

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

این طرح با حمایت مالی دانشگاه پیام نور در قالب
گرت انجام شده است



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه پیام نور

عنوان طرح پژوهشی:

استخراج فاز جامد و اندازه گیری مقادیر بسیار کم رودامین B با استفاده از نانو ذرات
مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیکا و اصلاح شده توسط روغن سویا اپوکسی شده

مجری:

محسن نکوئی نیا

مهرماه ۱۳۹۵

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱	چکیده.....
۲	فصل اول: مقدمه.....
۳	۱-۱- رودامین B.....
۴	۲-۱- آماده سازی نمونه.....
۶	۳-۱- انواع جاذب‌ها در استخراج فاز جامد.....
۶	۱-۳-۱- کربن.....
۷	۲-۳-۱- آلومینا.....
۷	۳-۳-۱- زئولیت.....
۷	۴-۳-۱- ذرات سیلیکای فاز پیوندی.....
۸	۳-۱- نانو جاذب‌ها.....
۸	۴-۱- نانو جاذب‌های مغناطیسی.....
۱۰	۵-۱- انواع نانو ذرات مغناطیسی.....
۱۰	۶-۱- روش‌های اصلاح نانو ذرات مغناطیسی.....
۱۱	۱-۶-۱- پوشش‌های معدنی.....
۱۱	۲-۶-۱- پوشش‌های آلی.....
۱۱	۱-۲-۶-۱- پوشش‌های روغنی.....
۱۲	۱-۱-۲-۶-۱- روغن سویا.....
۱۳	۷-۱- هدف.....
۱۴	فصل دوم: مروری بر تحقیقات انجام شده.....

- ۱۵-۱- استخراج فاز جامد با نانو جاذب‌های مغناطیسی..... ۱۵
- ۱۶-۲- اندازه‌گیری رودامین B..... ۱۶
- ۱۹- فصل سوم: بخش تجربی..... ۱۹
- ۲۰-۱- تجهیزات و دستگاه‌ها..... ۲۰
- ۲۰-۲- مواد شیمیایی..... ۲۰
- ۲۲-۳- تهیه نانوذرات اکسید آهن و اصلاح آن‌ها..... ۲۲
- ۲۲-۱-۳-۳- تهیه نانوذرات Fe_3O_4 به روش هم‌رسوبی..... ۲۲
- ۲۲-۲-۳-۳- اصلاح نانوذرات Fe_3O_4 توسط تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS)..... ۲۲
- ۲۳-۳-۳- تهیه روغن سویای اپوکسی شده (ESO)..... ۲۳
- ۲۳-۴-۳-۳- اصلاح سطح $Fe_3O_4-SiO_2$ با ESO..... ۲۳
- ۲۳-۴-۳-۴- بهینه‌سازی جذب و واجذب رودامین B..... ۲۳
- ۲۳-۱-۴-۳- بهینه‌سازی جذب رودامین B توسط جاذب $Fe_3O_4-SiO_2-ESO$ ۲۳
- ۲۴-۳-۴-۳- بهینه‌سازی واجذب رودامین B از سطح جاذب $Fe_3O_4-SiO_2-ESO$ ۲۴
- ۲۴-۴-۴-۳- بهینه‌سازی حجم محلول..... ۲۴
- ۲۴-۵-۴-۳- بهینه‌سازی بافر..... ۲۴
- ۲۵-۵-۳- استخراج فاز جامد رودامین B توسط جاذب $Fe_3O_4-SiO_2-ESO$ ۲۵
- ۲۶-۶-۳- بررسی گونه‌های مزاحم..... ۲۶
- ۲۶-۷-۳- تجزیه نمونه‌های حقیقی..... ۲۶
- ۲۶-۸-۳- بازیابی جاذب..... ۲۶
- ۲۷- فصل چهارم: بحث و نتیجه‌گیری..... ۲۷
- ۲۸-۱-۴- تهیه نانو جاذب $Fe_3O_4-SiO_2-ESO$ ۲۸

۳۰	۲-۴- شناسایی ترکیبات سنتز شده.....
۳۰	۲-۴-۱- تعیین درصد اسیدهای چرب روغن سویا توسط کروماتوگرافی گازی.....
۳۱	۲-۲-۴- شناسایی روغن سویا و روغن سویای اپوکسی شده توسط طیف سنجی FT-IR.....
۳۲	۲-۲-۴-۳- شناسایی نانوذرات Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ -ESO توسط طیف سنجی FT-IR.....
۳۵	۲-۴-۴- بررسی تصاویر FE-SEM مربوط به نانوذرات Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ -ESO.....
۳۶	۲-۴-۵- بررسی تصاویر TEM مربوط به نانوذرات Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ -ESO.....
۳۷	۳-۴- استخراج فاز جامد رودامین B.....
۳۸	۴-۴- بهینه‌سازی استخراج فاز جامد رودامین B.....
۳۸	۴-۴-۱- بهینه‌سازی جذب رودامین B بر روی نانوجاذب Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ -ESO.....
۴۲	۴-۴-۲- انتخاب بافر.....
۴۳	۴-۴-۳- بهینه‌سازی واجذب.....
۴۳	۴-۴-۴- بهینه‌سازی حجم محلول.....
۴۴	۴-۴-۵- ارقام شایستگی.....
۴۵	۴-۴-۶- بازیابی جاذب.....
۴۶	۴-۴-۷- بررسی گونه‌های مزاحم.....
۴۷	۴-۴-۸- اندازه‌گیری رودامین B در نمونه‌های مختلف.....
۴۷	۴-۴-۹- نتیجه‌گیری.....
۴۸	مراجع.....

چکیده

نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 پوشیده شده با سیلیکا و اصلاح شده با روغن سویای اپوکسی شده سنتز و برای استخراج فاز جامد مقادیر ناچیز رودامین B مورد استفاده قرار گرفتند. طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) اصلاح سطح $Fe_3O_4-SiO_2$ توسط روغن سویای اپوکسی شده را تأیید کرده است. تصاویر میکروسکوپ انتقالی (TEM) اندازه ذرات کمتر از ۲۰ نانومتر را برای نانو جاذب سنتز شده، تخمین زده است. شرایط بهینه استخراج فاز جامد رودامین B توسط طراحی باکس-بنکن به دست آمد. در شرایط بهینه آزمایش، منحنی کالیبراسیون با حد تشخیص $3/93 \mu g/lit$ ، در گستره غلظت $20-300 \mu g/lit$ خطی است. فاکتور پیش تغلیظ در شرایط بهینه، ۲۶ به دست آمد. این روش به طور موفقیت آمیزی برای اندازه گیری مقادیر کم رودامین B در نمونه های مختلف به کار گرفته شد.

کلمات کلیدی: نانو ذرات مغناطیسی، روغن سویا، استخراج فاز جامد، رودامین B، اسپکترومتری

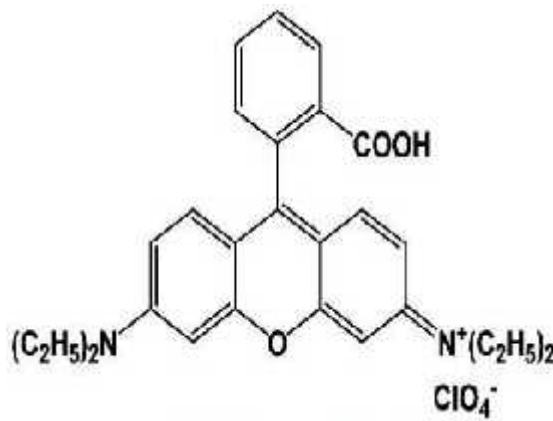
فصل اول

مقدمه

۱-۱- رودامین B

رودامین B^۱، ۹- (۲ کربوکسی فنیل) ۳ و ۶ بیس (دی اتیل آمینو) زانتیلوم کلرید، با ساختار نشان داده شده در شکل ۱-۵ به رنگ‌های گروه گزارتن^۲ تعلق دارد و در آب، متانول و اتانول انحلال‌پذیر است. رودامین B به خاطر قیمت کم و ثبات رنگ در بسیاری از صنایع مانند صنایع غذایی، بهداشتی-آرایشی، شیشه سازی، چرم، نساجی و... استفاده می‌شود [۱].

هرگونه تماس با پوست، استنشاق و بلعیدن این رنگ حتی در مقادیر ناچیز اثرات سوء به دنبال دارد. رودامین B روی تارهای عصبی روده و معده تأثیر می‌گذارد و همچنین مشکلات متعددی مثل التهاب و سوزش، حالت تهوع، تحریک پوست و چشم را به همراه دارد. به دلیل آثار سوء این رنگ در سلامتی انسان، برخی از کشورها ممنوعیت استفاده از آن را در صنایع غذایی اعلام کرده‌اند. در امریکا، در نظام‌نامه رنگ‌های مجاز در صنایع غذایی، رودامین B جزء رنگ‌های ممنوع دسته‌بندی شده است [۲] و [۳]. همچنین رودامین B به عنوان عامل سرطان‌زا از سمت آژانس بین‌المللی پژوهش‌های سرطانی (IARC^۳) معرفی شده است. جامعه سلامت مواد غذایی اروپا (EFSA^۴) این رنگ را به شدت سمی و سرطان‌زا معرفی کرده و استفاده از آن را در افزودنی‌های غذایی ممنوع اعلام کرده است [۴، ۵].



شکل (۱-۱): ساختار شیمیایی رودامین B

1. Rhodamine B
2. xanthenes
3. International agency for research on cancer
4. European food safety authority

برخی از خصوصیات رودامین B در جدول ۱-۱ آورده شده است [۶]:

جدول (۱-۱) : خصوصیات رودامین B

مقدار	خصوصیات
استون (بسیار اندک)، اتانول (۷۰ mg/ml)، آب (۱۲ mg/ml)، استیک اسید (۴۰۰ mg/ml)	حلالیت
۲۱۰ - ۲۱۱ °C	نقطه ذوب
۱/۳۱ g/cm ³	دانسیته
C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl	فرمول مولکولی
۴۷۹/۰۲ g/mol	جرم مولکولی
پودر قرمز یا بنفش	حالت فیزیکی

۱-۲- آماده سازی نمونه

نمونه های بیولوژیکی یا نمونه هایی که از منابع طبیعی گرفته می شوند، اغلب حاوی ترکیباتی بوده که به عنوان عوامل مزاحم در فرایند تجزیه و اندازه گیری دخالت می نمایند و یا مقادیر ترکیبات آلاینده مورد نظر به قدری ناچیز هستند که ممکن است با قویترین سیستم های آشکار سازی نیز قابل اندازه گیری نباشد، لذا توسعه روش های حساس و اختصاصی جهت اندازه گیری گونه های مختلف در نمونه های پیچیده از اهمیت روزافزونی برخوردار است. علیرغم پیشرفت در ساخت ابزارهای تجزیه ای، اندازه گیری های بسیار دقیق و غیرتخریبی هنوز در بیشتر موارد امکان پذیر نبوده، لذا جهت کمک به بهبود روش های موجود، در اغلب موارد یک یا چند مرحله آماده سازی نمونه^۱ ضروری است. این مرحله آماده سازی برای بسیاری از نمونه ها به کار می رود و گاهی بدون آن تجزیه ممکن نیست. این

^۱. Sample preparation

مرحله ممکن است طولانی‌ترین بخش تجزیه شیمیایی باشد و به طور قابل توجهی بر روی داده‌های تجزیه‌ای اثرگذار باشد. آماده‌سازی نمونه می‌تواند بر روی آنالیت‌ها، بافت نمونه^۱ و یا هر دو انجام گیرد. به طور ایده‌آل یک روش تجزیه‌ای باید دارای حداقل تعداد مراحل آماده‌سازی نمونه بوده و به سادگی قابل آموزش، سازگار با محیط‌زیست و اقتصادی باشد [۷].

آماده‌سازی نمونه در یک فرایند تجزیه‌ای شامل مرحله استخراج است که منجر به تغلیظ و جداسازی گونه‌های مورد نظر از بافت نمونه می‌گردد. انتخاب روش استخراج به شرایط کار، نوع نمونه و نوع فاز استخراج کننده وابسته است. عملیات آماده‌سازی و جداسازی نمونه اغلب بر مبنای تکنولوژی قرن نوزدهم مانند سوکسله^۲ و استخراج با حلال صورت می‌گیرد. روش‌های قدیمی اغلب پرهزینه و وقت‌گیر بوده و شامل مراحل متعددی می‌باشند که باعث هدر رفتن نمونه می‌شود. به علاوه در این روش‌ها از مقادیر زیادی حلال‌های آلی استفاده شده که برای محیط‌زیست مضر بوده و مصرف آن‌ها طی قراردادهای بین المللی ممنوع اعلام شده است. همچنین کوچک‌سازی و اتوماتیک کردن این روش‌ها مشکل بوده و لذا مدت زمان طولانی از زمان هر تجزیه صرف آماده‌سازی نمونه می‌شود. توجه اخیر شیمیدانان به روش‌های آماده‌سازی نمونه باعث شده است که این روش‌ها دستخوش اصلاحات جدید گردند. تعیین راهکارهایی برای کاهش مصرف حلال، خودکار نمودن و امکان اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم و پیدا کردن روش‌های سازگار با محیط‌زیست از جمله اهداف مهم این روش‌های اصلاحی می‌باشد. به علت غلظت بسیار کم آلاینده‌ها و پیچیدگی بافت نمونه‌های طبیعی، اهمیت مرحله آماده‌سازی نمونه بیشتر جلوه می‌کند. امروزه تکنیک‌های متنوعی جایگزین روش‌های کلاسیک شده‌اند که یا عاری از حلال هستند و یا حجم حلال مصرفی آنقدر کوچک است که می‌توان آن‌ها را جزء روش‌های عاری از حلال محسوب کرد. [۷، ۸].

از میان روش‌های آماده‌سازی نمونه، روش استخراج با فاز جامد نسبت به سایر روش‌ها به دلیل کاهش زمان تجزیه، کاهش هزینه، فاکتور تغلیظ بالا، تکرارپذیری خوب و کاهش مصرف حلال‌های آلی متداول‌تر می‌باشد. استخراج فاز جامد یک فرایند غیرتعادلی است که در طی آن آنالیت‌های موجود در یک محلول توسط یک فاز جامد جذب شده، تغلیظ و خالص‌سازی می‌شوند. در ادامه، آنالیت‌های گیراندازی شده توسط یک حلال مناسب از روی فاز جامد واجذب می‌شوند [۹].

2. Matrix

1. Soxhlet

1. Green sample preparation

2. Virtually no solvent extraction

جاذب به کار رفته در روش استخراج فاز جامد، برای جذب مؤثرتر باید دارای خصوصیات زیر

باشد [۱۰]:

دارای بافت پایدار و غیر قابل حل)
تخلخل و مساحت سطح زیاد)
جذب کمی و سریع)
پایداری شیمیایی خوب)
ظرفیت بالای جذب)
توانایی بازیابی)

۱-۳- انواع جاذب‌ها در استخراج فاز جامد

با توجه به اهمیت جاذب‌های به کار رفته در استخراج فاز جامد، جاذب‌های مختلفی در آن مورد استفاده قرار گرفته‌اند که از مهمترین آنها می‌توان به کربن، آلومینا، زئولیت، ذرات سیلیکای فاز پیوندی و نانو جاذب‌ها اشاره نمود.

۱-۳-۱- کربن

کربن به دلیل مساحت سطح زیاد و خواص جذبی قوی از متداولترین جاذب‌های به کار رفته در استخراج فاز جامد می‌باشد، اما شویش مواد جذب شده به صورت سطحی از کربن به آهستگی صورت می‌گیرد و معمولاً ناقص می‌باشد. کربن فعال^۱ [۱۰]، کربن غربال مولکولی^۲ [۱۱]، الیاف کربن

³. Liquid-phase microextractio

⁴. Membrane techniques

⁵. Single-drope microextraction

⁶. Dispersive liquid-liquid microextraction

⁷. Hollow-fiber liquid phase microextraction

⁸. Solventsless techniques

⁹. Solid-phase extraction

¹⁰. Stir-bar sorptive extraction

¹¹. Solid-phase microextraction

¹². Other type of solvent

¹³. Ionic liquids

¹⁴. Gas extraction

¹⁵. Cloud-point extraction

¹⁶. Supercritical fluid extraction

¹⁷. Subcritical water extraction

¹. Activated carbon : AC

². Carbon molecular sivers : CMS

فعال^۱ [۱۲]، نانو لوله‌های کربنی^۲ [۱۳، ۱۴] و کربن گرافیتی متخلخل^۳ [۱۰] از جمله انواع مختلف کربن هستند که در سال‌های اخیر از آن‌ها به عنوان جاذب در استخراج فاز جامد استفاده شده است.

۱-۳-۲- آلومینا

آلومینا^۴ با فرمول شیمیایی Al_2O_3 ، به دو شکل رایج γ -آلومینا و α -آلومینا وجود دارد. γ -آلومینا از نظر شیمیایی بسیار فعال در حالی که α -آلومینا ترکیبی بی‌اثر است. فعال کردن آلومینا به طور شیمیایی و با استفاده از اسیدهای معدنی صورت می‌گیرد. در تکنولوژی تصفیه آب، آلومینا معمولاً به عنوان تبادل‌گر یون استفاده می‌شود [۱۵]. مکان‌های فعال روی سطح آلومینا می‌توانند برای حذف بسیاری از کاتیون‌ها از جمله کاتیون‌های فلزات سنگین در محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرند. این جاذب قابلیت احیا شدن دارد و هنگام غوطه‌ور شدن در آب، شوک حرارتی و انقباض و انبساط مقاوم است [۱۶].

۱-۳-۳- زئولیت

ساختار زئولیت^۵ها، به صورت شبکه‌ای از SiO_4 و AlO_4 است که به وسیله‌ی اتم‌های اکسیژن به هم متصل شده‌اند و این ساختار منجر به یک ماکرومولکول معدنی می‌شود. زئولیت‌ها تنها در نسبت Si/Al و تعداد کاتیون‌های قابل تعویض با یکدیگر فرق دارند. ظرفیت بالای تعویض یونی، سطح مقطع ویژه و پایداری گرمایی بالا از ویژگی‌های زئولیت‌ها هستند [۱۷].

۱-۳-۴- ذرات سیلیکای فاز پیوندی

سیلیکای فاز پیوندی^۶، رایج‌ترین ذرات مورد استفاده در روش SPE است که این به دلیل فراوانی سیلیکا می‌باشد. هنگامی که مزایای SPE به عنوان یک روش آماده‌سازی اولیه نمونه شناخته شد، کاربرد این روش رو به افزایش نهاد و به این ترتیب تکنولوژی استفاده از سیلیکای فاز پیوندی برای

3. Activated carbon fiber : ACF

4. Carbon nanitubes

5. Porous graphitic carbon

1. Alumina

2. Zeolite

3. Bonded-phase silica

ستون‌های HPLC توسعه یافت [۱۰]. گروه‌های عاملی اصلی موردنظر روی ذرات سیلیکا از طریق واکنش گروه‌های سیلانول کلر و یا متوکسی ارگانوسیلان بر روی سیلیکا در داخل خلل و فرج ذرات سیلیکا قرار می‌گیرند [۱۸].

۴-۱- نانو جاذب‌ها

نانو مواد، موادی هستند که حداقل در یک بعد دارای ابعادی در حد چند نانومتر باشند. نانوذرات مزیت‌های بسیاری را به علت اندازه منحصر به فرد و ویژگی‌های فیزیکی به خود اختصاص می‌دهند. طبق تعریف سازمان جهانی استاندارد، مساحت سطح ذرات به هم چسبیده شبیه به مجموع مساحت سطح ویژه یکایک ساختارهای اولیه می‌باشد و مساحت بیرونی ذرات به هم چسبیده به مراتب از مجموع مساحت‌های ذرات اولیه کمتر است. بنابراین ذرات به هم چسبیده هنوز خواص مرتبط با ابعاد نانو را از خود نشان می‌دهند و نیز قابلیتشان در نفوذ به غشاهای زیستی کاهش می‌یابد. در نتیجه اختلاف اندازه ذرات خیلی از تعاریف را که تنها مبتنی بر یک مؤلفه است را از جامعیت می‌اندازد. بنابراین، تعریف نانوذرات بر اساس مساحت سطح مخصوص حجمی آن‌ها یا عناصر اولیه شکل‌دهنده آن‌ها چنین است: اگر مساحت سطح ویژه حجمی ($VSSA^1$) آن معادل یا بیشتر از ۶۰ مترمربع بر سانتی‌مترمکعب باشد. جنبه کاربردی این تعریف این است که مؤلفه‌های مورد نیاز استخراج آن برای مواد مختلف به سادگی به دست می‌آید [۱۹, ۲۰].

اندازه کوچک جاذب همراه با سطح تماس زیاد، منجر به واکنش سریع‌تر و حساسیت بیش‌تر می‌شود. مساحت سطح زیاد نانو ذرات موجب تعامل بیشتر ذرات و افزایش قدرت جذب جاذب‌ها و کارایی بهتر آنها در جداسازی و دیگر کاربردهای زیست - شیمیایی می‌شود [۲۱].

۵-۱- نانو جاذب‌های مغناطیسی

مواد با توجه به واکنش به میدان مغناطیسی خارجی طبقه‌بندی می‌شوند. ذرات مغناطیسی دارای شش نوع رفتار مغناطیسی شامل دیامغناطیس، فرومغناطیس، آنتی فرومغناطیس، فری مغناطیس، پارامغناطیس و سوپرپارامغناطیس می‌باشند [۲۲].

در مواد دیامغناطیس، برآیند گشتاور دوقطبی مغناطیسی صفر است و این مواد فاقد دوقطبی ذاتی می‌باشند. با قرارگیری این مواد در یک میدان مغناطیسی خارجی، گشتاور دوقطبی در آن‌ها القا می‌-

¹. Volume specific surface area

شود که جهت آن برخلاف جهت میدان مغناطیسی خارجی می‌باشد که این پدیده باعث دفع آن‌ها از میدان مغناطیسی می‌شود.

مواد فرو مغناطیس، در حالت عادی مجموعه‌ای از دو قطبی‌های مغناطیسی دارند که در یک جهت و راستا قرار می‌گیرند. به این مجموعه از دو قطبی‌های مغناطیسی که در یک راستا قرار دارند، حوزه مغناطیسی می‌گویند. هنگام قرارگیری این مواد در معرض میدان مغناطیسی خارجی، نیروی وارد شده بر این حوزه‌های مغناطیسی باعث جهت‌گیری آن‌ها در جهت خطوط میدان می‌شود. خاصیت مغناطیسی این مواد به سرعت تغییر مسیر این حوزه‌ها و قرار گرفتن آن‌ها در جهت خطوط میدان بستگی دارد. مواد فرومغناطیسی به دو دسته مواد فرومغناطیسی نرم و مواد فرومغناطیس سخت تقسیم می‌شوند.

در مواد آنتی فرومغناطیس، دو قطبی‌های مغناطیسی موجود در حوزه‌های مغناطیسی به صورت موازی ولی در جهت مخالف یکدیگر قرار دارند و یکدیگر را خنثی می‌کنند. بنابراین، این مواد فاقد دو قطبی ذاتی می‌باشند. در این مواد با افزایش دما به بالاتر از دمای نیل (T_N)، دو قطبی‌ها از حالت منظم خارج شده و با گرفتن حالت نامنظم، موجب تغییر رفتار این مواد به خواص پارامغناطیس می‌شود.

مواد فری مغناطیس، دو قطبی‌های مغناطیسی با اندازه متفاوت در حوزه‌های مغناطیسی به صورت موازی و در خلاف جهت یکدیگر قرار دارند. در نتیجه این آرایش، در غیاب میدان مغناطیسی هم این مواد دارای خصلت مغناطیسی خواهند بود ولی مقدار آن نسبت به مواد فرومغناطیس کمتر است. اکسید آهن (Fe_3O_4) که قدیمی‌ترین ماده مغناطیسی شناخته شده است، یک ماده فری مغناطیس است.

مواد پارامغناطیس، در حالت عادی دارای دو قطبی‌هایی با جهت‌گیری نامنظم می‌باشند. هنگام قرارگیری این مواد در یک میدان مغناطیسی خارجی، نیروی وارد شده بر این دو قطبی‌ها باعث می‌شود تعداد زیادی از آن‌ها در جهت خطوط میدان قرار گیرند. این امر موجب تبدیل این مواد به یک آهن-ربای قوی می‌شود. اما به دلیل حرکت و جنبش سریع این دو قطبی‌ها، با حذف میدان، این دو قطبی‌ها به سرعت از مسیر خطوط میدان خارج شده و به حالت نامنظم اولیه برمی‌گردند و در نتیجه خاصیت مغناطیسی خود را از دست می‌دهند.

مواد سوپرپارامغناطیس در دمای اتاق خاصیت مغناطیسی خالص ندارند و اسپین‌های آن‌ها به صورت تصادفی جهت‌گیری نموده‌اند. اگر چه قرار گرفتن در معرض یک میدان خارجی باعث جهت‌گیری خود بخود اسپین در ذرات سوپرپارامغناطیس و در نتیجه مغناطیسی شدن آن‌ها می‌شود،

اما با حذف میدان اعمال شده، نوسانات حرارتی به راحتی جهت ممان‌های مغناطیسی نانو ذرات را تغییر داده و باعث حذف کامل مغناطیس شدگی آن‌ها می‌شوند. در واقع مواد سوپرپارامغناطیس مشابه مواد پارامغناطیس رفتار می‌کنند. با این تفاوت که به جای اینکه اتم‌های مجزا هر کدام به صورت مستقل تحت تأثیر میدان مغناطیسی قرار گیرند، ممان مغناطیسی کل تمایل به جهت‌گیری در میدان مغناطیسی دارد. این ویژگی نانو ذرات سوپرپارامغناطیس را برای طیف وسیعی از کاربردها مورد توجه قرار داده است [۲۰].

به دلیل ویژگی سوپرپارامغناطیس در نانوجاذب‌های مغناطیسی، این نانو ذرات در زمینه‌های مختلفی به کار گرفته شده‌اند. این نانو ذرات از فلزات خالص نیکل، کبالت و آهن، اکسیدهای فلزی نظیر Fe_3O_4 و فریت‌ها با فرمول MFe_2O_4 (که فلز می‌تواند نیکل، منگنز، مس و منیزیم باشد) قابل تهیه‌اند [۲۰]. نانوذرات مغناطیسی به دلیل داشتن سرعت اتصال بالا، حرکت سریع، حل‌الیت خوب، ورود راحت به سلول و نسبت سطح به حجم بالا و کنترل عالی رفتار تجمعی، ناشی از خاصیت مغناطیسی، به طور وسیع در انواع علوم از جمله: شیمی، فیزیک و پزشکی، معماری بافت، کنترل و آزادسازی داروها و ژن‌ها، جداسازی بیولوژیکی و شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۳].

۱-۶- روش‌های اصلاح نانو ذرات مغناطیسی

نانو ذرات مغناطیسی به علت سطح مساحت زیاد، تجمع و به راحتی اکسید می‌گردند که این عوامل سبب تغییرات چشمگیری در ویژگی‌های آن‌ها می‌شود. از جمله، نانو ذرات Fe_3O_4 به علت داشتن سطح وسیع، تمایل زیادی به کاهش سطح و کلوخه‌ای شدن دارند که این بر روی خاصیت مغناطیسی آن‌ها تأثیر گذار است، همچنین اکسیدهای فلزی در اندازه نانو نمی‌توانند به صورت انتخابی با آنالیت برهمکنش دهند لذا به منظور حفظ ویژگی‌ها و خواص نانوذرات مغناطیسی و جلوگیری از اثرات سوء محیطی بر آن‌ها، معمولاً این نانو ذرات با پوششی پایدار شده و گزینش‌پذیری آن‌ها با قرارگیری گروه‌های عاملی نظیر NH_2 ، $COOH$ و SH افزایش می‌یابد. تلاش‌های متعددی برای اصلاح نانوذرات مغناطیسی با مواد آلی (پلیمرها و سورفکتانت‌ها) و مواد معدنی (کربن، سیلیکا، برخی از فلزات با ارزش، اکسیدهای فلزی) انجام گرفته است که بسته به نوع هدف، اصلاح‌کننده مناسب انتخاب شده است [۲۴-۲۶].

۱-۶-۱- پوشش‌های معدنی

نانو ذرات اکسید آهن را می‌توان در پوششی از مواد معدنی قرار داد که علاوه بر پایداری نانو ذرات اکسید آهن، سطح مناسبی را جهت اتصال ترکیبات مختلف به آن فراهم می‌کند. پوشاندن سطح نانو ذرات مغناطیسی با سیلیکا دارای مزایای زیر است [۲۷]:

- ۱) از توده‌ای شدن آن‌ها در محلول جلوگیری می‌کند.
- ۲) به پایداری شیمیایی ذرات کمک می‌کند.
- ۳) زیست سازگاری بالایی دارد.
- ۴) از هسته‌های مغناطیسی در برابر اکسایش حفاظت می‌کند.
- ۵) حضور گروه‌های سیلانول روی سطح سیلیکا که می‌توانند به آسانی با گروه‌های عاملی واکنش دهند، به اتصال کوالانسی گروه‌های مختلف کمک می‌کند.

از جمله روش‌های پوشش دادن نانو ذرات مغناطیسی آهن با سیلیکا می‌توان به روش استوبر [۲۸]، هیدرولیز سدیم سیلیکات [۳۰] و روش سل-ژل [۳۱] اشاره نمود.

۱-۶-۲- پوشش‌های آلی

از مواد فعال در سطح یا پلیمرها اغلب می‌توان برای بی اثر ساختن سطح نانو ذرات در طی یا بعد از ساخت به منظور جلوگیری از انباشتگی استفاده کرد [۳۲]. از مهمترین پوشش‌های آلی مورد استفاده برای اصلاح سطح نانو ذرات می‌توان به کربن، نفتالن، پلیمرهای دی‌وینیل‌بنزن-پلی‌استیرن، دی‌وینیل‌بنزن-وینیل‌پیرولیدین و پوشش‌های روغنی اشاره نمود [۳۳].

۱-۶-۲-۱- پوشش‌های روغنی

در سال‌های اخیر به دلیل چالش‌های زیست محیطی و نوسانات قیمت نفت، استفاده از مواد مبتنی بر مواد طبیعی و منابع تجدیدپذیر مورد توجه قرار گرفته است [۳۴]. استفاده از روغن‌های گیاهی به واسطه تجدیدپذیری، در دسترس بودن، تطبیق‌پذیری در ساختار و خودتخریبی آسان، جایگزین مناسبی برای مواد نفتی می‌باشند. روغن‌های گیاهی مختلف مانند کرچک، بزرک، سویا و سبوس برنج و قهوه با اصلاح یا بدون اصلاح به دلیل خواص آبگریزی فوق‌العاده بسیار مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳۵]. به واسطه انعطاف‌پذیری زیاد زنجیرهای اسیدچرب طولانی روغن‌های گیاهی، این ترکیبات می‌توانند جایگزین مناسبی برای پلیمرهای سنتزی نفتی باشند [۳۶].

۱-۶-۲-۱-۱- روغن سویا

روغن سویا^۱ یک تری گلیسیرید با پیوندهای دوگانه در زنجیره‌های آلکنی و سه گروه استری می‌باشد. می‌باشد. در جدول ۱-۲ ترکیب درصد اسیدهای چرب روغن سویا نشان داده شده است [۳۶].

جدول (۱-۲): ترکیب درصد اسیدهای چرب روغن سویا

اسیدچرب	نام اسید	ساختار	تعداد پیوند دوگانه : تعداد کربن	درصد
اشباع ^۳	پالمیتیک ^۲	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	C ۱۶ : ۰	۱۱
	استئاریک ^۴	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOCH}_3$	C ۱۸ : ۰	۴
	اولئیک ^۵	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$	C ۱۸ : ۱	۲۶
غیر اشباع ^۶	لینولئیک ^۷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$	C ۱۸ : ۲	۵۲
	لینولنیک ^۸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$	C ۱۸ : ۳	۷

در سال‌های اخیر روغن سویا برای تولید رزین‌های گرما سخت و نانوکامپوزیت‌های با خصوصیات منحصر به فرد استفاده شده است. از میان انواع روغن‌های صنعتی و غیر صنعتی به دلیل داشتن گروه‌های کربوکسیل، هیدروکسیل و پیوندهای دوگانه، قابلیت شرکت در واکنش‌های استری شدن، هیدروژناسیون، اپوکسی‌دار شدن و استیله کردن را دارند. هنگامی که روغن سویا به عنوان یک پوشش‌دهنده استفاده می‌شود، وجود زنجیره‌های بلند آویزان اسیدچرب در آن، باعث انتقال قابلیت انعطاف‌پذیری و مقاومت هیدرولیتیک به ماده می‌شود [۳۷].

1. Soybean oil
2. Palmitic
3. Saturated
4. Stearic
5. Oleic
6. Unsaturated
7. Linoleic
8. Linolenic

۱-۷- هدف

با توجه به خطرات رودامین B و اهمیت اندازه‌گیری این رنگ در محیط‌های مختلف، هدف از این طرح، اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم رودامین B بر پایه استخراج فاز جامد با نانو ذرات اکسید آهن اصلاح شده با روغن سویای اپوکسی شده می‌باشد. در این طرح ابتدا نانو ذرات اکسید آهن توسط پوسته سیلیکا پوشش داده شد و سپس این سطح با روغن سویای اپوکسی شده اصلاح گردید. نانوجاذب ساخته شده به عنوان فاز جامد در استخراج فاز جامد رودامین B مورد استفاده قرار گرفت.

فصل دوم

مروری بر تحقیقات انجام شده

۲-۱- استخراج فاز جامد با نانو جاذب‌های مغناطیسی

در این بخش برخی از تحقیقات انجام شده پنج سال گذشته در زمینه استخراج فاز جامد مرور خواهد شد.

در سال ۲۰۱۰ خواجه^۱ و همکارش مقادیر کم منگنز را با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با ۲-اوپیریدین آزو-۲-نفتول (PAN) اندازه‌گیری کردند. تحت شرایط بهینه آزمایش، حد تشخیص روش و فاکتور غنی‌سازی به ترتیب 0.1 mg/ml و ۲۸ گزارش شد [۳۸].

در سال ۲۰۱۰ افخمی^۲ و همکارانش از نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با سدیم دودسیل سولفات جهت اندازه‌گیری رنگ مالاویت و فرم لکو^۳ آن استفاده نمودند. فاکتور پیش‌تغلیظ روش ۵۰ و ظرفیت جذب $227/3 \text{ mg/gr}$ به دست آمد [۲۵].

در سال ۲۰۱۰ زانگ و همکارانش از نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با کربن جهت اندازه‌گیری هیدرو کربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای استفاده کردند. تحت شرایط بهینه آزمایش، حد تشخیص در گستره $0.2-0.6 \text{ ng/lit}$ گزارش شد. با استفاده از استونیتریل به عنوان حلال شویش، بازیابی در گستره ۷۶-۱۱۰٪ حاصل شد [۳۹].

در سال ۲۰۱۲ وانگ و همکارانش توانستند نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن را توسط کلرو(دی متیل) اکتیل سیلان اصلاح کنند و با این جاذب مقادیر کم آنزیم پورین^۴ را در موش صحرائی اندازه‌گیری نمایند. بازیابی آنالیت با این روش در گستره مقادیر $92/3-185/2$ ٪ گزارش شد. حد تشخیص روش 0.05 ng/lit به دست آمد [۴۰].

در سال ۲۰۱۲ باقری^۵ و همکارانش با سنتز نانو جاذب مغناطیسی اصلاح شده با ایزونیکوتین آمید^۱ توانستند مقادیر بسیار کم پالادیوم را در محیط‌های آبی مورد اندازه‌گیری قرار دهند. تحت شرایط بهینه، حد تشخیص و فاکتور غنی‌سازی به ترتیب 0.15 mg/ml و ۱۹۶ حاصل شد [۴۱].

2. Khajeh

3. Afkhami

4. Leuco

1. Puerarin

2. Bagheri

در سال ۲۰۱۲ زانگ و همکارانش توانستند با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با اکسید تیتانیوم مقادیر کم Cd^{2+} ، Cu^{2+} ، Mn^{2+} و Cr^{2+} را از محیط‌های آبی استخراج کنند. حد تشخیص روش برای یون‌های مذکور به ترتیب ۴، ۲/۶، ۱/۶ و ۲/۳ ng/lit حاصل شد [۴۲].

در سال ۲۰۱۳ وانگ^۲ و همکارانش از نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با گرافن برای اندازه‌گیری مقادیر کم استرهای فتالات^۳ در محیط‌های آبی و شیر سویا استفاده نمودند. حد تشخیص روش برای نمونه‌های آبی ۰/۱-۰/۰۷ mg/ml و برای نمونه‌های شیر سویا ۰/۳-۰/۱۵ mg/ml گزارش شد. انحراف استاندارد نسبی روش مذکور ۶/۱-۲/۷٪ به دست آمد [۴۳].

در سال ۲۰۱۳ یان^۴ و همکارانش مقادیر کم هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای را با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده با کلسترول اندازه‌گیری کردند. تحت شرایط بهینه، حد تشخیص برای گونه‌های آنتراسن^۵، فلورانتن^۶، پیرن^۷، کریسن^۸، بنزو^۹(a)آنتراسن^۹، بنزو^{۱۰}(b)فلورانتن^{۱۰} و بنزو^{۱۱}(k)فلورانتن^{۱۱} به ترتیب ۰/۷۵، ۰/۱/۵، ۰/۵۶، ۰/۶، ۰/۸۴ و ۰/۸ ng/g گزارش شد [۴۴].

۲-۲- اندازه‌گیری رودامین B

با توجه به اثرات زیان‌بار رودامین B، روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری این رنگ در نمونه‌های مختلف گزارش شده است. از روش‌های به کار رفته می‌توان به روش اسپکتروفوتومتری [۴۵]، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا^{۱۲} و کوپل شده با اسپکتروفوتومتر (HPLC/UV-Vis) [۳]، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا و آشکارساز فلورئوسنس (HPLC/FLD) [۴۶]، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا و کوپل شده با اسپکترومتری جرمی (HPLC/MS) [۴۷]، کروماتوگرافی موئینه‌ی الکتروسیستیک میسلی (MEKC) [۴۸] اشاره نمود.

3. Isonicotinamide

4. Wang

5. Phthalate esters

6. Yun

1. Anthracene

2. Fluoranthene

3. Pyrene

4. Chrysen

5. Benzo[a]anthracene

6. Benzo[b]fluoranthene

7. Benzo[k]fluoranthene

8. High performance liquid chromatography (HPLC)

در سال ۱۹۸۹ ماسون^۱ و همکارانش با روش HPLC مقادیر ناچیز رودامین B را در پلاسمای انسان و خرگوش اندازه‌گیری کردند. حدتشخیص روش کمتر از ۲ng گزارش شد و نسبت سیگنال به نویز ۱:۴ به دست آمد. بازیابی آنالیت ۹۸٪ با انحراف استاندارد نسبی ۵٪ حاصل شد [۴۹].

در سال ۲۰۰۸ پوررضا^۲ و همکارانش روش استخراج نقطه ابری را برای اندازه‌گیری رودامین B با روش اسپکتروفوتومتری پیشنهاد کردند. در شرایط بهینه، فاکتور پیش تغلیظ روش ۸/۵ و حدتشخیص ۱/۳ mg/ml گزارش شد [۴۵].

در سال ۲۰۱۱ چنگ^۳ و همکارانش توانستند دو رنگ رودامین B و رودامین 6G را همزمان پس از استخراج فاز جامد بر روی تبادلگر کاتیونی ضعیف^۴ با دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا و کوپل شده با آشکارسازفلوئورسانس (HPLC/FLD) اندازه‌گیری کنند. میزان بازیابی آنالیت‌های مذکور در گستره ۶۱-۹۱٪ و مقدار انحراف استاندارد نسبی ۱۲-۲٪ به دست آمد [۴۶].

در سال ۲۰۱۱ سویلک^۵ و همکارانش توانستند با روش استخراج فاز جامد مقادیر ناچیز رودامین B را در نمونه‌های آرایشی استخراج و به روش اسپکتروفوتومتری مورد سنجش قرار دهند. فاکتور پیش تغلیظ، حدتشخیص و انحراف استاندارد نسبی روش به ترتیب ۴۰، ۳/۱۴ mg/ml و ۵٪ گزارش شد [۳].

در سال ۲۰۱۲ السو^۶ و همکارانش توانستند با استفاده از سورفاکتانت غیر یونی ۷/۵ PONPE و روش استخراج نقطه ابری مقادیر کم رودامین B را در مواد غذایی اندازه‌گیری کنند. تحت شرایط بهینه، حدتشخیص روش $10^{-2} \times 1/4$ mg/ml به دست آمد [۲].

در سال ۲۰۱۲ شمیرانی^۷ و همکارانش روش میکرواستخراج مایع - مایع پخشی بر پایه‌ی مایعات یونی را برای اندازه‌گیری رودامین B پیشنهاد کردند. از ۱-هگزیل-۳-متیل‌ایمیدازولیوم-

^۹.Mason

^{۱۰}. Pourreza

^{۱۱}. Chiang

^{۱۲}. Weak cationic exchange (WCX)

^۱. Soylak

^۲. Alesso

^۳. Shemirani

هگزافلوروفسفات^۱ به عنوان حلال پخش‌کننده استفاده شد. حدتشخیص روش ۱/۰۵ mg/ml و فاکتور پیش تغلیظ ۶۵/۵ گزارش شد [۱].

در سال ۲۰۱۳ جی^۲ و همکارانش با استفاده از نانو لوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده با کریوکسیل به عنوان قالب‌های مولکولی^۳، توانستند رودامین B را از نمونه‌های پودر فلفل به روش استخراج فازجامد اندازه‌گیری کنند. حدتشخیص روش ۲/۵۷ µg/g و انحراف استاندارد نسبی آن ۰/۸۳-۴/۱۵٪ گزارش شد [۵۰].

در سال ۲۰۱۳ باقری و همکارانش با سنتز نانوذرات Fe₃O₄ و اصلاح آنها با پلی(آنیلین- نفتیل آمین) جاذبی مؤثر برای اندازه‌گیری رودامین B در نمونه‌های حقیقی پیشنهاد کردند. حدتشخیص روش ۰/۱ µg/gf و انحراف استاندارد نسبی ۴/۲٪ گزارش شد. با این جاذب توانستند ۹۹-۹۴٪ آنالیت را بازیابی کنند [۵۱].

در سال ۲۰۱۵ لی و همکارانش قالب‌های مولکولی مغناطیسی هسته-پوسته اصلاح شده با آمین را برای استخراج فاز جامد مقادیر کم رودامین B پیشنهاد کردند. در شرایط بهینه، ظرفیت جذب ۱۰۴/۶ mg/g، حدتشخیص ۳/۱۴ mg/ml و انحراف استاندارد نسبی کمتر از ۲٪ حاصل شد. بازیابی آنالیت با این جاذب ۱۰۱/۶ - ۸۷/۴۷٪ گزارش شد [۵۲].

⁴. 1-hexyl-3- methylimidazolium hexafluorophosphate ([Hmim][PF6])

⁵. Ji

⁶. Molecularly Imprinted

فصل سوہ

بخش تجزیہ

۳-۱- تجهیزات و دستگاه‌ها

جهت بررسی و شناسایی نانوذرات سنتز شده از طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه Perkin Elmer (مدل Spectrum 65) استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل CM 30 جهت بررسی ریز ساختارها، اندازه نانو ذرات و ساختار درونی نانو مواد مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بررسی ریخت‌شناسی سطوح نانو جاذب از میکروسکوپ الکترونی نشر زمینه (FE-SEM) مدل Hitachi S4160 استفاده شد. جهت بررسی درصد اسیدهای چرب روغن سویا از کروماتوگرافی گازی مدل Agilent 6890 استفاده شد. جهت اندازه‌گیری‌های طیفی مورد استفاده از اسپکتروفوتومتر دوپرتویی (UV-Vis) مدل PG Instrument T 80+، استفاده شد. سانتریفیوژ مدل Hettich EBA 20، حمام فراصوت مدل ELMA E30H و آون مدل EO 155 جهت سنتز و اصلاح نانو ذرات مغناطیسی مورد استفاده قرار گرفتند. از pH متر مدل Millwaki MI 180 به منظور تعیین pH محلول‌های مورد آزمایش استفاده شد.

۳-۲- مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد نیاز در این پروژه تحقیقاتی مطابق جدول ۳-۱ مورد استفاده قرار گرفتند. تمامی مواد شیمیایی استفاده شده دارای خلوص و اکنشگری تجزیه‌ای بودند. محلول استاندارد ذخیره ۵۰۰ mg/lit توسط حل کردن ۵۰ میلی‌گرم رودامین B در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به دست آمد. سایر محلول‌های استاندارد از این محلول ذخیره تهیه شدند.

جدول (۳-۱): نام مواد مورد استفاده و شرکت‌های سازنده آن

نام ماده	شرکت سازنده	فرمول یا نام متداول
متانول	مرک ^۱	CH ₃ OH
اتانول	مرک	C ₂ H ₅ OH
پتاسیم هیدروژن فتالات	مرک	C ₈ H ₅ KO ₄
سیتریک اسید	مرک	C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O
استیک اسید	مرک	CH ₃ CO ₂ H
آب اکسیژنه	مرک	H ₂ O ₂
۴و۱- دی اکسان	مرک	C ₄ H ₈ O ₂
کلرید آهن II	مرک	FeCl ₂ .4H ₂ O
کلرید آهن III	مرک	FeCl ₃ .6H ₂ O
تری اتیل آمین	مرک	C ₆ H ₁₅ N
سدیم هیدروکسید	مرک	NaOH
تترااتیل ارتوسیلیکات (TEOS)	مرک	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si
هیدروکلریک اسید	مرک	HCl
رودامین B	مرک	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl
ارتوفسفریک اسید	شارلو ^۲	H ₃ PO ₄
روغن سویا	روغن نباتی جهان	

¹. Merck

². Scharlau

۳-۳- تهیه نانوذرات اکسید آهن و اصلاح آن‌ها

۳-۳-۱- تهیه نانوذرات Fe_3O_4 به روش هم‌رسوبی

۵/۲ گرم کلرید آهن III ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)، ۲ گرم کلرید آهن II ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) و ۰/۸۵ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۱۲ مولار به ۲۵ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد. محلول فوق به صورت قطره قطره و در شرایط به هم خوردن شدید به ۲۵۰ میلی لیتر محلول سود ۱/۵ مولار با دمای ۸۰ درجه سانتی-گراد اضافه گردید. پس از ۳۰ دقیقه، نانوذرات Fe_3O_4 به دست آمده توسط یک میدان مغناطیسی خارجی جداسازی و طی چهار بار با ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر شستشو داده شدند [۵۳]. رسوب حاصل در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. نانوذرات Fe_3O_4 به دست آمده توسط FT-IR شناسایی شدند.

۳-۳-۲- اصلاح نانوذرات Fe_3O_4 توسط تترائیل ارتوسیلیکات (TEOS)

به منظور سنتز نانوذرات $Fe_3O_4-SiO_2$ از روش پیشنهادی مائو^۱ [۵۴] با کمی تغییرات استفاده شد. ۴/۲ گرم نانو ذرات Fe_3O_4 به ۲۵ میلی لیتر اتانول اضافه گردید و در حالیکه محلول به هم زده می شد، ۲۵ میلی لیتر محلول اتانول حاوی ۹ میلی لیتر TEOS به صورت قطره قطره به آن افزوده شد. محلول به مدت ۶۰ دقیقه در دمای 50 ± 1 درجه سانتی‌گراد در حمام فراصوت قرار گرفت. ۷ میلی لیتر محلول تری اتیل آمین به صورت قطره قطره به محلول فوق اضافه و به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت چرخش بالا به هم زده شد. سپس، به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد در حمام فراصوت قرار گرفت. در هر دو مرحله، به ازای هر ۳۰ دقیقه قرارگیری محلول در حمام فراصوت، به مدت ۱۵ دقیقه محلول روی همزن مغناطیسی با سرعت چرخش بالا قرار داده شد. سپس رسوب حاصل توسط سانتریفیوژ و آهن‌با جداسازی و به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. نانوذرات $Fe_3O_4-SiO_2$ به دست آمده توسط FT-IR شناسایی شدند.

¹. Miao

۳-۳-۳- تهیه روغن سویای اپوکسی شده^۱ (ESO)

۸۸ گرم (۰/۱ مول) روغن سویا تصفیه شده، ۳۰ گرم (۰/۵ مول) آب اکسیژنه، ۱۲ گرم (۰/۲ مول) استیک اسید و ۰/۵ گرم (۵ مول) اسید سولفوریک غلیظ را در یک بالن ۲۵۰ میلی لیتری مخلوط و به مدت ۲۴ ساعت در دمای 58 ± 1 درجه سانتی گراد رفلکس شد. محلول به دست آمده به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آب یخ قرار داده شد. سپس به دکانتور منتقل و ۲۴ ساعت بعد فاز آلی تشکیل شده که شامل ESO است جداسازی و توسط FT-IR شناسایی شد [۸۰].

۳-۳-۴- اصلاح سطح $Fe_3O_4-SiO_2$ با ESO

۵ گرم از نانوذرات $Fe_3O_4-SiO_2$ را به یک بالن ۵۰ میلی لیتری انتقال داده و به آن ۲۰ میلی لیتر حلال ۴،۱- دی اکسان و ۰/۲ میلی لیتر تری اتیل آمین اضافه و به مدت ۱ ساعت در حمام یخ هم زده شد. سپس ۴ میلی لیتر ESO به محلول اضافه و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط هم زده شد. رسوب به دست آمده به وسیله آهنربا جدا و به مدت ۶۰ دقیقه در دمای 100 ± 1 درجه سانتی گراد خشک شد. نانوذرات $Fe_3O_4-SiO_2-ESO$ به دست آمده توسط FT-IR شناسایی شدند [۸۱].

۳-۴- بهینه سازی جذب و واجذب رودامین B

۳-۴-۱- بهینه سازی جذب رودامین B توسط جاذب $Fe_3O_4-SiO_2-ESO$

جهت بهینه سازی متغیرهای تأثیرگذار بر فرایند جذب، از روش طراحی باکس- بنکن استفاده شد. مقادیر کدبندی شده برای هر فاکتور در جدول ۳-۲ آورده شده است. در این طراحی با وجود سه متغیر، سه نقطه مرکزی و یک تکرار، ۱۵ آزمایش طراحی شد که در جدول ۳-۲ نشان داده شده است. همه طراحی های آزمایش انجام شده به وسیله نرم افزار مینی تب^۲ نسخه ۱۶ انجام شده اند.

^۱. Epoxidized soybean oil

^۲. Minitab

۳-۴-۲- بهینه‌سازی واجذب رودامین B از سطح جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-ESO}$

مقدار رودامین B واجذب شده از سطح جاذب، توسط حلال‌های متانول با حجم‌های ۲، ۳، ۴ و ۵ میلی‌لیتر، اتانول در حجم‌های ۳ و ۵ میلی‌لیتر، ۵ میلی‌لیتر اتانول/استیک اسید (با نسبت حجمی ۱:۱) و ۵ میلی‌لیتر متانول/استیک اسید (با نسبت حجمی ۱:۱) بررسی شد.

۳-۴-۳- بهینه‌سازی حجم محلول

به منظور بررسی تأثیر حجم محلول بر میزان استخراج رودامین B، محلول‌هایی با حجم‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۵۰ میلی‌لیتر با غلظت‌های یکسان رودامین B (۵ mg/lit) تهیه و درصد استخراج رنگ در حضور ۰/۲۷ گرم جاذب بررسی شد. با رسم منحنی درصد استخراج بر حسب حجم محلول، حجم بهینه محلول محاسبه شد.

۳-۴-۴- بهینه‌سازی بافر

به منظور تثبیت pH، ۷۵ میلی‌لیتر محلول ۵ mg/lit رودامین B در بافرهای ۰/۱ مولار استات، سیترات، فسفات و پتاسیم هیدروژن فتالات تهیه و درصد استخراج در حضور ۰/۲۷ گرم نانو جاذب مورد بررسی قرار گرفت.

جدول (۳-۲): سطوح تغییرات انتخاب شده برای آزمایش‌های طراحی باکس-بنکن

سطح			نماد	فاکتور
۱	۰	-۱		
۵	۳/۵	۲	X_1	pH
۰/۳	۰/۲	۰/۱	X_2	مقدار جاذب (گرم)
۳۵	۲۵	۱۵	X_3	زمان (دقیقه)

جدول (۳-۳) : طراحی باکس-بنکن با ۳ متغیر، ۳ نقطه مرکزی و ۱ تکرار

۱- سطح پایین، ۰ سطح متوسط، ۱ سطح بالا

شماره آزمایش	X ₁	X ₂	X ₃
۱	۰	۰	۰
۲	۱	۰	۱
۳	۱	۰	-۱
۴	-۱	۰	۱
۵	۱	-۱	۰
۶	۰	-۱	۱
۷	-۱	۰	-۱
۸	۰	۰	۰
۹	۰	-۱	-۱
۱۰	۰	۰	۰
۱۱	۰	۱	-۱
۱۲	-۱	۱	۰
۱۳	۰	۱	۱
۱۴	-۱	-۱	۰
۱۵	۱	۱	۰

۳-۵- استخراج فاز جامد رودامین B توسط جاذب Fe₃O₄-SiO₂-ESO

به ۷۵ میلی لیتر محلول آبی حاوی ۲۰-۳۰۰ μg/lit رودامین B با pH ۴ (بافر ۰/۱ مولار استات)، ۰/۲۷ گرم جاذب اضافه و به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ثابت هم زده شد. با استفاده از یک آهنربا جاذب جمع آوری و محلول سرریز گردید. سپس با ۳ میلی لیتر متانول رنگ جاذب شده روی سطح نانو جاذب واجذب و جذب محلول در طول موج ۵۵۳ nm ثبت شد.

۳-۶- بررسی گونه‌های مزاحم

تأثیر حضور یون‌های Cd^{2+} ، Ca^{2+} ، K^+ ، Na^+ ، NO_3^- ، SO_4^{2-} ، Cl^- و رنگ‌های مالاشیت گرین و متیلن بلو بر روی درصد بازیابی ۷۵ میلی‌لیتر محلول حاوی ۰/۱ mg/lit رودامین B در حضور ۰/۲۷ گرم جاذب مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۷- تجزیه نمونه‌های حقیقی

جهت بررسی کاربرد روش پیشنهادی، رودامین B موجود در نمونه‌های آب شهر، چوب کبریت و مایع ظرف‌شویی، تحت شرایط بهینه، با روش افزایش استاندارد مورد اندازه‌گیری قرار گرفتند. مقادیر ۳۰ و ۵۰ mg/ml رودامین B به ۷۵ میلی‌لیتر آب شهر شهرکرد اضافه و pH آن با استیک اسید و سدیم هیدروکسید ۱ مولار در ۴ pH تنظیم شد. با استفاده از روش افزایش استاندارد، غلظت مقادیر افزوده شده تعیین گردید.

یک بسته چوب کبریت (شرکت مشکین-تبریز) حاوی ۴۰ عدد خلال انتخاب و گوگردهای آن جدا شد. گوگردهای جدا شده آسیاب و ۱۲ میلی‌گرم از آن در بافر استات (۴ pH) حل و پس از صاف کردن، به حجم ۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد. سپس ۳ میلی‌لیتر از محلول فوق با بافر استات (۴ pH) به حجم ۷۵ میلی‌لیتر رسید و با روش افزایش استاندارد غلظت رودامین B در آن اندازه‌گیری شد.

یک گرم مایع ظرف‌شویی (شرکت سفیدپاک- اصفهان) در ۵۰ میلی‌لیتر بافر استات (۴ pH) حل شد. ۳ میلی‌لیتر از محلول فوق با بافر استات به حجم ۷۵ میلی‌لیتر رسید و مقدار رودامین B در آن با روش افزایش استاندارد مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۸- بازیابی جاذب

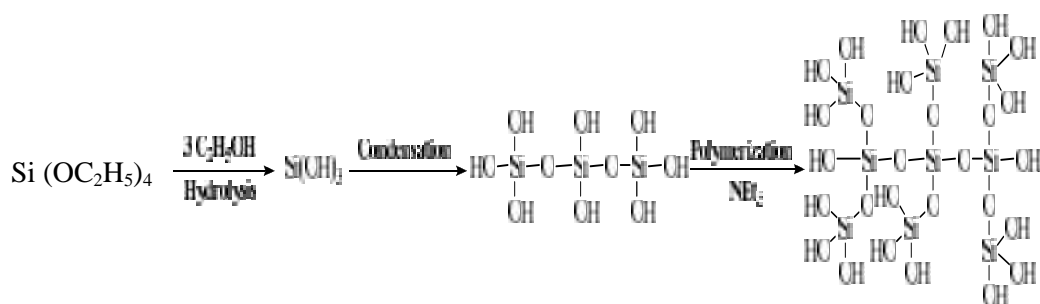
به منظور بررسی میزان بازیابی نانو جاذب، ۰/۲۷ گرم جاذب به مدت ۱۵ دقیقه در ۷۵ میلی‌لیتر محلول رودامین B (۵ mg/lit) به هم‌زده شد و رنگ جذب شده توسط ۳ میلی‌لیتر متانول واجذب گردید. عملیات مذکور ۵ مرتبه تکرار و هر بار میزان بازیابی رودامین B محاسبه شد.

فصل چہارم

ہمت و نتیجہ گیری

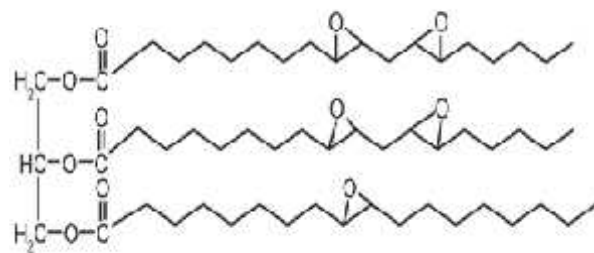
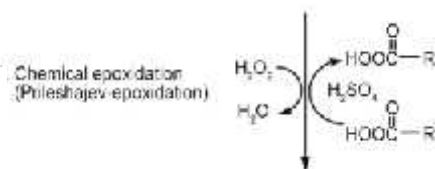
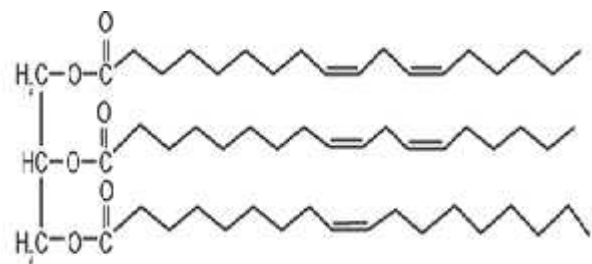
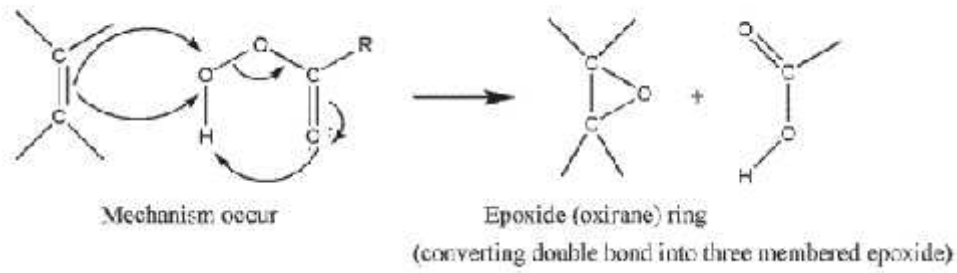
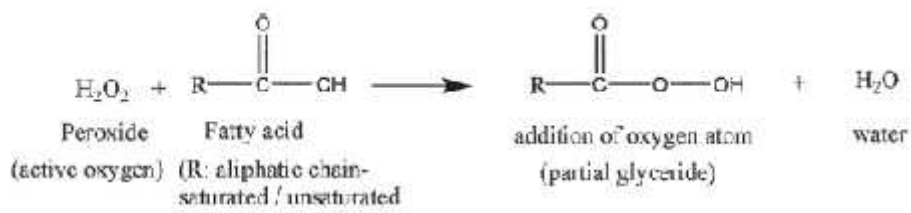
۱-۴- تهیه نانو جاذب Fe₃O₄-SiO₂-ESO

به منظور تهیه نانو جاذب Fe₃O₄-SiO₂-ESO، ابتدا نانو ذرات مغناطیسی Fe₃O₄ با سایز ذرات کوچکتر از ۲۰ نانومتر با روش هم‌رسوبی از محلول‌های Fe³⁺ و Fe²⁺ با نسبت مولی ۲ به ۱ تهیه شد [۵۳]. با توجه به تمایل نانو ذرات Fe₃O₄ اصلاح نشده به تجمع در محیط‌های آبی به واسطه برهم کنش‌های دوقطبی-دوقطبی و همچنین به منظور افزایش پایداری سطح نانوذرات در برابر مواد شیمیایی، زیست سازگاری بالا و تطبیق پذیری در اصلاح، سطح نانو ذرات به دست آمده با SiO₂ اصلاح گردید [۲۴]. شکل‌های ۱-۴ مکانیسم ایجاد پوسته SiO₂ را نشان می‌دهند.



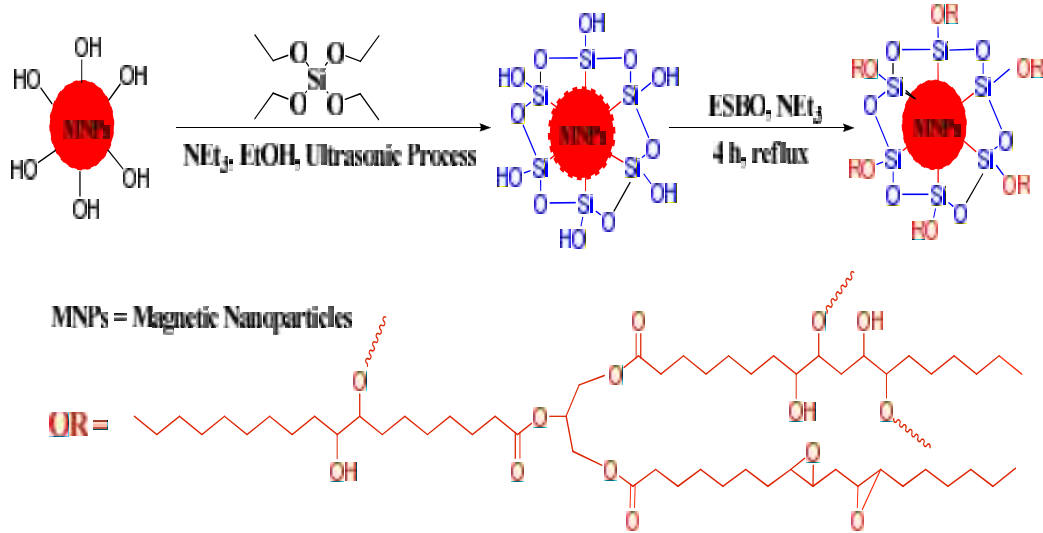
شکل (۱-۴): ایجاد ساختار پلیمری از TEOS پس از هیدرولیز و تراکم

جهت اصلاح سطح نانو ذرات Fe₃O₄-SiO₂ با روغن سویا، ابتدا روغن سویا اپوکسی شد. مکانیسم اپوکسی شدن پیوندهای دوگانه موجود در روغن سویا در شکل ۲-۴ نشان داده شده است [۵۵، ۵۶]. براساس شکل ۲-۴، پیوندهای دوگانه موجود در روغن سویا در حضور استیک اسید به عنوان حلال و H₂O₂ به عنوان اکسیدکننده به حلقه‌های اپوکسی تبدیل می‌شوند تا یک محل فعال (کربن‌های حلقه اپوکسید) برای حمله گروه هسته دوست ایجاد شود.



شکل (۲-۴) : مکانیسم اپوکسی شدن روغن سویا

به منظور افزایش قدرت کی‌لیت‌دهندگی و خاصیت آب‌گریزی سطح نانو ذرات $Fe_3O_4-SiO_2$ ، سطح این نانو ذرات با روغن سویای اپوکسی شده، در حضور تری‌اتیل‌آمین اصلاح شد. ساختار ماده به صورت یک هسته با دو پوسته در اطراف آن در شکل ۳-۴، نشان داده شده است.



شکل (۳-۴): اصلاح سطح نانوذرات Fe_3O_4 توسط TEOS و ESO

۲-۴-۲- شناسایی ترکیبات سنتز شده

۲-۴-۱- تعیین درصد اسیدهای چرب روغن سویا توسط کروماتوگرافی گازی

به منظور تعیین درصد اسیدهای چرب موجود در روغن سویا از کروماتوگرافی گازی استفاده شد. آزمایشات بر اساس استاندارد شماره ۴۰۹۱ (سازمان استاندارد ایران) انجام شد [۵۷]. جدول ۴-۱ ترتیب نتایج تجزیه کروماتوگرافی گازی روغن سویا را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که لینولئیک اسید، اولئیک اسید و لینولنیک اسید به ترتیب دارای بیشترین درصد اسید چرب در روغن سویا می‌باشند.

جدول (۴-۱): نتایج آزمون کروماتوگرافی گازی روغن سویا

اسیدچرب	پروفایل اسیدهای چرب	نتیجه (درصد)	مقادیر استاندارد (درصد)	
			حداقل	حداکثر
لئوریک ^۱	C ۱۲:۰	۰/۰۰	۰/۱۰	۰/۰۰
میرستیک ^۲	C ۱۴:۰	۰/۰۶	۰/۲۰	۰/۰۰
پالمیتیک	C ۱۶:۰	۱۰/۶۱	۱۳/۵۰	۸/۰۰
پالمیتولئیک	C ۱۶:۱	۰/۰۹	۰/۲۰	۰/۰۰
مارگاریک ^۳	C ۱۷:۰	۰/۰۹	۰/۱۰	۰/۰۰
استئاریک	C ۱۸:۰	۴/۳۵	۵/۴۰	۲/۰۰
اولئیک	C ۱۸:۱	۲۳/۲۶	۲۸/۰۰	۱۷/۷۰
لینولئیک	C ۱۸:۲	۵۲/۸۲	۵۹/۰۰	۴۹/۸۰
لینولنیک	C ۱۸:۳	۷/۵۳	۱۱/۰۰	۲/۰۰
پایولنیک	C ۲۰:۱	۰/۳۵	۰/۶۰	۰/۱
بهینیک ^۴	C ۲۲:۰	۰/۳۷	۰/۷۰	۰/۰۰
اوریک ^۵	C ۲۲:۱	۰/۰۰	۰/۳۰	۰/۰۰

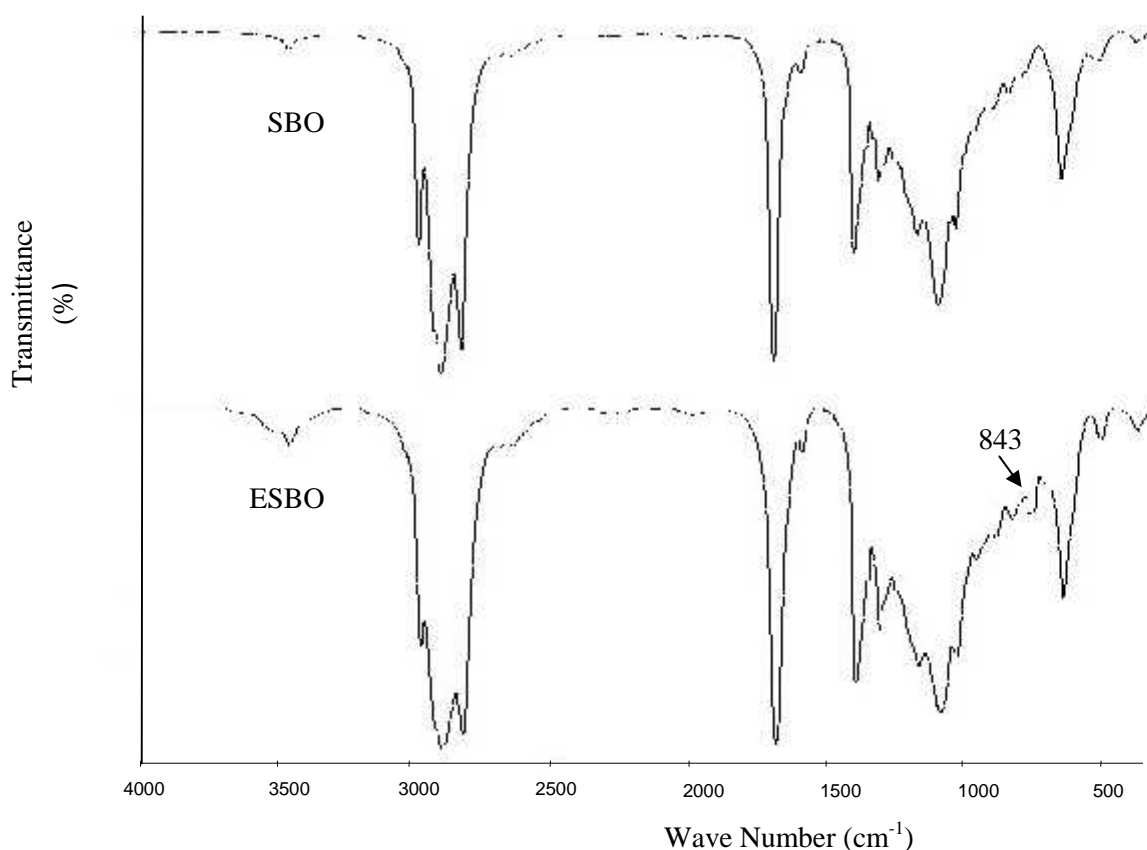
۴-۲-۲- شناسایی روغن سویا و روغن سویای اپوکسی شده توسط طیف سنجی FT-IR

به منظور بررسی تهیه روغن سویای اپوکسی شده از روغن سویا از طیف سنجی FT-IR استفاده شد. در شکل ۴-۴-۴ طیف FT-IR مربوط به روغن سویا نشان داده شده است. پیک واقع در cm^{-1} 3010^1 مربوط به ارتعاش کششی C-H آلکنی، پیک‌های واقع در حدود cm^{-1} 2853 مربوط به ارتعاش کششی C-H آلیفاتیک، پیک واقع در cm^{-1} 1745 مربوط به ارتعاش کششی گروه C=O استری، پیک

1. Lauric
3. Myristic
2. Margaric
4. Behenic
5. Euric

واقع در 1649 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه $\text{C}=\text{C}$ و پیک‌های واقع در حدود 1300 cm^{-1} - 1000 مربوط به گروه‌های $\text{C}-\text{O}$ استری می‌باشند.

در شکل B-4-4 طیف FT-IR مربوط به روغن سویای اپوکسی شده (ESO) مشاهده می‌شود. وجود پیک جدید در ناحیه 843 cm^{-1} دلالت بر تشکیل گروه‌های اپوکسی و نشان‌دهنده تشکیل ESO می‌باشد.



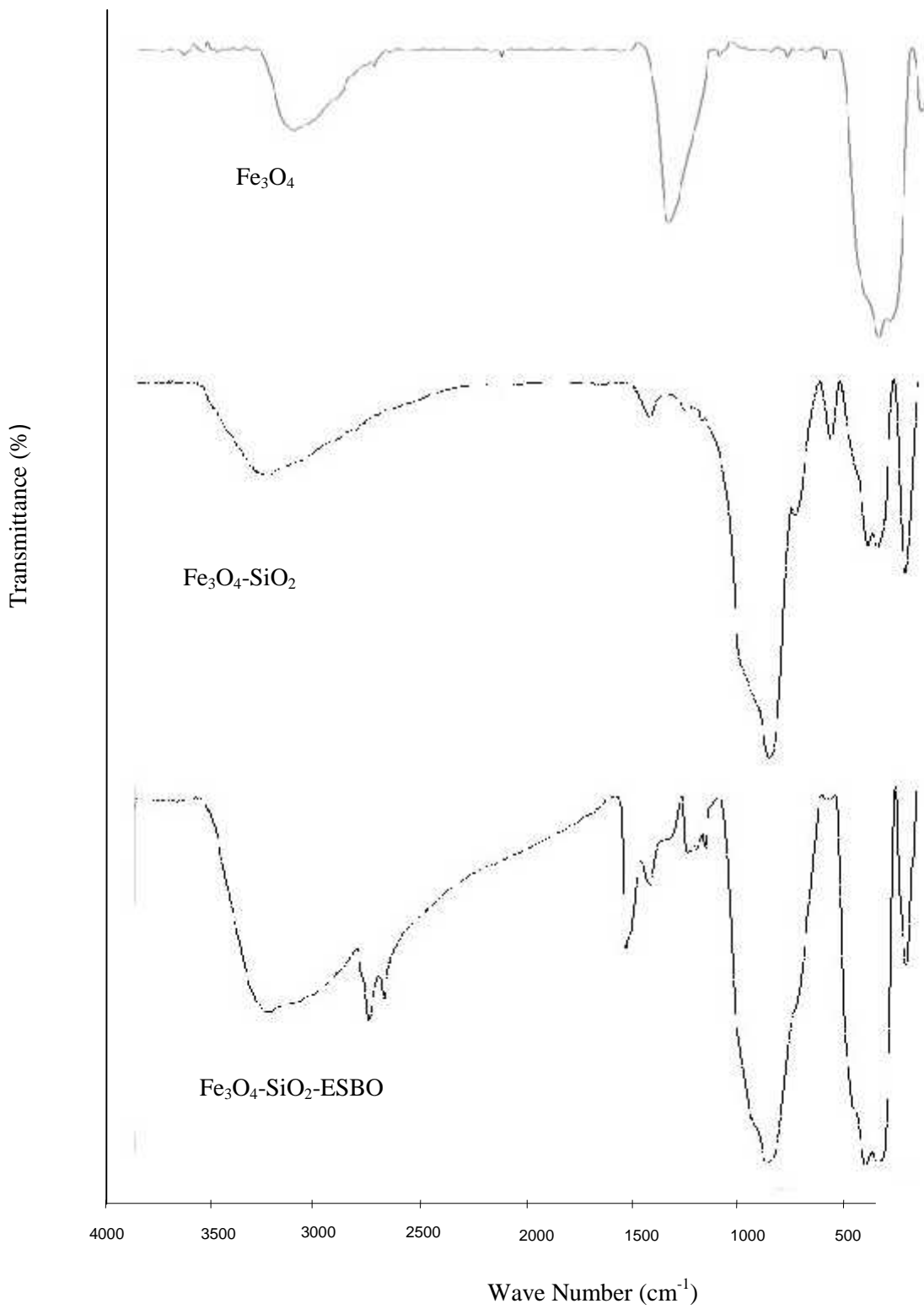
شکل (4-4): طیف FT-IR (A) روغن سویا و (B) روغن سویای اپوکسی شده

3-2-4- شناسایی نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-ESO}$ توسط طیف سنجی FT-IR

در شکل A-5-4 طیف FT-IR مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 مشاهده می‌شود. پیک‌های واقع در ناحیه 586 cm^{-1} و 442 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی $\text{Fe}-\text{O}$ و پیک‌های واقع در ناحیه 3288 cm^{-1} و 1587 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی و خمشی گروه $\text{O}-\text{H}$ آب می‌باشند.

در شکل B-۵-۴ طیف FT-IR مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 پوشش داده شده با TEOS دیده می‌شود. پیک واقع در 3438 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی Si-O-H، پیک واقع در 1594 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه O-H آب، پیک‌های واقع در 3039 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-H آلیفاتیک TEOS، پیک‌های واقع در 1079 cm^{-1} و 797 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی Si-O-Si، پیک 880 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی Si-O-Fe می‌باشد، که نشان می‌دهد SiO_2 بر روی سطح Fe_3O_4 نشانده شده است و پیک 583 cm^{-1} و 454 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی Fe-O می‌باشد.

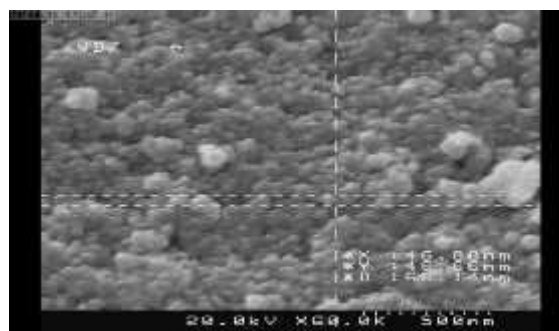
در شکل C-۵-۴ طیف FT-IR مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 اصلاح شده با ESO مشاهده می‌شود. پیک واقع در 3653 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه O-H آب، پیک‌های واقع در 2932 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی C-H آلیفاتیک روغن سویا، پیک واقع در 1743 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه C=O استری روغن سویا، پیک واقع در 1576 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی CH_2 آلکانی، پیک‌های واقع در حدود $1300-1000 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های C-O استری روغن سویا، پیک‌های واقع در 802 cm^{-1} و 1090 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی Si-O-Si و پیک‌های 473 cm^{-1} و 619 cm^{-1} مربوط به پیک‌های کششی Fe-O می‌باشند.



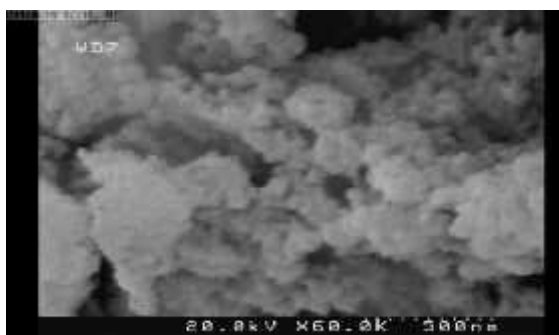
شکل (۴-۵) : طیف FT-IR نانو ذرات (A) Fe_3O_4 (B) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ و (C) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-ESBO}$

۴-۲-۴- بررسی تصاویر FE-SEM مربوط به نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-ESO}$

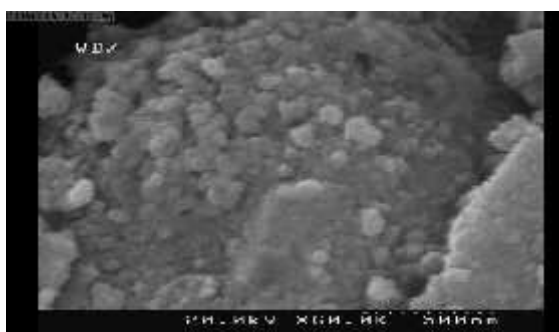
به منظور بررسی مورفولوژی سطح و همچنین حدود اندازه نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-ESO}$ از تصویر میکروسکوپ الکترونی نشر زمینه استفاده شد. تصاویر FE-SEM نانو ذرات سنتز شده در شکل ۴-۶ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است نانو ذرات با اندازه حدود ۴۶ نانومتر، پراکندگی و دانه‌بندی منظمی دارند. دانه‌های بزرگتر از تجمع ذرات کوچکتر ایجاد شده‌اند.



(A)



(B)

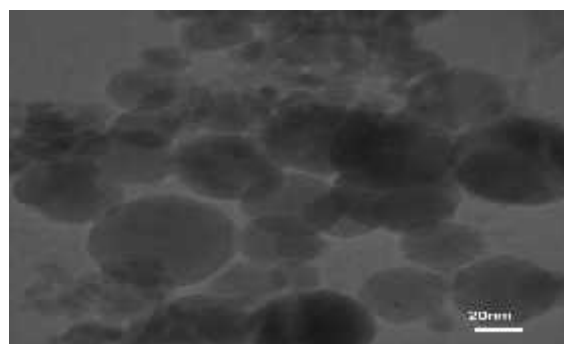


(C)

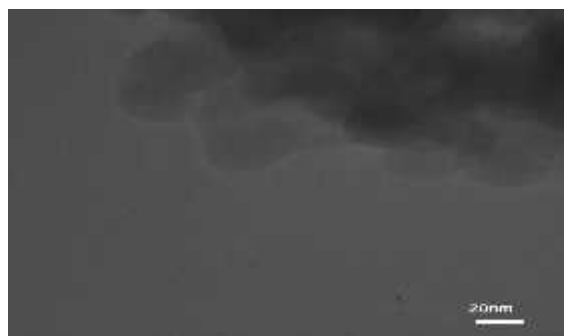
شکل (۴-۶): تصاویر FE-SEM نانو ذرات (A) Fe_3O_4 (B) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ و (C) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-ESO}$

۴-۲-۵- بررسی تصاویر TEM مربوط به نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-ESO}$

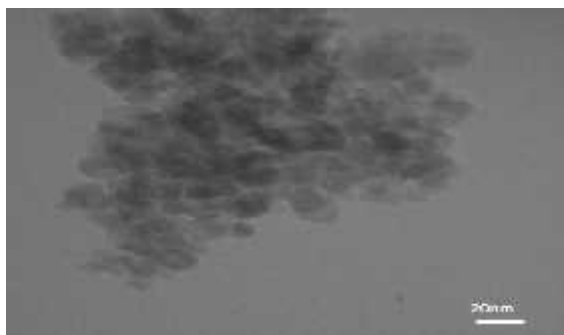
به منظور بررسی دانه‌بندی و همچنین تعیین دقیق‌تر اندازه نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-ESO}$ از TEM استفاده شد. همان‌طور که در تصاویر TEM گرفته شده از $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-ESO}$ مشاهده می‌شود، نانو ذرات در اندازه ۲۰ نانومتر، دارای دانه‌بندی کروی و ساختار هسته-پوسته می‌باشند که این ساختار به خوبی در شکل ۴-۷ مشاهده می‌شود.



(A)



(B)



(C)

شکل (۴-۷): تصاویر TEM نانو ذرات (A) Fe_3O_4 (B) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ و (C) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-ESO}$

۳-۴- استخراج فاز جامد رودامین B

آزمایشات اولیه نشان داد که نانو جاذب مغناطیسی اصلاح شده با روغن سویای اپوکسی شده می-تواند درصد زیادی از رودامین B را جذب نماید و از این جاذب می‌توان به عنوان فاز جامد جهت استخراج و اندازه‌گیری رودامین B استفاده کرد.

با توجه به اهمیت فرایندهای جذب و واجذب در استخراج فاز جامد، تأثیر روغن سویای اپوکسی شده بر میزان جذب و واجذب مورد بررسی قرار گرفت. جدول ۲-۴ نتایج میزان جذب و واجذب رنگ بر روی جاذب‌های اصلاح شده و اصلاح نشده با روغن سویا را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که میزان جذب و واجذب ۵ mg/lit رودامین B بر روی جاذب اصلاح نشده ($Fe_3O_4-SiO_2$) به ترتیب $42/78 \pm 2/79$ و $38/08 \pm 3/21$ می‌باشد. اصلاح سطح نانو جاذب با روغن سویا میزان جذب و واجذب را به ترتیب $96/63 \pm 0/88$ و $97/63 \pm 1/40$ افزایش می‌دهد که این نتایج بیانگر تأثیر روغن سویای اپوکسی شده بر جذب و واجذب رودامین B به دلیل خاصیت آبگریزی و قدرت کی‌لیت‌دهندگی نانو جاذب می‌باشد.

جدول (۲-۴): مقایسه جذب و واجذب $Fe_3O_4-SiO_2$ و $Fe_3O_4-SiO_2-ESO$

(غلظت محلول: ۵ mg/lit، مقدار جاذب: ۰/۲۷ گرم، زمان تماس: ۱۵ دقیقه، حجم محلول ۷۵ میلی لیتر،

واجذب با ۳ میلی لیتر متانول)

نوع جاذب	درصد جذب \pm انحراف استاندارد	درصد واجذب \pm انحراف استاندارد
	(۳ تکرار)	استاندارد (۳ تکرار)
$Fe_3O_4-SiO_2$	$42/78 \pm 2/79$	$38/08 \pm 3/21$
$Fe_3O_4-SiO_2-ESO$	$96/63 \pm 0/88$	$97/63 \pm 1/40$

۴-۴- بهینه‌سازی استخراج فاز جامد رودامین B

۴-۴-۱- بهینه‌سازی جذب رودامین B بر روی نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-ESO}$

پس از تعیین عوامل مؤثر بر جذب رودامین B بر سطح جاذب، بهینه‌سازی فاکتورهای pH، مقدار جاذب و زمان با طراحی باکس- بنکن صورت گرفت. آزمایشات طراحی شده و پاسخ‌های هر کدام (بر مبنای درصد حذف رودامین B از محیط آبی) در جدول ۴-۳ آورده شده است.

نتایج تحلیل واریانس درصد رنگ جذب شده و تأثیر فاکتورهای pH، مقدار جاذب و زمان تماس در جدول ۴-۴ آورده شده است. مقدار F مدل برابر با $74/03$ به دست آمده که بیان‌کننده معنی‌داری مدل در توصیف میزان جذب می‌باشد. همچنین میزان عدم برازش برابر با $0/087$ می‌باشد که نشان دهنده برازش صحیح مدل است. در جدول آنالیز واریانس (ANOVA)، مقدار P برای جملات خطی، مرتبه اول و جملات برهم‌کنش بین عوامل، کمتر از $0/05$ است که نشان‌دهنده اهمیت این جملات بر میزان جذب رنگ روی سطح جاذب است.

شکل ۴-۸ نشان می‌دهد که میزان جذب رنگ تا pH ۴ افزایش و پس از آن با افزایش pH میزان جذب کاهش می‌یابد. دلیل کاهش جذب رنگ با کاهش pH به دلیل رقابت پروتون موجود در محلول با رنگ در جهت اتصال به جاذب می‌باشد. کاهش میزان جذب رنگ در pH های بزرگتر از ۴ به دلیل دimer شدن رنگ در pH های بزرگتر از ۴ می‌باشد. دimer شدن رنگ موجب حجیم شدن مولکول رنگ و عدم نفوذ آن در خلل و فرج جاذب خواهد شد [۵۸].

جا

m : مقدار جاذب (گرم)، t: زمان (دقیقه)

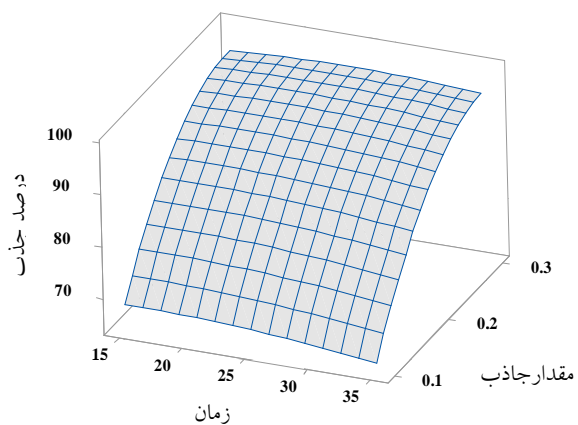
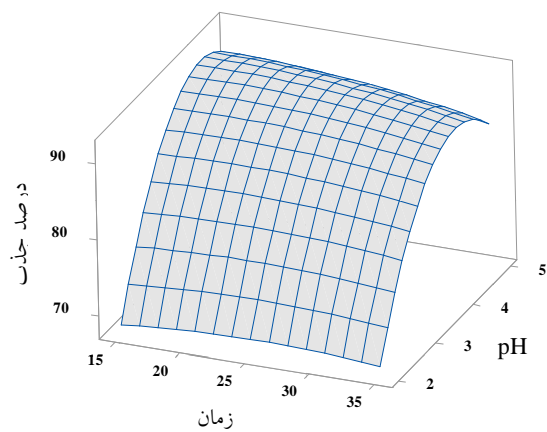
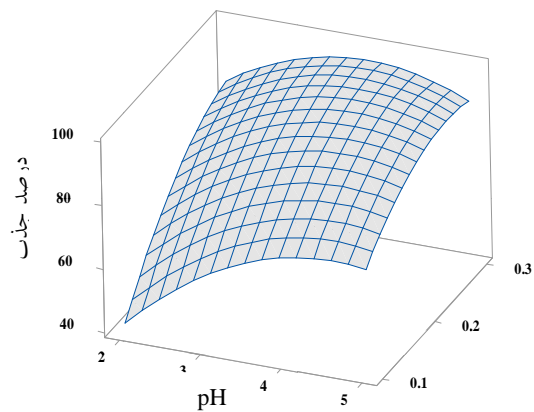
شماره آزمایش	pH	m	t	درصد جذب
۱	۵	۰/۲	۳۵	۸۴/۱۸
۲	۵	۰/۲	۱۵	۸۷/۷۲
۳	۲	۰/۲	۳۵	۶۹/۶۹
۴	۵	۰/۱	۲۵	۷۲/۰۰
۵	۳/۵	۰/۱	۳۵	۶۵/۹۴
۶	۲	۰/۲	۱۵	۶۹/۳۳
۷	۳/۵	۰/۲	۲۵	۸۹/۴۵
۸	۳/۵	۰/۱	۱۵	۶۹/۴۸
۹	۳/۵	۰/۲	۲۵	۸۹/۶۱
۱۰	۳/۵	۰/۳	۱۵	۹۴/۲۵
۱۱	۲	۰/۳	۲۵	۸۱/۸۶
۱۲	۳/۵	۰/۳	۳۵	۹۳/۶۸
۱۳	۲	۰/۱	۲۵	۳۹/۳۵
۱۴	۵	۰/۳	۲۵	۹۱/۳۱
۱۵	۳/۵	۰/۲	۲۵	۸۸/۱۱

جدول (۴-۴) : تحلیل واریانس برای طراحی باکس-بنکن

m : مقدار جاذب (گرم)، t: زمان (دقیقه)

P	F	میانگین مجذورات	مجدورمربعات	درجه آزادی	منبع
۰/۰۰۰	۷۴/۰۳	۳۳۹/۴۴	۳۰۵۴/۹۳	۹	برازش
۰/۰۰۰	۱۷۰/۴	۷۸۱/۱	۲۳۴۳/۳۱	۳	خطی
۰/۰۰۰	۱۵۳/۳	۷۰۲/۷۵	۷۰۲/۷۵	۱	pH
۰/۰۰۰	۳۶۵/۴	۱۶۳۳/۹۲	۱۶۳۳/۹۲	۱	m
۰/۲۸۳	۱/۴۵	۶/۶۴	۶/۶۴	۱	t
۰/۰۰۱	۴۱/۴۵	۱۹۰/۳۵	۵۷۱/۰۵	۳	مربع
۰/۰۱۴	۱۰/۲۲	۴۶/۴۸	۱۴۰/۵۷	۳	برهمکنش
-	-	۴/۵۹	۲۲/۹۳	۵	خطای باقیمانده
۰/۰۸۷	۱۰/۶	۷/۱۹	۲۱/۵۷	۳	عدم برازش
-	-	۰/۶۸	۱/۳۶	۲	خطای مطلق

نمودارهای پاسخ سطح برای سه عامل pH، مقدار جاذب و زمان در شکل ۴-۸ آورده شده است.



شکل (۴-۸): نمودارهای پاسخ سطح برای استخراج فاز جامد رودامین B

به منظور بهینه‌سازی متغیرهای اصلی در فرایند استخراج، از معادله ۴-۱ برحسب pH و مقدار جاذب مشتق مرتبه اول گرفته شد. با برابر قرار دادن هر معادله با صفر، مقادیر بهینه برای هر فاکتور به دست می‌آید.

$$\% \text{Sorption} = -80.1 + 48.33 \text{ pH} + 556.1 \text{ m} - 4.674 \text{ pH}^2 - 741 \text{ m}^2 - 38.67 \text{ pH} \times \text{m} \quad 1-4$$

$$\frac{\Omega(\% \text{sorption})}{\Omega \text{pH}} \text{X} 48.33 - 9.348 \text{ pH} - 38.67 \text{ m} \text{X} 0$$

$$\frac{\Omega(\% \text{sorption})}{\Omega \text{m}} \text{X} 556.1 - 1482 \text{ m} - 38.67 \text{ pH} \text{X} 0$$

با حل همزمان دو معادله فوق، مقدار بهینه ۴ pH و مقدار جاذب ۰/۲۷ گرم حاصل شد. از آن جایی که زمان، در سطوح تعریف شده، هیچ تأثیری بر فرایند استخراج نداشت، زمان ثابت ۱۵ دقیقه برای مطالعات بعدی در نظر گرفته شد.

۴-۲- انتخاب بافر

بافرهای ۰/۱ مولار فسفات، استات، پتاسیم هیدروژن فتالات و سترات، به منظور تثبیت ۴ pH مورد بررسی قرار گرفتند. درصد جذب ۷۵ میلی‌لیتر محلول ۵ mg/lit رودامین B در بافرهای مختلف و تحت شرایط بهینه، بررسی شد. با توجه به داده‌های جدول ۴-۵ بافر ۰/۱ مولار استات به عنوان بافر بهینه انتخاب گردید.

جدول (۴-۵): بررسی تأثیر بافر بر فرایند جداسازی

(غلظت محلول: ۵ mg/lit، ۴ pH، مقدار جاذب: ۰/۲۷ گرم، زمان تماس: ۱۵ دقیقه)

ΔpH	درصد جذب رنگ ± انحراف استاندارد	نوع بافر (غلظت ۰/۱ مولار)
۰/۰۶	۹۷/۶۴ ± ۰/۷۷	استات
۰/۰۸	۹۳/۹۰ ± ۰/۲۲	سیترات
۰/۶۰	۹۲/۸۸ ± ۰/۹۱	فسفات
۰/۰۵	۹۰/۲۰ ± ۲/۰۱	پتاسیم هیدروژن فتالات

۴-۴-۳- بهینه‌سازی واجذب

واجذب رودامین B از سطح جاذب با استفاده از حلال‌های مختلف اتانول، متانول، استیک اسید/ متانول و استیک اسید/ اتانول (با نسبت حجمی ۱:۱) بررسی شد. نتایج واجذب رودامین B از سطح نانو جاذب در جدول ۴-۶ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که از میان حلال‌های واجذب کننده اتانول، متانول، استیک اسید/ متانول و استیک اسید/ اتانول (با نسبت حجمی ۱:۱)، متانول بالاترین درصد واجذب را داراست.

جدول (۴-۶): بررسی نوع و حجم حلال شویش بر واجذب رودامین B

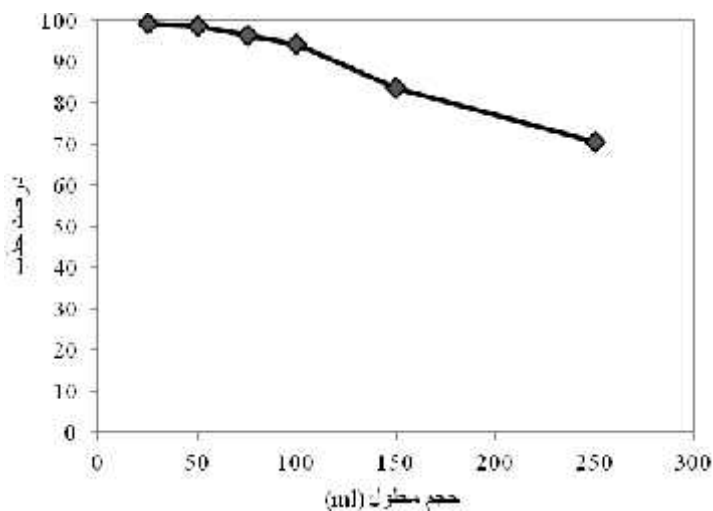
(غلظت محلول: ۵ mg/lit، مقدار جاذب: ۰/۲۷ گرم، زمان تماس: ۱۵ دقیقه،

حجم محلول ۷۵ میلی‌لیتر، واجذب با ۳ میلی‌لیتر متانول)

درصد بازیابی \pm انحراف استاندارد (۳ تکرار)	حلال شویش
$100/17 \pm 0/85$	متانول (۵ میلی‌لیتر)
$98/52 \pm 1/40$	متانول (۴ میلی‌لیتر)
$97/62 \pm 1/40$	متانول (۳ میلی‌لیتر)
$80/61 \pm 1/18$	متانول (۲ میلی‌لیتر)
$72/34 \pm 1/65$	اتانول (۵ میلی‌لیتر)
$63/44 \pm 1/60$	اتانول (۳ میلی‌لیتر)
$54/53 \pm 0/97$	متانول / استیک اسید (۵ میلی‌لیتر)
$37/90 \pm 2/09$	اتانول / استیک اسید (۵ میلی‌لیتر)

۴-۴-۴- بهینه‌سازی حجم محلول

میزان جذب محلول ۵ mg/lit رودامین B، تحت شرایط بهینه، در حجم‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۵۰ میلی‌لیتر مورد مطالعه قرار گرفت که در شکل ۴-۹ نشان داده شده است. با توجه به تأثیر حجم اولیه بر فاکتور پیش تغلیظ، مناسب‌ترین حجم برای مطالعات بعدی، ۷۵ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد.

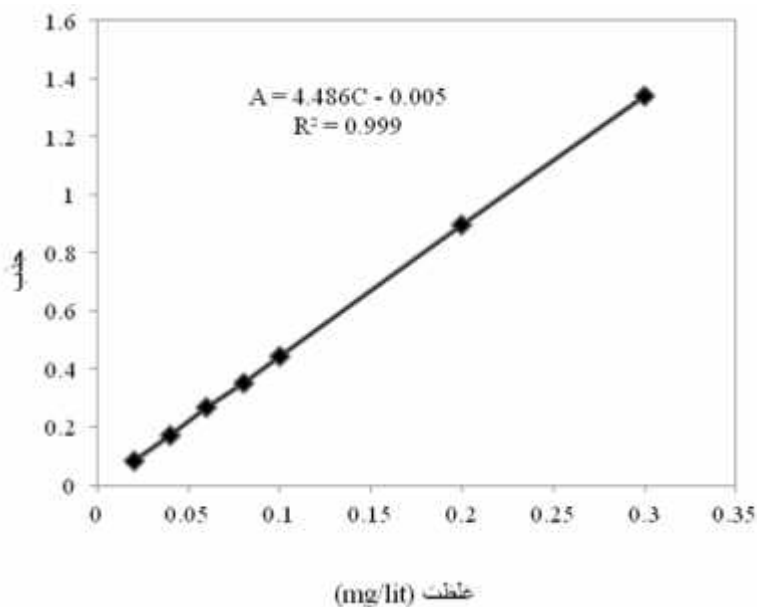


شکل (۴-۹): بررسی میزان حجم گذار شکست

(غلظت محلول: ۵ mg/lit، pH ۴، مقدار جاذب: ۰/۲۷ گرم، زمان تماس: ۱۵ دقیقه)

۴-۵- ارقام شایستگی

در شکل ۴-۱۰، منحنی کالیبراسیون رودامین B در گستره غلظت ۲۰-۳۰۰ μg/lit نشان داده شده است.



شکل (۴-۱۰): منحنی کالیبراسیون

(مقدار جاذب: ۰/۲۷ گرم، زمان تماس: ۱۵ دقیقه، حجم محلول ۷۵ میلی لیتر، واجذب با ۳ میلی لیتر متانول)

حد تشخیص و حد کمی سازی^۱ به ترتیب ۳/۹۴ و ۷/۹۸ $\mu\text{g/lit}$ به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی در غلظت ۰/۱ mg/lit با ۱۰ تکرار آزمایش برابر با ۱/۱۶ درصد محاسبه شد. فاکتور پیش تغلیظ (نسبت شیب منحنی کالیبراسیون قبل و بعد از پیش تغلیظ) ۲۶ به دست آمد. ظرفیت جاذب، تحت شرایط بهینه آزمایش، ۱/۳۵ mg/gr محاسبه شد.

۴-۶- بازیابی جاذب

برای بررسی استفاده مجدد از جاذب برای جذب رودامین B، جاذب را پس از هر بار عمل جذب با ۳ میلی لیتر متانول شست و شو داده و پس از هر بار شست و شو مجدداً به عنوان جاذب استفاده شد. این عمل تا پنج بار تکرار شد. نتایج در جدول ۴-۷ نشان داده شده است.

جدول (۴-۷) : تعداد دفعات بازیابی جاذب (غلظت محلول : ۵ mg/lit، مقدار جاذب : ۰/۲۷ گرم،

زمان تماس : ۱۵ دقیقه، حجم محلول ۷۵ میلی لیتر، واجذب با ۳ میلی لیتر متانول)

درصد بازیابی رنگ \pm انحراف	تعداد دفعات بازیابی
استاندارد (۳ تکرار)	
$97/62 \pm 1/40$	۱
$80/00 \pm 2/50$	۲
$60/08 \pm 3/04$	۳
$45/70 \pm 3/20$	۴
$27/20 \pm 4/37$	۵

1. Limit of quantitation

۴-۷- بررسی گونه‌های مزاحم

جهت بررسی تأثیر عوامل مزاحم بر اندازه‌گیری رودامین B، گونه‌های موجود در جدول ۴-۸ مورد بررسی قرار گرفتند. گونه‌ای به عنوان مزاحم در نظر گرفته شد که خطای نسبی بزرگتر از ۳ درصد را در بازیابی رودامین B ایجاد نماید. نتایج جدول نشان می‌دهد که هیچ کدام از کاتیون‌ها و آنیون‌های بررسی شده تأثیری بر میزان درصد بازیابی رودامین B نداشته ولی دو رنگ مالاشیت‌گرین و متیلن‌بلو می‌توانند به عنوان مزاحم در اندازه‌گیری رودامین B مؤثر باشند.

جدول (۴-۸): بررسی اثر گونه‌های مزاحم و تأثیر آن‌ها بر بازیابی رودامین B
(غلظت محلول: ۰/۱ mg/lit، مقدار جاذب: ۰/۲۷ گرم، زمان تماس: ۱۵ دقیقه، حجم محلول ۷۵ میلی‌لیتر، واجذب با ۳ میلی‌لیتر متانول)

گونه مورد بررسی	آستانه مزاحمت (mg/lit)
Cd^{2+}	۴۳۰
Ca^{2+}	۴۲۰
SO_4^{2-}	۷۵۰
Cl^-	۲۵۰
K^+	۲۲۰
CO_3^{2-}	۱۸۰
NO_3^-	۱۰۰
Na^+	۹۶
مالاشیت‌گرین	۱
متیلن‌بلو	۱

۴-۸- اندازه‌گیری رودامین B در نمونه‌های مختلف

جهت بررسی قابلیت کاربرد این روش در نمونه‌های حقیقی، رودامین B در ۳ نمونه آب شهر، چوب کبریت و مایع ظرف‌شویی مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. نتایج ۳ بار تکرار اندازه‌گیری رودامین B با استفاده از روش افزایش استاندارد در این نمونه‌ها در جدول ۴-۹ نشان داده شده است.

جدول (۴-۹): اندازه‌گیری رودامین B در نمونه‌های مختلف

نمونه	رودامین B افزوده شده (mg/ml)	رودامین B یافت شده \pm انحراف استاندارد (۳ تکرار)	درصد بازیابی
آب شهر	-	-	-
	۳۰	$29/2 \pm 0/30$	۹۷/۳۳
	۵۰	$49/0 \pm 0/32$	۹۸/۰۰
چوب کبریت	-	$19/00 \pm 0/55$	-
	۵۰	$67/50 \pm 1/37$	۹۷/۰۰
	۱۰۰	$115/75 \pm 2/23$	۹۶/۷۵
مایع ظرف‌شویی	-	$14/50 \pm 0/48$	-
	۵۰	$62/70 \pm 0/78$	۹۶/۴
	۱۰۰	$112/60 \pm 1/7$	۹۸/۱

۴-۹- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، از نانو جاذب مغناطیسی اصلاح شده با روغن سویای اپوکسی شده جهت استخراج مقادیر ناچیز رودامین B استفاده شد. نتایج نشان داد که این نانو جاذب به طور موفقیت‌آمیزی رنگ رودامین B را جذب و با کمترین مقدار حلال واجذب نماید. گستره خطی جهت استخراج فاز جامد رودامین B از $20-300 \mu\text{g/lit}$ به دست آمد. حد تشخیص و حد کمی‌سازی روش پیشنهادی به ترتیب $3/94$ و $7/98 \mu\text{g/lit}$ به دست آمد. در این روش حضور گونه‌های مزاحم در اندازه‌گیری رودامین B اختلالی ایجاد نکرده و می‌توان از روش پیشنهادی جهت اندازه‌گیری رودامین B در بافت‌های پیچیده استفاده نمود.

1. Shemirani, F. and M. Taziki, *Robust ionic liquid against high concentration of salt for preconcentration and determination of rhodamine B*. Separation and Purification Technology, 2012. **97**: p. 216-220.
2. Alesso, M. and G. Bondioli, *Micelles mediated separation fluorimetric methodology for Rhodamine B determination in condiments, snacks and candies*. Food Chemistry, 2012. **134**: p. 513-517.
3. Soylak, M. and Y.E. Unsal, *Determination of rhodamine B in soft drink, waste water and lipstick samples after solid phase extraction*. Food and Chemical Toxicology, 2011. **49**: p. 1796-1799.
4. Fu, D.-S. and Ping-PingWu, *A Simple Synchronous Fluorescence Approach for Rapid and Sensitive Determination of Rhodamine B in Chilli Products*. Food Anal. Methods, 2014: p. 1-6.
5. Yu, L. and Y. Mao, *Simple Voltammetric Determination of Rhodamine B by Using the Glassy Carbon Electrode in Fruit Juice and Preserved Fruit*. Food Anal. Methods, 2013. **6**: p. 1665–1670.
6. M, H., et al., *Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution*. Hazardous Materials, 2009. **168**: p. 1070–1081.
7. Tobiszewski, M., et al., *Green analytical chemistry in sample preparation for determination of trace organic pollutants*. Analytical Chemistry, 2009. **28**: p. 943-958.
8. Curyło, J., W. Wardencki, and J. Namieśnik, *Green Aspects of Sample Preparation – a Need for Solvent Reduction*. Polish J. of Environ. Stud, 2007. **16**: p. 5-16.
9. Parham, H. and N. Rahbar, *Solid phase extraction–spectrophotometric determination of salicylic acid using magnetic iron oxide nanoparticles as extractor*. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2009. **50**: p. 58-63.
10. . , . , et al., . یه ی. یی .
11. Ryoo, R., S.H. Joo, and S. Jun, *Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation*. physical chemistry, 1999. **103**.
12. SUZUKI, M., *ACTIVATED CARBON FIBER: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS*. 1993. **32**: p. 577-586.

13. M, P., Ajayan¹, and O.Z. Zhou, *Applications of Carbon Nanotubes*. Springer, 2001. **80**: p. 391–425.
14. Upadhyayula, V.K.K. and S. Deng, *Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water*. Science of the Total Environment, 2009. **408**: p. 1-13.
15. Kasprzyk, B., *Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment*. Advances in Colloid and Interface Science, 2004. **110**: p. 19–48.
16. GROHENS, Y., *Adsorption of Stereoregular Poly(methyl methacrylates) on γ -Alumina: Spectroscopic Analysis*. Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1999. **37**: p. 2985–2995.
17. Mizukami, F., *Application of Zeolite Membranes, Films and Coatings*. Surface Science and Catalysis, 1999. **125**: p. 1-12.
18. . . and . . : p. 45-48.
19. G, W., et al., *A complementary definition of nanomaterial*. Nano Today, 2010. **5**: p. 165–168.
20. Faraji, M., Y. Yamini, and M. Rezaee, *Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization, and Applications*. 2010. **7**: p. 1-37.
21. Gupta, A.K. and M. Gupt, *Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications*. 2005. **26**: p. 3995–4021.
22. Teja, A.S. and P.-Y. Koh, *Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles*. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2009. **55**: p. 22-45.
23. Suna, L., et al., *Preparation of alumina-coated magnetite nanoparticle for extraction of trimethoprim from environmental water samples based on mixed hemimicelles solid-phase extraction*. Analytica Chimica Acta 2009. **638**: p. 162-168.
24. Huang, C. and B. Hu, *Silica-coated magnetic nanoparticles modified with γ -mercaptopropyltrimethoxysilane for fast and selective solid phase extraction of trace amounts of Cd, Cu, Hg, and Pb in environmental and biological samples prior to their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B, 2008. **63**: p. 437-444.
25. Afkhami, A., R. Moosavi, and T. Madrakian, *Preconcentration and spectrophotometric determination of low concentrations of malachite green and leuco-malachite green in*

water samples by high performance solid phase extraction using maghemite nanoparticles. Talanta, 2010. **82**: p. 785-789.

26. R, B. and B. White, *Magnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles coated with poly-L-cysteine for chelation of As(III), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II).* Hazardous Materials, 2009. **161**: p. 848–853.
27. Giakisikli, G. and A.N. Anthemidis, *Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation.* Analytical chimica acta, 2013. **789**: p. 1-16.
28. Lu, Y., et al., *Modifying the surface properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles through a sol-gel approach.* Nano Lett, 2002. **2**: p. 183-186.
29. Wang, X., et al., *Preparation of spherical silica particles by Stober process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate.* Colloid Interface Sci, 2010. **341**: p. 23-29.
30. Ma, Z., et al., *Synthesis of magnetic silica nanospheres with metal ligands and application in affinity separation of proteins.* Colloids Surf., A, 2006. **275**: p. 87-91.
31. Aubert, T., et al., *Functional silica nanoparticles synthesized by water-in-oil microemulsion processes.* J. Colloid Interface Sci, 2010. **341**: p. 201–208.
32. Okassa, L.N., H. Marchais, and L.D.-. Eyrolles, *Development and characterization of sub-micron poly(D,L-lactide-co-glycolide) particles loaded with magnetite/maghemite nanoparticles.* Int. J. Pharm, 2005. **302**: p. 187–196.
33. MESTER, Z. and R. STURGEON, *SAMPLE PREPARATION FOR TRACE ELEMENT ANALYSIS.* 2003. **XLI**: p. 390-450.
34. Pramanika, S., et al., *Synthesis, characterization and properties of a castor oil modified biodegradable poly(ester amide) resin.* Prog. Org. Coat, 2012. **75**: p. 569–578.
35. Palanisamy, A. and B.S. Rao, *Photo-DSC and dynamic mechanical studies on UV curable compositions containing diacrylate of ricinoleic acid amide derived from castor oil.* Prog. Org. Coat, 2007. **60**: p. 161–169.
36. Saremi, K. and T. Tabarsa, *Epoxidation of Soybean Oil.* Annals of Biological Research, 2012. **3**: p. 4254-4258.
37. SHIBATA, M., et al., *Bio-Based Nanocomposites Composed of Photo-Cured Epoxidized Soybean Oil and Supramolecular Hydroxystearic Acid Nanofibers.* Polymer Science, 2009. **47**: p. 669–673.

38. Khajeh, M. and E. Sanchooli, *Optimization of preconcentration procedure using magnetic nanoparticles for the determination of manganese in cereal samples*. Food Composition and Analysis, 2010. **23**: p. 677–680.
39. Zhang, S. and H. Niu, *Preparation of carbon coated Fe₃O₄ nanoparticles and their application for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples*. Journal of Chromatography A, 2010. **1217**: p. 4757–4764.
40. Wang, Q. and L. Huang, *Magnetic solid-phase extraction and determination of puerarin in rat plasma using C18-functionalized magnetic silica nanoparticles by high performance liquid chromatography*. Journal of Chromatography B, 2013. **912**: p. 33–37.
41. Bagheri, A. and M. Behbahani, *Preconcentration and separation of ultra-trace palladium ion using pyridine-functionalized magnetic nanoparticles*. Microchim Acta, 2012. **178**: p. 261–268.
42. Zhang, N. and H. Peng, *Light-induced pH change and its application to solid phase extraction of trace heavy metals by high-magnetization Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanoparticles followed by inductively coupled plasma mass spectrometry detection*. Talanta, 2012. **94**: p. 278–283.
43. Wang, W. and RuiyangMa, *Fabrication of magnetic microsphere-confined graphene for the preconcentration of some phthalate esters from environmental water and soybean milk samples followed by their determination by HPLC*. Talanta, 2013. **109**: p. 133–140.
44. Yan, Z. and J. Yuan, *A new strategy based on cholesterol-functionalized iron oxide magnetic nanoparticles for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by high-performance liquid chromatography with cholesterol column*. Analytica Chimica Acta, 2013. **780**: p. 28–35.
45. Pourreza, N. and S. Rastegarzadeh, *Micelle-mediated cloud point extraction and spectrophotometric determination of rhodamine B using Triton X-100*. Talanta, 2008. **77**: p. 733–736.
46. Chiang, T.-L. and Y.-C. Wang, *Trace Determination of Rhodamine B and Rhodamine 6G Dyes in Aqueous Samples by Solid-phase Extraction and High-performance Liquid*

- Chromatography Coupled with Fluorescence Detection*. Chin. Chem. Soc, 2011. **59**.
47. Botek, P. and J. Poustka, *Determination of Banned Dyes in Spices by Liquid Chromatography–Mass Spectrometry*. Czech J. Food Sci, 2007. **25**: p. 17–24.
 48. Desiderio, C., C. Marra, and S. Fanali, *Quantitative analysis of synthetic dyes in lipstick by micellar electrokinetic capillary chromatography*. Electrophoresis, 1994. **19**: p. 1478-1483.
 49. MASON, R.W. and I.R. EDWARDS, *High-performance liquid chromatographic determination of rhodamine B in rabbit and human plasma*. Chromatography, 1989. **491**: p. 468-472.
 50. Ji, S. and B. Bai, *Spectrometric Determination of Rhodamine B in Chili Powder After Molecularly Imprinted Solid Phase Extraction*. 2013. **34**.
 51. Bagheri, H., R. Daliri, and A. Roostaie, *A novel magnetic poly (aniline-naphthylamine) – based nanocomposite for micro solid phase extraction of rhodamine B*. Analytica Chimica Acta, 2013. **794**: p. 38.
 52. Li, X. and X. Su, *Synthesis and characterization of core–shell magnetic molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction and determination of Rhodamine B in food*. Food Chemistry, 2015. **171**: p. 292-297.
 53. Zhao, X., *Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples*.
 54. Miao.
 55. Saithai, P. and J. Lecomte, *Effects of different epoxidation methods of soybean oil on the characteristics of acrylated epoxidized soybean oil-co-poly(methyl methacrylate) copolymer*. eXPRESS Polymer Letters, 2013. **7**: p. 910–924.
 56. Mustapha, S.N.H., *Bio-based thermoset nanocomposite derived from vegetable oil: a short review*. Rev Chem Eng, 2014. **30**: p. 167–182.
 57. <http://www.isiri.org/portal/files/std/4091.htm>.
 58. G., K., *Interactions of the dye, Rhodamine B with kaolinite and montmorillonite in water*. Applied Clay Science, 2014. **99**: p. 7–17.