یک پلیمر در زمینه‌های مختلف زیست پزشکی، تصفیه آب و علوم جداسازی تبدیل کرده است [۱۴ تا ۱۷]. علاوه بر این، کیتوسان در تهیه کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار گرفته است؛ زیرا دارای گروه‌های آمینو و هیدروکسیل فراوانی است که می‌تواند با ترکیبات آلی و معدنی تعامل داشته باشند و به‌عنوان یک غشاء، کاربردهای زیادی در سیستم‌های زیست پزشکی و تصفیه آب دارد. با این حال، ایراد اصلی فیلم کیتوسان، پایداری مکانیکی و شیمیایی ضعیف آن است [۱۸]. برای کاهش این نقص در عملکرد مواد معدنی مختلف به‌عنوان مثال، گاما-گلیسی دوکسی پروپیل و تری متوسیلان [۱۹]، دی اکسید سیلیکون<sup>۳</sup> [۲۰]، دی اکسید تیتانیوم<sup>۴</sup> [۲۱] و زئولیت [۲۲] با پلیمر کیتوسان ترکیب شده‌اند.

در چند سال گذشته، تلاش‌هایی برای کاربرد پلیمر کیتوسان در زمینه استخراج صورت گرفته است. به‌عنوان جاذب استخراج، کیتوسان در فیبر SPME [۲۳ و ۲۴]، استخراج فاز جامد مغناطیسی [۲۵]، SPME درون لوله‌ای [۲۶] و پراکندگی فاز جامد ماتریس [۲۷] استفاده شده است. با این حال، طبق اطلاعات ما، هیچ گزارشی در مورد استفاده از کیتوسان در روش TFME تاکنون منتشر نشده است. دلیل این امر، پایداری مکانیکی پایین فیلم نازک کیتوسان است. در این روش، نانولوله‌های هالوسیت را برای بهبود پایداری مکانیکی و کارایی جذب فیلم به کیتوسان وارد کردیم تا به‌عنوان جاذب در TFME استفاده شود.

۱۷-آلفا اتینیل استرادیول، به‌عنوان یک ماده شیمیایی، در عملکرد غدد درون ریز اختلال ایجاد می‌کند و عملکرد عادی هورمون‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد. به‌طور معمول، این مواد از طریق تصفیه‌خانه فاضلاب، فاضلاب کارخانه‌های داروسازی و بیمارستان‌ها رها می‌شوند و در معرض قرار گرفتن آنها می‌تواند منجر به مشکلات سلامتی مانند افزایش خطر ابتلا به سرطان سینه و اختلالات تولید مثل شود. به دلیل تأثیرات نامطلوب ۱۷-آلفا اتینیل استرادیول برای سلامتی، اندازه‌گیری این ترکیب در نمونه‌های زیست‌محیطی حائز اهمیت است [۲۸].

در این روش، تهیه فیلم نانوکامپوزیت زیست‌سازگار بر پایه کیتوسان و هالوسیت برای استفاده در روش TFME گزارش شده است. از فیلم نانوزیست کامپوزیت برای استخراج ۱۷-آلفا اتینیل استرادیول از نمونه‌های آب و فاضلاب استفاده شد. از کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا مجهز به آشکارساز فلورسانس برای اندازه‌گیری استفاده شد. تأثیر عوامل آزمایشگاهی (مانند مقدار کیتوسان، هالوسیت، قدرت یونی نمونه، زمان استخراج، نوع حلال، حجم و زمان واجذب) روی عملکرد استخراج بررسی شد.

## بخش آزمایشگاهی

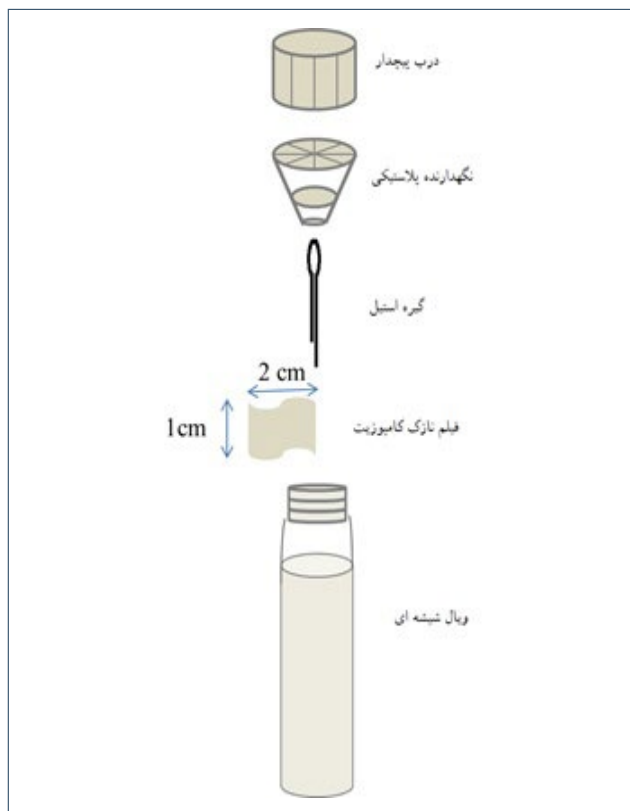
### مواد شیمیایی و محلول‌ها

کیتوسان با جرم مولکولی ۳۰۰,۰۰۰-۱۰۰,۰۰۰ Da با ۹۰ درصد داستیل‌شدن، هالوسیت و ۱۷-آلفا اتینیل استرادیول، سدیم هیدروکسید، استیک اسید ۹۶ درصد و سدیم سولفات، متانول، استونیتریل، استون و ایزوپروپانول با درجه خلوص HPLC خریداری شد. آب خالص با دستگاه فیلتراسیون تهیه شد. محلول مادر ۱۷-آلفا اتینیل استرادیول در متانول تهیه و محلول‌های روزانه از محلول مادر تهیه شد.

### دستگاهوری

اندازه‌گیری کروماتوگرافی با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا<sup>۵</sup> مجهز به آشکارساز فلورسانس (HP 1046) و یک شیر تزریق دستی (حلقه نمونه ۲۰ μL) انجام شد. از یک ستون C8 (طول ۱۵۰ mm × قطر داخلی ۳/۰ mm، اندازه ذرات ۳ μm) برای جداسازی استفاده شد. یک ستون محافظ (۱۰ mm × ۳) به ستون تجزیه‌ای متصل شد. طول موج برانگیختگی و انتشار به ترتیب روی ۲۰۳ nm و ۳۰۲ nm تنظیم و فاز متحرک با ترکیب ۷۰ درصد استونیتریل و ۳۰ درصد آب با سرعت جریان ۰/۵ mL.min از ستون عبور داده

رسید، لایه نازک همراه پین از نگهدارنده پلی اتیلنی درپوش جدا و به مدت ۵ ثانیه در آب غوطه‌ور و جاذب لایه نازک تا حدی با استفاده از یک دستمال تمیز خشک شد. برای جذب آنالیت، فیلم نازک در ویال شیشه‌ای کوچک (قطر داخلی mm ۴) حاوی  $110 \mu\text{L}$  متانول رول و به مدت ۵ دقیقه نگهداشته و پس از آن،  $20 \mu\text{L}$  از محلول به HPLC تزریق شد.



شکل (۲): نمای کلی تجهیز استخراج [۳۹].

### • نمونه‌های واقعی

پساب شهری از جریان ورودی تصفیه‌خانه فاضلاب دانشگاه صنعتی اصفهان (اصفهان، ایران)، نمونه آب رودخانه، از رودخانه زاینده‌رود در مرکز شهر (اصفهان، ایران) و آب لوله‌کشی از دانشگاه صنعتی اصفهان (اصفهان، ایران) جمع‌آوری شد. نمونه‌های آب قبل از استخراج با استفاده از فیلتر نایلونی  $1 \mu\text{m}$   $0/45$  فیلتر شدند.

### • بحث و نتایج

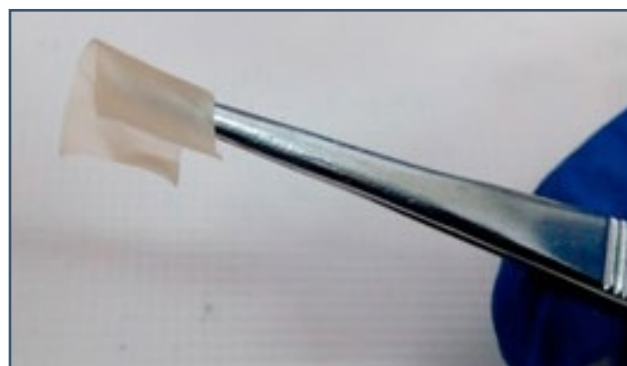
#### • ویژگی‌های فیلم هالوسیت / کیتوسان

ریخت‌شناسی فیلم هالوسیت/کیتوسان با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۱۰</sup> مورد مطالعه قرار گرفت. تصویر فیلم در شکل (۳) نشان داده شده‌است. ادغام هالوسیت در پلیمر کیتوسان را می‌توان در تصویر مشاهده کرد.

شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی<sup>۶</sup> برای بررسی مورفولوژی فیلم هالوسیت/کیتوسان استفاده شد. طیف FT-IR در حالت ATR با استفاده از طیف‌سنج مادون قرمز<sup>۷</sup> به‌دست آمد. دستگاه پراش‌سنج<sup>۸</sup> برای دستیابی به الگوی XRD استفاده شد. مساحت سطح فیلم با استفاده از تخلخل‌سنج<sup>۹</sup> به‌دست آمد.

### • تهیه فیلم نانوزیست کامپوزیت

براساس مطالعه قبلی، نانوزیست کامپوزیت با تغییرات جزئی تهیه شد [۲۹]. به‌طور خلاصه،  $15 \text{ mm}$  محلول اسید استیک ۱ درصد حاوی  $0/3 \text{ g}$  کیتوسان و  $0/045 \text{ g}$  از نانورس تهیه شد. نانورس هالوسیت با استفاده از امواج فراصوت در محلول پراکنده و سوسپانسیون به مدت ۴ ساعت در دمای  $60^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد و سپس یک شب در دمای اتاق هم‌زده شد. سوسپانسیون در پتری دیش پلی پروپیلن (با قطر داخلی  $7/5 \text{ cm}$ ) ریخته و در آن با دمای  $60^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. برای خنثی کردن اسید استیک باقیمانده، فیلم خشک شده در  $25 \text{ mm}$  سدیم هیدروکسید  $1 \text{ mol/l}$  به مدت ۱۵ دقیقه غوطه‌ور و سپس با آب خالص شسته شد. فیلم انعطاف‌پذیر به‌دست آمده به قطعات  $2 \times 1 \text{ cm}$  سانتی‌متر بریده شد. عکس فیلم نازک واقعی در شکل (۱) نشان داده شده‌است.



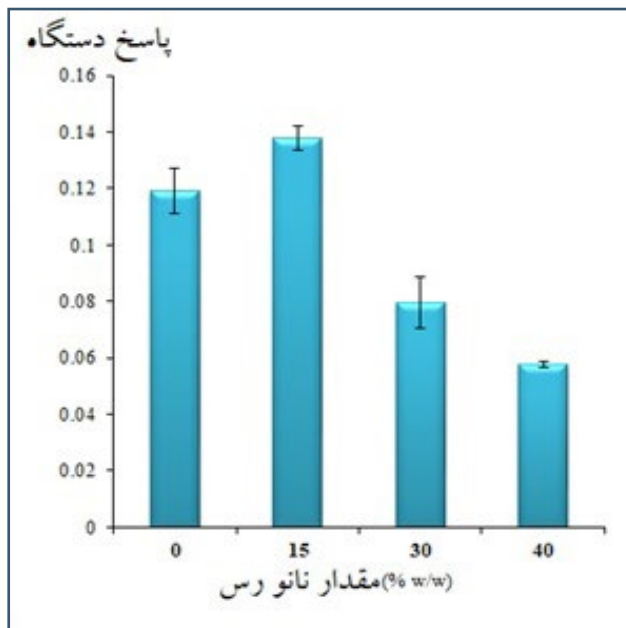
شکل (۱): تصویر فیلم نازک کیتوسان/هالوسیت [۳۹].

### • روش ریزاستخراج فیلم نازک

قبل از شروع فرآیند ریزاستخراج، فیلم نازک به مدت ۱۰ دقیقه در آب غوطه‌ور شد تا متورم شود و انعطاف‌پذیری آن افزایش یابد. سپس فیلم با استفاده از یک دستمال تمیز تا حدی خشک شد. یک ویال شیشه‌ای درپیش‌دار  $15 \text{ mL}$  حاوی  $14 \text{ mL}$  محلول نمونه برای TFME استفاده شد. جاذب لایه نازک در بالای ویال شیشه‌ای با استفاده از یک پین از جنس استیل ضد زنگ و نگهدارنده پلی اتیلنی متصل به درپوش ویال ثابت شد (شکل (۲)). محلول نمونه با استفاده از لرزاننده با سرعت  $210$  دور در دقیقه را هم‌زده و استخراج در دمای اتاق به مدت  $30$  دقیقه انجام شد. هنگامی که استخراج به پایان

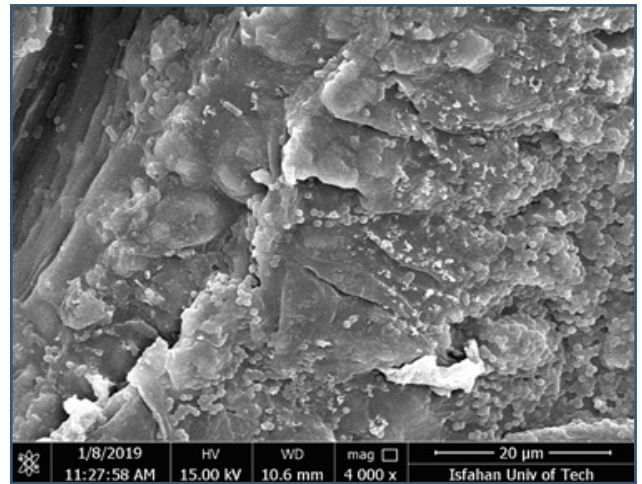
### • تهیه جاذب لایه نازک

برای بهینه‌سازی اثر مقدار هالوسیت بر استخراج آنالیت، فیلم نازک با نسبت وزنی مختلف هالوسیت به کیتوسان (۰، ۱۵، ۳۰ و ۴۰ درصد وزنی/وزنی) سنتز و برای استخراج آنالیت مطابق روش‌های مورد بحث در بخش‌های (۲-۳) و (۲-۴) استفاده شد. داده‌ها (شکل (۴)) نشان داد که فیلم با نسبت وزنی ۱۵ درصد کارایی بهتری را برای استخراج ۱۷-آلفا-اتینیل استرادیول ارائه کرد. نانوساختار هالوسیت نسبت سطح به حجم زیادی را فراهم کرد و کارایی استخراج را بهبود بخشید. در مقادیر بالاتر نانوس، تجمع هالوسیت می‌تواند سطح موثر را کاهش دهد؛ بنابراین، کارایی استخراج کاهش می‌یابد.



شکل (۴): اثر مقدار هالوسیت بر کارایی استخراج فیلم با استفاده از ۱۰ mL محلول استیک (۱ درصد وزنی) حاوی ۲۰ g کیتوسان و نسبت وزنی مختلف نانوس به کیتوسان تهیه شد (حلال شستشو: متانول، حجم حلال شست و شو: ۲۵۰ μL، زمان استخراج: ۴۰ دقیقه و زمان واجذب هوا: ۱۰ دقیقه) [۳۹].

برای تهیه فیلم نازک از محلولی حاوی ۲ g کیتوسان و ۰/۳ نانوس در ۱۰۰ mL محلول اسید استیک ۱ درصد استفاده شد. برای ساخت لایه‌های نازک با ضخامت‌های مختلف ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ از محلول ذکر شده به ظروف پتری پلی پروپیلن اضافه شد. سپس از فیلم‌ها برای استخراج آنالیت استفاده و برای استخراج از محلول آنالیت با غلظت ۵۰ μg/L استفاده شد. پس از استخراج، فیلم‌های بارگذاری شده با استفاده از ۲۵۰ μL متانول طی ۱۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک شسته شدند. نتایج نشان داد که فیلم تهیه شده با استفاده از ۱۵ mL محلول کیتوسان، بهترین کارایی را دارد (شکل (IV)، اطلاعات تکمیلی). ضخامت فیلم با استفاده از میکروسکوپ نوری ۱۵ μm محاسبه شد. در حجم‌های بیش از ۱۵ mL، بازده استخراج به دلیل کاهش سرعت انتقال جرم آنالیت در فیلم‌های ضخیم‌تر کاهش یافت.



شکل (۳): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از مقطع عرضی کامپوزیت کیتوسان/هالوسیت [۳۹].

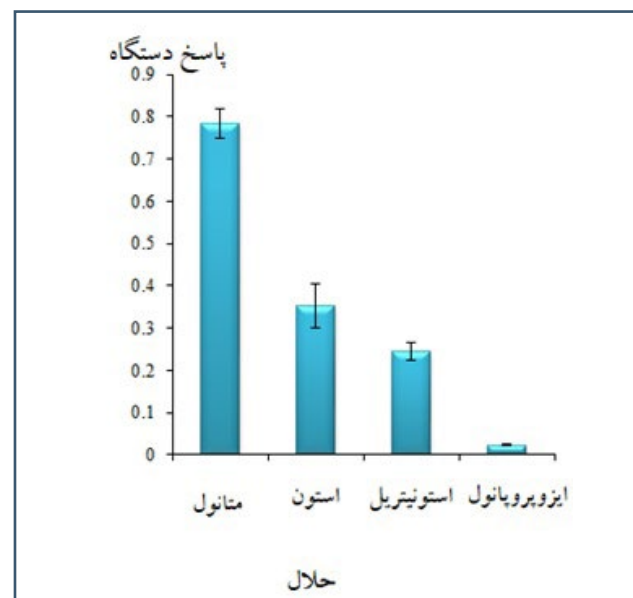
طیف‌سنجی اشعه ایکس پراکندگی انرژی<sup>۱۱</sup> برای فیلم هالوسیت/ کیتوسان نیز به دست آمد. سیلیس، اکسیژن، نیتروژن و کربن در اندازه‌گیری EDX مشاهده شد. بررسی انجام شده وجود هالوسیت را تایید کرد. مساحت سطح از آنالیز بی ای تی<sup>۱۲</sup>، ۱/۶۴ g/m<sup>۲</sup> به دست آمد.

طیف FT-IR فیلم هالوسیت/کیتوسان در شکل (I) (اطلاعات تکمیلی) نمایش داده شده است. قله در محدوده ۳۶۰۰-۳۰۰۰ cm<sup>-۱</sup> به ارتعاش کششی گروه‌های O-H نسبت داده می‌شود. قله در محدوده ۲۸۷۵ و ۲۹۲۵ cm<sup>-۱</sup> به پیوندهای C-H اختصاص داده می‌شوند. قله در ۳۶۹۱ cm<sup>-۱</sup> به دلیل ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل سطح داخلی هالوسیت است. قله در محدوده ۱۱۵۱ cm<sup>-۱</sup> و ۱۳۷۵ cm<sup>-۱</sup> به ارتعاش نامتقارن گروه‌های Co و خمشی گروه‌های C-H کیتوسان نسبت داده می‌شوند. قله در ۱۶۴۹ cm<sup>-۱</sup>، به دلیل گروه امید کیتوسان است. قله در محدوده ۱۰۲۵ cm<sup>-۱</sup>، به دلیل ارتعاش کششی گروه‌های Si-O از هالوسیت است. خمشی NH آمین اولیه کیتوسان در ۱۵۸۷ cm<sup>-۱</sup> مشاهده شد [۲۹ و ۳۰]. الگوی XRD فیلم (شکل (II)، اطلاعات تکمیلی) پیک پراش را در حدود ۲θ = ۲۰ نشان داد که به ترتیب به شاخص‌های (۱۱۰) و (۰۲۰۱) برای کیتوسان و هالوسیت نسبت داده می‌شود. قله پراش در حدود ۲θ = ۱۲ به صفحات هالوسیت (۰۰۱) اختصاص داده شده است [۳۱]. نمایی از برهم‌کنش بین آنالیت و جاذب در شکل (III) (اطلاعات تکمیلی) نشان داده شده است. کیتوسان دارای گروه‌های هیدروکسیل و آمین فراوانی در ساختار خود است که می‌تواند با گروه‌های هیدروکسیل هالوسیت از طریق پیوند هیدروژنی برهم‌کنش داشته باشد. از آنجایی که آنالیت (۱۷-آلفا-اتینیل استرادیول) دارای گروه‌های هیدروکسیل در ساختار خود است، آنها می‌توانند با گروه‌های عاملی قطبی جاذب (گروه‌های هیدروکسیل هالوسیت و گروه‌های آمین و هیدروکسیل کیتوسان) برهم‌کنش داشته باشند. به نظر می‌رسد برهم‌کنش‌های واندروالسی و پیوند هیدروژنی بین گروه‌های عاملی جاذب و آنالیت، نقش غالب را در سازوکار جذب داشته باشند.

## • ریزاستخراج لایه نازک

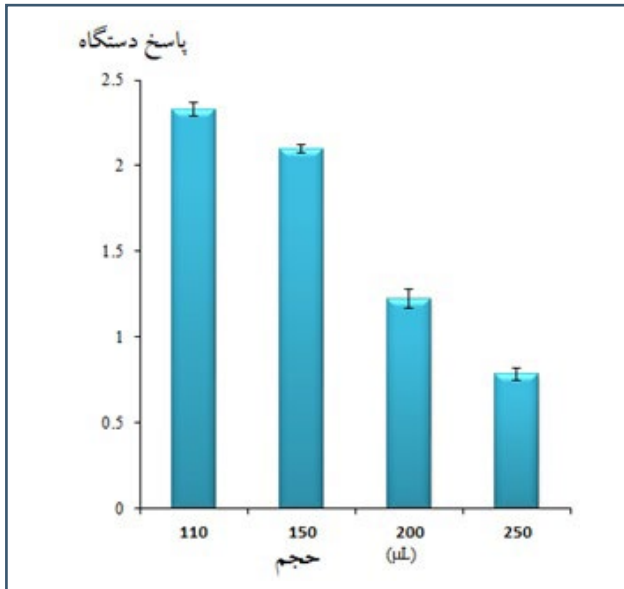
محلول‌های مختلف نمونه، حاوی مقادیر مختلف سولفات سدیم (۰، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۲۵ درصد وزنی/حجمی) برای بررسی اثر افزودن نمک بر استخراج آنالیت تهیه شد. با توجه به نتایج (شکل ۷)، اطلاعات تکمیلی، استخراج آنالیت از محلول حاوی ۲۰ درصد سدیم سولفات، بالاترین سیگنال تجزیه‌ای را ارائه داد. افزایش کارایی استخراج آنالیت با افزودن نمک را می‌توان با اثر نمک‌زدایی توضیح داد. با افزایش مقدار نمک، حلالیت آنالیت در محلول نمونه کاهش می‌یابد. بنابراین، انتقال آنالیت از محلول به جاذب افزایش می‌یابد. مقدار بالاتر سولفات سدیم تاثیر معناداری روی بازده استخراج نداشت.

حلال مورد استفاده برای واجذب آنالیت باید با آب قابل اختلاط باشد تا با آنالیز HPLC فاز معکوس سازگار شود. علاوه بر این، حلال‌های قطبی مناسب‌تر هستند؛ زیرا می‌توانند با گروه‌های عاملی آنالیت برهم‌کنش داشته باشند و کارایی واجذب را افزایش دهند. براساس عوامل ذکر شده، چهار حلال آلی شامل متانول، استونیتریل، استون و ایزوپروپانول مورد آزمایش قرار گرفتند. داده‌های تجربی (شکل ۵)) نشان داد که متانول، بهترین حلال برای شویش آنالیت از فیلم است. پس از بهینه‌سازی حلال شستشو، حجم‌های مختلف متانول (۱۱۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰) برای یافتن حجم کافی متانول به منظور واجذب آنالیت انتخاب شد. حجم‌های کمتر از ۱۱۰  $\mu\text{L}$  مورد بررسی قرار نگرفتند؛ زیرا در این صورت، فیلم به‌طور کامل پوشش درون حلال قرار نمی‌گرفت. بهترین حجم حلال واجذب، حداقل مقدار حلال است که بیشترین حساسیت را ایجاد کند.



شکل ۵: اثر نوع حلال شستشو بر کارایی استخراج فیلم با استفاده از ۱۵ mL محلول استیک (۱ درصد وزنی) حاوی ۰/۳ گ کیتوسان و ۰/۴۵ گ هالوسیت (حجم حلال شستشو: ۲۵۰  $\mu\text{L}$ ، زمان استخراج: ۴۰ دقیقه، زمان واجذب: ۱۰ دقیقه، غلظت نمک تهیه شده: ۲۰ درصد) [۳۹].

واجذب آنالیت در یک ویال کوچک انجام شد تا حجم حلال مورد نیاز برای پوشش فیلم را به حداقل برساند. براساس نتایج (شکل ۶)، ۱۱۰  $\mu\text{L}$  متانول بیشترین کارایی را به همراه داشت. در حجم حلال بالاتر، کارایی واجذب به دلیل اثر رقت، کاهش یافت.



شکل ۶: اثر حجم حلال شستشو بر کارایی استخراج فیلم با استفاده از ۱۵ mL محلول استیک (۱ درصد وزنی) حاوی ۰/۳ گ کیتوسان و ۰/۴۵ گ هالوسیت (حلال شستشو: متانول، زمان استخراج: ۴۰ دقیقه، زمان واجذب: ۱۰ دقیقه، غلظت نمک: ۲۰ درصد) تهیه شد [۳۹].

برای واجذب آنالیت، آزمایش‌ها در زمان‌های ۲، ۵ و ۱۰ دقیقه (در یا خارج از حمام فراصوت) انجام شد. همان‌طور که در شکل VI اطلاعات تکمیلی، مشاهده می‌شود، امواج فراصوت هیچ اثر قابل توجهی در واجذب آنالیت ندارد. براساس نتایج، در آزمایش‌های بعدی، واجذب به مدت ۵ دقیقه و خارج از حمام فراصوت انجام شد. زمان لازم برای استخراج آنالیت از محلول به فیلم با استفاده از زمان‌های استخراج ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ دقیقه بهینه‌سازی شد. نتایج شکل VII اطلاعات تکمیلی نشان داد که سیگنال تجزیه‌ای بعد از مدت ۵۰ دقیقه به حالت تعادل می‌رسد؛ اما به دلیل تفاوت کم در کارایی استخراج بین ۳۰ و ۵۰ دقیقه، برای کاهش زمان آنالیز، ۳۰ دقیقه به‌عنوان زمان استخراج انتخاب شد.

تأثیر pH نمونه بر کارایی استخراج در pH‌های بین ۴ تا ۱۲ مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به ماهیت اصلی آنالیت (۱۰/۴  $\text{pKa}$ )، در pH‌های زیر ۱۰ به شکل خنثی وجود دارد. همان‌طور که در شکل VIII اطلاعات تکمیلی مشاهده می‌شود، کارایی استخراج در pH بین ۴ تا ۸ به‌طور تقریبی یکسان بود، از آنجایی که آنالیت در این pH‌ها به شکل خنثی است، گروه هیدروکسیل آنالیت می‌تواند با گروه‌های هیدروکسیل و آمین جاذب، تعامل کند. به نظر می‌رسد پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش‌های واندروالسی بین

حلال شستشو به غلظت آن در محلول نمونه محاسبه شد که برابر با ۱۵ بود. مقایسه نتایج اندازه‌گیری روش موجود با روش‌های استخراجی مبتنی بر جاذب برای تعیین ۱۷-آلفا-اتینیل استرادیول در نمونه‌های آب در جدول (۱) نشان داده شده‌است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، حد تشخیص و دقت روش با بیشتر روش‌ها قابل مقایسه بود. از سوی دیگر، در روش موجود، از حجم کم حلال واجدبی استفاده شد و زمان استخراج به نسبت کم بود. در همین حال، جاذب، یک ماده زیست سازگار بود که با استفاده از روش سبز یک مرحله‌ای، تهیه و از هیچ معرف سمی برای سنتز جاذب استفاده نشد. در مقایسه با روش‌های سنتی مانند استخراج فاز جامد<sup>۱۴</sup>، روش پیشنهادی به تجهیزات پیچیده (مانند پمپ) نیاز ندارد. از طرفی، مصرف حلال آلی سمی کمتر بود. در مقایسه با ریزاستخراج فاز جامد<sup>۱۵</sup> و استخراج جاذب میله چرخان<sup>۱۶</sup>، فیلم پیشنهادی با یک روش ساده و یک مرحله‌ای ساخته شد. به دلیل هندسه خاص TFME که از یک ورق صاف جاذب برای استخراج استفاده می‌کند، زمان اندازه‌گیری روش موجود کمتر از روش SPME است. برخلاف فیبر SPME، فیلم به دلیل روش تهیه آسان و کم هزینه می‌تواند یکبار مصرف باشد. بنابراین، مشکل اثر حافظه با استفاده از فیلم پیشنهادی حذف شد.

جاذب و آنالیت، نقش مهمی در سازوکار جذب دارند. هنگامی که pH نمونه افزایش یافت، شکل خنثی آنالیت به آنیونی تغییر و کارایی استخراج در pHهای ۱۰-۱۲ کاهش یافت.

### • اعتبارسنجی روش

شرایط بهینه برای به‌دست آوردن بیشینه مقدار حساسیت به شرح زیر بود:

- حجم محلول کیتوسان: ۱۵ mL
  - مقدار هالوسیت<sup>۱۳</sup>: ۱۵ درصد (وزنی/وزنی)؛
  - غلظت نمک:  $0.2 \text{ g mL}^{-1}$ ؛
  - حلال واجذب: ۱۱۰  $\mu\text{L}$  متانول؛
  - زمان واجذب: ۵ دقیقه؛
  - زمان استخراج: ۳۰ دقیقه.
- محدوده خطی پویای روش، در شرایط بهینه  $10^{-1} - 50/0$  بود. حد کمی‌سازی و حد تشخیص (براساس نسبت سیگنال به نویز ۱۰ و ۳ محاسبه شد) به ترتیب  $1 \mu\text{g/L}$  و  $0.4 \mu\text{g/L}$  بود. تکرارپذیری روش برای سه استخراج تکراری در غلظت  $10, 9 \mu\text{g/L}$  درصد بود. ضریب غنی‌سازی روش براساس نسبت غلظت آنالیت در

جدول (۱): مقایسه روش ارائه شده با سایر روش‌های استخراج فاز جامد برای تعیین ۱۷-آلفا-اتینیل استرادیول.

روش اندازه‌گیری	نمونه واقعی	دقت و درستی (%)	حد تشخیص ( $\mu\text{g/L}$ )	حجم واجذب ( $\mu\text{L}$ )	زمان استخراج (دقیقه)	مراجع
SBSE/HPLC-UV <sup>۱۷</sup>	آب رودخانه، دریاچه و استخر ماهی	۷	۰/۳۵	۱۰۰	۳۰	[۳۲]
SPME/HPLC-UV	فاضلاب و رودخانه	۹	۰/۴	-	۴۵	[۳۳]
SBSE/HPLC-DAD <sup>۱۸</sup>	ادرار و آب سطحی	۷/۶	۱/۰	۱۵۰۰	۱۲۰	[۳۴]
FPSE <sup>۱۹</sup> / HPLC-FLD <sup>۲۰</sup>	آب آشامیدنی، رودخانه، زیرزمینی و ادرار	۲	۰/۰۳۶	۵۰۰	۲۰	[۳۵]
SPME/HPLC-UV	آب دریاچه و شیر آب	۸/۳	۰/۵	۳۰	۶۰	[۳۶]
MIPSPÉ <sup>۲۱</sup> / HPLC-FLD	فاضلاب	۱۰>	۰/۴۵	۱۵۰۰	-	[۳۷]
SPE/HPLC-FLD	آب زیرزمینی، آشامیدنی و رودخانه	۱۳/۳	۰/۶۵	۲۰۰۰	-	[۳۸]
TFME/HPLC-FLD	فاضلاب، شیر آب و رودخانه	۹	۰/۴	۱۱۰	۳۰	مقاله حاضر

جدول (۲): نتایج به دست آمده برای آنالیز نمونه واقعی.

نمونه	میزان اندازه گیری شده در نمونه واقعی (µg/L)	میزان اضافه شده (µg/L)	مقدار اندازه گیری شده بعد از تغلیظ (µg/L)	بازیابی (درصد)
آب رودخانه	ND <sup>۲۲</sup>	۲/۰ ۱۰	۲/۱۲ (± ۰/۱۱) <sup>۲۳</sup> ۸/۳ (± ۰/۵۸)	۱۰۶ ۸۳
آب فاضلاب	ND	۲/۰ ۱۰	۱/۳۴ (± ۰/۱۲) ۸/۵ (± ۰/۶۸)	۶۷ ۸۵
آب لوله کشی	ND	۲/۰ ۱۰	۲/۰۲ (± ۰/۱۱) ۹/۶ (± ۰/۳۸)	۱۰۱ ۹۶

### • اندازه گیری نمونه واقعی

سه نمونه مختلف آب (آب رودخانه، فاضلاب و آب لوله کشی) با استفاده از روش حاضر (ریزاستخراج فیلم نازک با کامپوزیت کیتوسان/هالوسیت) مورد آنالیز قرار گرفتند. آنالیت در نمونه‌ها شناسایی نشد. نمونه‌ها با آنالیت در دو سطح غلظت (۱۰ و ۲ µg/L) تغلیظ شدند.

نتایج اندازه گیری نمونه واقعی در جدول (۲) نشان داده شده است. بازیابی براساس نسبت غلظت اندازه گیری شده آنالیت در نمونه واقعی پس از تغلیظ (C) به غلظت محاسباتی آنالیت در نمونه واقعی (C) اضافه شده محاسبه شد. بازیابی برای نمونه‌های واقعی بین ۶۷ تا ۱۰۶ درصد بود. بازیابی کم به دست آمده برای برخی از نمونه‌ها نشان داد که بافت نمونه اثر نامطلوب بر کمیت آنالیت دارد. اجزای بافت نمونه می‌توانند مکان‌های فعال جاذب را اشغال کنند و بر بازیابی روش تأثیر منفی بگذارند. بنابراین، برای به دست آوردن نتایج دقیق و حذف اثر ماتریس نمونه، باید روش افزایش استاندارد برای اندازه گیری آنالیت استفاده شود.

### پی‌نوشت

- Thin-film microextraction (TFME)
- Solid phase microextraction (SPME)
- Silicon Dioxide (SiO<sub>2</sub>)
- Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>)
- High-performance liquid chromatography (HPLC)
- Quanta™, 450
- Jasco-FTIR-350
- X'pert Eindhoven
- Belsorp-mini II, BEL
- Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)
- Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)
- BET (Brunauer-Emmett-Teller)
- halloysite
- Solid Phase Extraction (SPE)
- Solid Phase Microextraction (SPME)
- Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE)
- High-Performance Liquid Chromatography Ultraviolet Spectrophotometry
- High-Performance Liquid Chromatography with Diode-Array Detection
- fabric phase sorptive extraction
- high performance liquid chromatography-fluorescence detection
- Molecularly imprinted solid-phase extraction
- Not detected (ND)
- Standard deviation (±SD)

### نتیجه گیری

در این کار، یک فیلم نانوکامپوزیت زیستی جدید بر پایه کیتوسان و هالوسیت برای ریزاستخراج فیلم نازک (TFME) ۱۷-آلفا-اتینیل استرادیول تهیه شد. زیست‌پلیمر کیتوسان و هالوسیت، به‌عنوان ترکیبات کم هزینه، سازگار با محیط‌زیست و ترکیبات در دسترس، برای تهیه جاذب فیلم نازک انعطاف‌پذیر و ارزان قیمت استفاده شد. افزودن نانولوله‌های هالوسیت به پلیمر کیتوسان باعث افزایش پایداری مکانیکی و کارایی استخراج کامپوزیت می‌شود. مقایسه روش حاضر با برخی از روش‌های ریزاستخراج که در حال حاضر برای تعیین ۱۷-آلفا-اتینیل استرادیول استفاده می‌شود، نشان داد که نتایج اندازه گیری‌های به دست آمده در روش حاضر با سایرین قابل مقایسه است. علاوه بر این، جاذب مورد استفاده در این روش سازگار با محیط‌زیست بوده و روش تهیه آن آسان و کم هزینه است.



- [1] R. Jiang, J. Pawliszyn, Thin-film microextraction offers another geometry for solid phase microextraction, *Trends Anal. Chem.* 39 (2012) 245–254.
- [2] Z. Qin, L. Bragg, G. Ouyang, J. Pawliszyn, Comparison of thin-film microextraction and stir bar sorptive extraction for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples with controlled agitation conditions, *J. Chromatogr. A* 1196-1197 (2008) 89–95.
- [3] C. Ye, Y. Wu, Z. Wang, Modification of cellulose paper with polydopamine as a thin film microextraction phase for detection of nitrophenols in oil samples, *RSC Adv.* 6 (2016) 9066-9071.
- [4] H. Bagheri, A. Aghakhani, Polyaniline-nylon-6 electrospun nanofibers for head space adsorptive microextraction, *Anal. Chim. Acta* 713 (2012) 63–69.
- [5] Z. Ayazi, F.S. Esfahlan, Z.M. Khoshhesab, ZnO nanoparticles doped polyamide nanocomposite coated on cellulose paper as a novel sorbent for ultrasound-assisted thin film microextraction of organophosphorous pesticides in aqueous samples, *Anal. Methods* 10 (2018) 3043–3051.
- [6] H. Shigeyama, T. Wang, M. Ichinose, T. Ansai, S.-W. Lee, Identification of volatile metabolites in human saliva from patients with oral squamous cell carcinoma via zeolite-based thin-film microextraction coupled with GC–MS, *J. Chromatogr. B* 1104 (2019) 49–58.
- [7] N. Mehrafza, M. Saraji, Electrospun polyacrylonitrile-zeolite imidazolate framework-8 nanofibers for the thin-film microextraction of bisphenol A, *Sep. Sci. Plus* 1 (2018) 382–388.
- [8] F. Liu, H. Xu, Development of a novel polystyrene/metal-organic framework-199 electrospun nanofiber adsorbent for thin film microextraction of aldehydes in human urine, *Talanta* 162 (2017) 261–267.
- [9] M. Darvishnejad, H. Ebrahimzadeh, Halloysite nanotubes functionalized with a nanocomposite prepared from reduced graphene oxide and polythiophene as a viable sorbent for the preconcentration of six organochlorine pesticides prior to their quantitation by GC/MS, *Microchim. Acta* 184 (2017) 3603–3612.
- [10] M.M. Abolghasemi, N. Arsalani, V. Yousefi, M. Arsalani, M. Piryaei, Fabrication of polyaniline-coated halloysite nanotubes by in situ chemical polymerization as a solid-phase microextraction coating for the analysis of volatile organic compounds in aqueous solutions, *J. Sep. Sci.* 39 (2016) 956–963.
- [11] Z. Qin, Y. Jiang, H. Piao, S. Tao, Y. Sun, X. Wang, P. Ma, D. Song, Packed hybrids of gold nanoparticles and halloysite nanotubes for dispersive solid phase extraction of triazine herbicides, and their subsequent determination by HPLC, *Microchim. Acta* 186 (2019) 489.
- [12] M. Fizir, L. Wei, N. Muchuan, A. Itatahine, Y.A. mehdi, H. He, P. Dramou, QbD approach by computer aided design and response surface methodology for molecularly imprinted polymer based on magnetic halloysite nanotubes for extraction of norfloxacin from real samples, *Talanta* 184 (2018) 266–276.
- [13] Y. Lvov, W. Wang, L. Zhang, R. Fakhruddin, Halloysite clay nanotubes for loading and sustained release of functional compounds, *Adv. Mater.* 28 (2016) 1227–1250.
- [14] J.H. Park, G. Saravanakumar, K. Kim, I.C. Kwon, Targeted delivery of low molecular drugs using chitosan and its derivatives, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 62 (2010) 28–41.
- [15] A. Ghace, M. Shariaty-Niassar, J. Barzin, A. Ismail, Chitosan/polyethersulfone composite nanofiltration membrane for industrial wastewater treatment, *IJNN* 9 (2013) 213–220.
- [16] P. Hou, C. Shi, L. Wu, X. Hou, Chitosan/hydroxyapatite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic composite for metal-complex dye AY220 removal: recyclable metal-promoted Fenton-like degradation, *Microchem. J.* 128 (2016) 218–225.
- [17] A. Padilla-Rodríguez, J.A. Hernández-Viezcás, J.R. Peralta-Videa, J.L. Gardea Torresdey, O. Perales-Pérez, F.R. Román-Velázquez, Synthesis of protonated chitosan flakes for the removal of vanadium (III, IV and V) oxyanions from aqueous solutions, *Microchem. J.* 118 (2015) 1–11.
- [18] M.M. Naim, H.E.M. Abdel Razeq, Chelation and permeation of heavy metals using affinity membranes from cellulose acetate–chitosan blends, *Desalin. Water Treat.* 51 (2013) 644–657.
- [19] Y.L. Liu, Y.H. Su, J.Y. Lai, In situ crosslinking of chitosan and formation of chitosan–silica hybrid membranes with using  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane as a crosslinking agent, *Polymer* 45 (2004) 6831–6837.
- [20] M.M.A. Nikje, Z.M. Tehrani, Novel hybrid membranes based on chitosan and organically modified nano-

SiO<sub>2</sub>, Des. Monomers Polym. 12 (2009) 315–322.

[21] Y. Tao, J. Pan, S. Yan, B. Tang, L. Zhu, Tensile strength optimization and char acterization of chitosan/TiO<sub>2</sub> hybrid film, Mater. Sci. Eng. B 138 (2007) 84–89.

[22] J. Wang, X. Zheng, H. Wu, B. Zheng, Z. Jiang, X. Hao, B. Wang, Effect of zeolites on chitosan/zeolite hybrid membranes for direct methanol fuel cell, J. Power Sources 178 (2008) 9–19.

[23] R. Alizadeh, Chlorophenol's ultra-trace analysis in environmental samples by chit osan-zinc oxide nanorod composite as a novel coating for solid phase micro-extraction combined with high performance liquid chromatography, Talanta 146 (2016) 831–838.

[24] W.N. Wan Ibrahim, M.M. Sanagi, N.S.M. Hanapi, S. Kamaruzaman, N. Yahaya, W.A. Wan Ibrahim, Solid-phase microextraction based on an agarose-chitosan multiwalled carbon nanotube composite film combined with HPLC–UV for the determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in aqueous samples, J. Sep Sci. 41 (2018) 2942–2951.

[25] Q.G. Liao, D.G. Wang, L.G. Luo, Chitosan-poly (m-phenylenediamine)@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite for magnetic solid-phase extraction of polychlorinated biphenyls from water samples, Anal. Bioanal. Chem. 406 (2014) 7571–7579.

[26] S. Wu, C. Cai, J. Cheng, M. Cheng, H. Zhou, J. Deng, Polydopamine/dialdehyde starch/chitosan composite coating for in-tube solid-phase microextraction and in situ derivation to analysis of two liver cancer biomarkers in human blood, Anal. Chim. Acta 935 (2016) 113–120.

[27] L.Q. Peng, Q. Li, Y.-x. Chang, M. An, R. Yang, Z. Tan, J. Hao, J. Cao, J.J. Xu, S.S. Hu, Determination of natural phenols in olive fruits by chitosan assisted matrix solid phase dispersion microextraction and ultrahigh performance liquid chromatography with quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry, J. Chromatogr. A 1456 (2016) 68–76.

[28] A.Z. Aris, A.S. Shamsuddin, S.M. Praveena, Occurrence of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol (EE2) in the environment and effect on exposed biota: a review, Environ. Int. 69 (2014) 104–119.

[29] R. De Silva, P. Pasbakhsh, K. Goh, S.-P. Chai, H. Ismail, Physico-chemical characterisation of chitosan/halloysite composite membranes, Polym. Test. 32 (2013) 265–271.

[30] M. Liu, Y. Zhang, C. Wu, S. Xiong, C. Zhou, Chitosan/halloysite nanotubes biona nocomposites: structure, mechanical properties and biocompatibility, Int. J. Biol. Macromol. 51 (2012) 566–575.

[31] M. Liu, Ch. Wu, Y. Jiao, Sh. Xiong, Ch. Zhou, Chitosan–halloysite nanotubes nanocomposite scaffolds for tissue engineering, J. Mater. Chem. B 1 (2013) 2078–2089.

[32] C. Hu, M. He, B. Chen, C. Zhong, B. Hu, Polydimethylsiloxane/metal-organic frameworks coated stir bar sorptive extraction coupled to high performance liquid chromatography-ultraviolet detector for the determination of estrogens in environmental water samples, J. Chromatogr. A 1310 (2013) 21–30.

[33] A. Penalver, E. Pocurull, F. Borrull, R. Marcé, Method based on solid-phase microextraction–high-performance liquid chromatography with UV and electro chemical detection to determine estrogenic compounds in water samples, J. Chromatogr. A 964 (2002) 153–160.

[34] C. Almeida, J. Nogueira, Determination of steroid sex hormones in water and urine matrices by stir bar sorptive extraction and liquid chromatography with diode array detection, J. Pharm. Biomed. Anal. 41 (2006) 1303–1311.

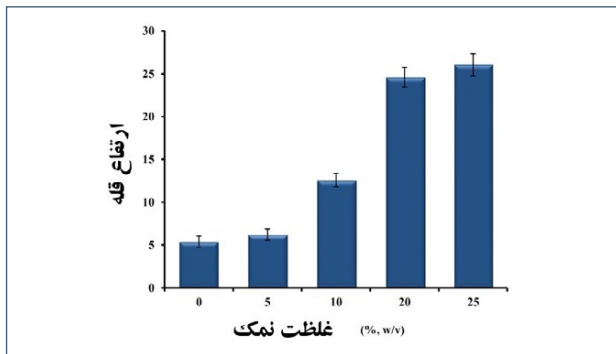
[35] R. Kumar, A.K. Malik, A. Kabir, K.G. Furton, Efficient analysis of selected estrogens using fabric phase sorptive extraction and high performance liquid chromatography-fluorescence detection, J. Chromatogr. A 1359 (2014) 16–25.

[36] H. Yu, J. Merib, J.L. Anderson, Crosslinked polymeric ionic liquids as solid-phase microextraction sorbent coatings for high performance liquid chromatography, J. Chromatogr. A 1438 (2016) 10–21.

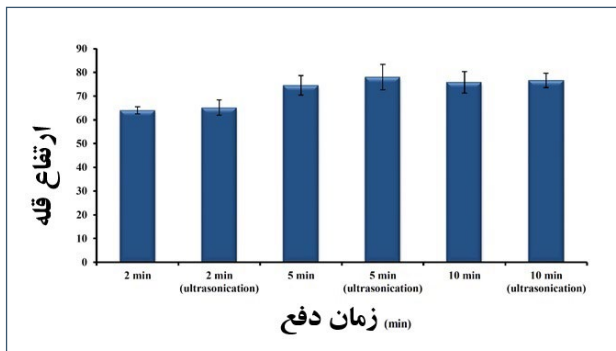
[37] R. Guedes-Alonso, S. Santana-Viera, Z. Sosa-Ferrera, J.J. Santana-Rodríguez, Molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with ultra high performance liquid chromatography and fluorescence detection for the determination of estrogens and their metabolites in wastewater, J. Sep. Sci. 38 (2015) 3961–3968.

[38] S.M. Melo, N.M. Brito, Analysis and occurrence of endocrine disruptors in Brazilian water by HPLC-fluorescence detection, Water Air Soil Pollut. 225 (2014) 1783.

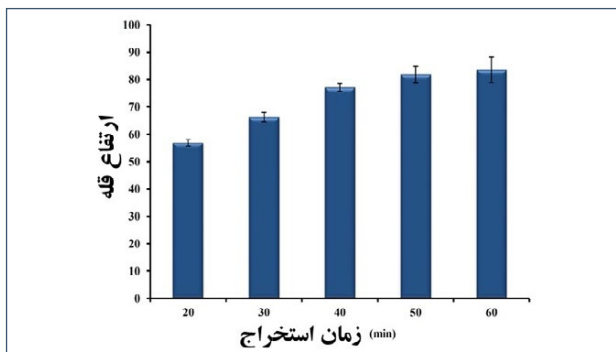
[39] M. Saraji, et al. Microchemical Journal 150 (2019) 104171



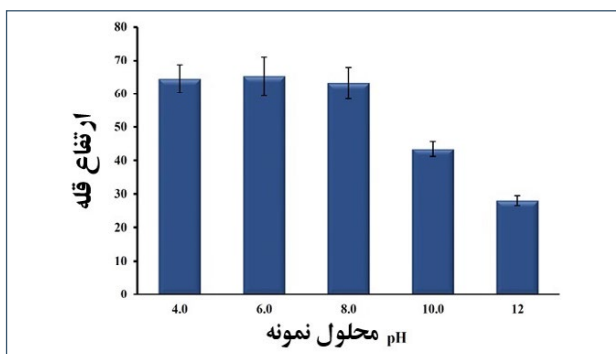
شکل (V): تاثیر غلظت نمک روی کارایی استخراج. فیلم با استفاده از ۱۵ میلی‌لیتر محلول استیک اسید (۱ درصد وزنی/وزنی) حاوی ۰/۳ گرم کیتوسان و ۰/۴۵ گرم از هالوسیت (مقدار از هالوسیت: ۱۵ درصد وزنی/وزنی)، مقدار کیتوسان: ۰/۳ گرم، حلال شویش: متانول، حجم حلال شویش: ۲۵۰ میکرولیتر، زمان استخراج: ۴۰ دقیقه، زمان واجذب: ۱۰ دقیقه تهیه شد.



شکل (VI): تاثیر زمان واجذب روی کارایی استخراج. فیلم با استفاده از ۱۵ میلی‌لیتر محلول استیک اسید (۱ درصد وزنی/وزنی) حاوی ۰/۳ گرم کیتوسان و ۰/۴۵ گرم هالوسیت (حلال شویش: متانول، حجم حلال شویش: ۱۱۰ میکرولیتر، زمان استخراج: ۴۰ دقیقه، غلظت نمک: ۲۰ درصد) تهیه شد.

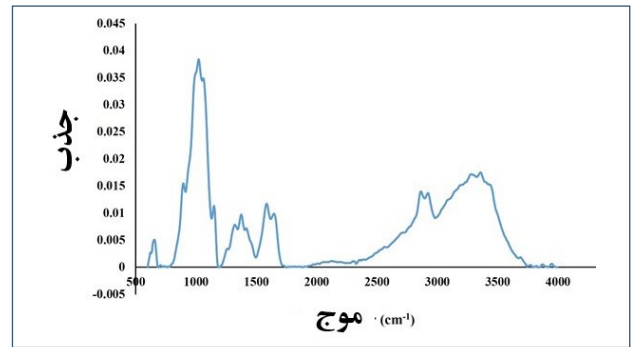


شکل (VII): تاثیر زمان استخراج روی کارایی استخراج. فیلم با استفاده از ۱۵ میلی‌لیتر محلول استیک اسید (۱ درصد وزنی/وزنی) حاوی ۰/۳ گرم کیتوسان و ۰/۴۵ گرم هالوسیت (حلال شویش: متانول، حجم حلال شویش: ۱۱۰ میکرولیتر، زمان واجذب: ۵ دقیقه، غلظت نمک: ۲۰ درصد) تهیه شد.

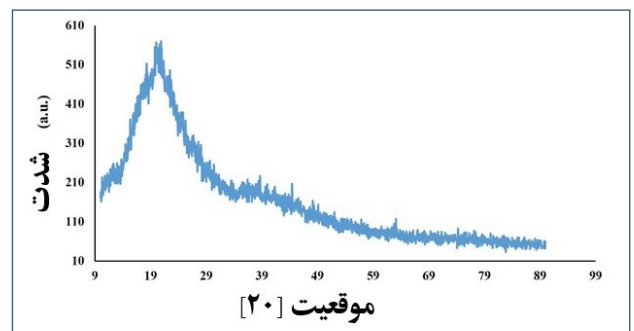


شکل (VIII): تاثیر pH محلول نمونه روی کارایی استخراج. فیلم با استفاده از ۱۵ میلی‌لیتر محلول استیک اسید (۱ درصد وزنی/وزنی) حاوی ۰/۳ گرم کیتوسان و ۰/۴۵ گرم هالوسیت (حلال شویش: متانول، حجم حلال شویش: ۱۱۰ میکرولیتر، زمان واجذب: ۵ دقیقه، زمان استخراج: ۳۰ دقیقه، غلظت نمک: ۲۰ درصد) تهیه شد.

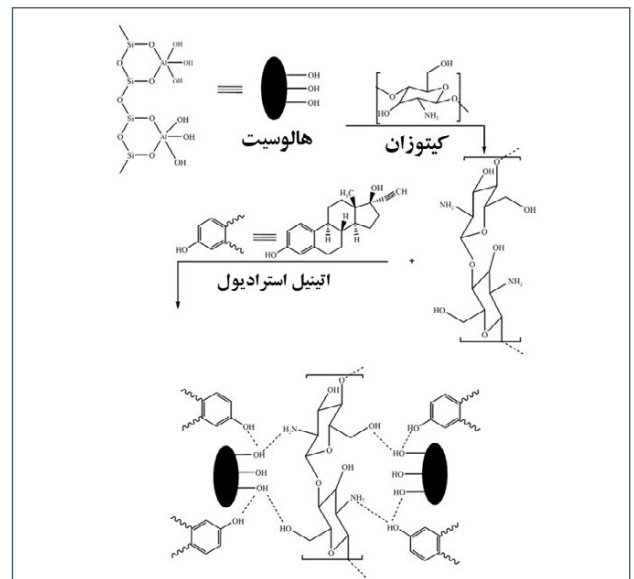
## اشکال اطلاعات تکمیلی



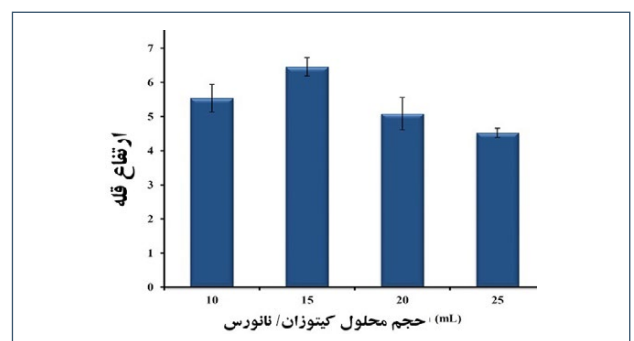
شکل (I): طیف FT-IR فیلم هالوسیت-کیتوسان.



شکل (II): الگوی XRD فیلم هالوسیت-کیتوسان.



شکل (III): نمایی از نمودار برهم‌کنش بین آنالیت و جاذب.



شکل (IV): اثر حجم محلول کیتوسان-هالوسیت مورد استفاده برای تهیه فیلم جاذب بر کارایی استخراج. محلول کیتوسان/هالوسیت حاوی ۲ گرم کیتوسان و ۰/۳ گرم هالوسیت در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول استیک اسید (۱ درصد حلال شویش: متانول، حجم حلال شویش: ۲۵۰ میکرولیتر، زمان استخراج: ۴۰ دقیقه و زمان واجذب: ۱۰ دقیقه).

## Authors

Mahtab Tarami<sup>1\*</sup>, Mohammad Saraji<sup>2</sup>  
Narges Mehrfaza<sup>3</sup>

\*Mahtab.tarami@yahoo.com

1. PhD Student of Chemistry Analysis of Kashan University, Technical Director of Isfahan Scientific and Research Chemistry Laboratory
2. PhD in Chemistry Analysis, Isfahan University of Technology, School of Chemistry
3. Doctor of Chemistry Analysis, Isfahan University of Technology

## Preparation of a nano-biocomposite film based on halloysite-chitosan as the sorbent for thin film microextraction

### Abstract

This work introduced an environmentally friendly sorbent based on halloysite-chitosan nano-biocomposite for thin film microextraction (TFME). Chitosan as a biodegradable and biocompatible polymer was used to prepare thin film sorbent. To improve the mechanical and chemical resistance of the film and increasing the adsorption efficiency, halloysite nanotubes were combined with the chitosan to prepare the thin film sorbent. The film was used for TFME of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol followed by high-performance liquid chromatography-fluorescence detection. Effective parameters such as the amount of chitosan and halloysite, ionic strength of sample solution, type and volume of desorption solvent, desorption and extraction times were optimized. The linear dynamic range of the method was in the range of 1.0–50.0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . The detection limit and relative standard deviation of the method were 0.4  $\mu\text{g L}^{-1}$  and 9%, respectively. The method was validated for the TFME of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol in river water, wastewater, and tap water samples, and recoveries were found to be in the range 67–106%.

### Keywords

Chitosan, Halloysite, Thin film microextraction, 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, Water samples



Iranian Journal of

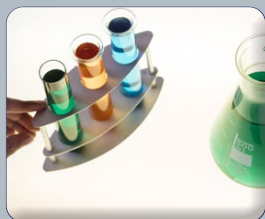
# Laboratory Knowledge

ISSN 2538-3450

Volume 11 ■ Issue 3 ■ Fall 2023 ■ No.43



## Determining and evaluating sources of uncertainty in the Tensile test



Evaluating of the measurement uncertainty in laboratories by presenting an objective example



An overview of the importance and classification of Real-Time PCR technique and its application in food industry



Preparation of a nano-biocomposite film based on halloysite-chitosan as the sorbent for thin film microextraction



High-Order Calibration and Data Analysis in Chromatography



The role of the COMAR database for reference materials