

## حذف و اندازه‌گیری رنگ بروموکروزول بنفش در نمونه‌های آبی توسط روش استخراج فاز جامد پخشی با نانولوله کربنی مغناطیسی اصلاح شده توسط بتاسیکلودکسترتین

میلاد آبنیکی<sup>۱</sup>، علی مقیمی<sup>۲\*</sup>

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ورامین - پیشوا، صندوق پستی: ۳۳۸۱۷-۷۴۸۹۵

۲- دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ورامین - پیشوا، صندوق پستی: ۳۳۸۱۷-۷۴۸۹۵

### چکیده

این مطالعه به بررسی پیش تغلیظ، تعیین و حذف مقادیر اندک پساب‌های رنگی از رنگ بروموکروزول بنفش در نمونه‌های گوناگون آبی پرداخته است. در این تحقیق روش جدیدی از استخراج فاز جامد در نمونه‌های آبی بوسیله نانولوله‌های کربنی مغناطیسی اصلاح شده با بتاسیکلودکسترتین انجام شده است. روش ارائه شده ارزان، آسان و سریع می‌باشد و با بسیاری از روش‌های دستگاهی موجود نیز مطابقت دارد. مشخصه‌های استخراج بروموکروزول بنفش از نمونه آبی شامل اثر حلال آلی واجذب کننده، pH بهینه (pH=9)، زمان استخراج، سرعت هم‌زدن، حجم فاز دهنده مورد مطالعه قرار گرفته است. روش ذکر شده از مزایای بسیاری مانند؛ زمان کوتاه استخراج، مصرف کم حلال‌های آلی، حذف اثر آزمایشات قبلی، حد تشخیص پایین و عامل تغلیظ بالا برخوردار می‌باشد. عامل تغلیظ ۱۴,۳ واحد تشخیص برای رنگ بروموکروزول بنفش به ترتیب ۴,۸  $\mu\text{g/l}$  به دست آمده است. دامنه خطی روش بین ۰,۱-۲۰  $\text{mg/l}$  و انحراف استاندارد نسبی برای بروموکروزول بنفش ۴,۶۵ درصد به دست آمده است.

### اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۹/۲۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۲/۲۱

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۰/۱۱/۳۰

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1400.15.4.4.5

### واژه‌های کلیدی:

بروموکروزول بنفش

استخراج فاز جامد

بتا سیکلودکسترتین

طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش

پساب‌رنگی

\*Corresponding author: [alimoghimi@iauvaramin.ac.ir](mailto:alimoghimi@iauvaramin.ac.ir)

## Removal and Measurement of Bromocresol Purple Dye in Aqueous Samples by $\beta$ -Cyclodextrin-Modified Magnetic Carbon Nanotube with Dispersive Solid-Phase Extraction Technique

Milad Abniki, Ali Moghimi\*

Department of Chemistry, Varamin-Pishva Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 33817-74895, Varamin, Iran

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: 18-12-2020

Accepted: 11-05-2021

Available online: 19-02-2022

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1400.15.4.4.5

### Keywords:

Bromocresol purple

Solid-phase extraction

B - cyclodextrin

UV-Vis spectrophotometry

Colored effluent

### ABSTRACT

*This study investigated the pre-concentration, determination, and removal of small amounts of colored effluents from bromocresol purple dye in various aqueous samples. In this research, a new solid-phase extraction method in aqueous samples has been performed by magnetic carbon nanotubes modified with  $\beta$ -cyclodextrin. The proposed method is cheap, easy, and fast and is compatible with many existing device methods. Parameters of extraction of bromocresol purple from an aqueous sample, including the effect of organic and desorbent solvent, optimum pH (pH = 9), extraction time, stirring speed, the volume of phase giver, were studied. The mentioned technique has many advantages: a short time for extraction, low consumption of organic solvents, elimination of the effect of previous tests, low detection limit, and high concentration factor. The concentration factor of 14.3 and detection limit for bromocresol purple dye was  $4.8 \mu\text{g} / \text{L}$ , respectively. The linear range of the method between  $0.1\text{-}20 \text{ mg} / \text{L}$  and the relative standard deviation for bromocresol purple was 4.65%.*

\*Corresponding author: [alimoghimi@iauvaramin.ac.ir](mailto:alimoghimi@iauvaramin.ac.ir)

## ۱- مقدمه

نمونه‌های موجود در منابع محیط زیستی اغلب حاوی ترکیبات بسیار پیچیده بوده که به عنوان عوامل مزاحم در فرآیند تجزیه و اندازه‌گیری شرکت می‌نمایند و یا دارای مقادیری از ترکیبات آلاینده و یا رنگ‌های آلی به قدری ناچیز هستند که ممکن است با قوی‌ترین سامانه‌های آشکارسازی نیز قابل شناسایی نباشند. این آلاینده‌های خطرناک در همان مقادیر بسیار کم دارای آثار زیان‌بار و زیست‌محیطی می‌باشند که ضرورت دارد روش‌های بسیار حساس و انتخابی به منظور بررسی و تعیین چنین مقادیری از آلاینده‌ها در نمونه‌های مختلف به طور دقیق و با صحت بالا اندازه‌گیری شود. با گسترش روزافزون نانوفناوری استفاده از مواد در اندازه نانو و کوچک‌تر در فناوری‌های جدید افزایش یافته است [۱]. با توجه به اهمیت کاربرد نانوتکنولوژی در بسیاری از زمینه‌های مختلف شامل دارو رسانی، تشخیص بیماری‌ها، صنایع مختلف ساخت، الکترونیک، کاتالیزور و تصفیه آب و فاضلاب یک زمینه در حال رشد محسوب می‌شود. نانوجاذب‌ها ذراتی در اندازه نانومتر از مواد آلی یا غیرآلی هستند که تمایل بالایی در جذب ذرات مختلف دارند. هدف از ایجاد و توسعه نانوجاذب‌ها ساخت جاذب‌هایی است که ظرفیت جذب بیشتر از جاذب‌های معمول دارند. این ظرفیت بیشتر، با مساحت سطح بالا از نانوذرات و یا یک ویژگی تقویت شده در نانومواد برای مثال با ایجاد گروه‌های عاملی روی آن‌ها و قابلیت همراه کردن چندین عامل مؤثر با هم به دست آمده است [۱۱-۲]. از این رو نانوجاذب‌ها ظرفیت بسیاری به منظور بازیابی یا حذف آلاینده‌های هدف دارند. مهم‌ترین کاربردهای ممکن از نانوجاذب‌ها را می‌توان به پاکسازی پساب‌ها و خاک‌ها از آلاینده‌های آلی و فسفری، اورانیم، مواد دارویی، آرسنیک و فلزات سنگین دانست. ساز و کار کلی جذب بدین صورت است که مواد جذبی باید از یک فاز آبی یا گازی بیرونی به سمت سطح جاذب بروند و وارد حفره‌های داخلی جاذب شوند. همچنین نانوجاذب‌ها می‌توانند طوری ساخته شوند که دارای انواع نانوذره‌های فعال یا اجزاء نانوساختار باشند. برای مثال کربن فعال که نمونه‌ای از بهترین جاذب‌های پرکاربرد در موارد زیست‌محیطی است می‌تواند با فلزاتی همچون طلا، نانو کامپوزیت‌هایی کارآمد را تشکیل دهد [۱۴-۱۲].

سیکلودکسترین‌ها<sup>۱</sup> مولکول‌های با شکل حلقوی هستند که از اتصال ۶ تا ۸ مولکول گلوکز ایجاد می‌شوند که به ترتیب  $\alpha$ ،  $\beta$ ،  $\gamma$  سیکلودکسترین نام‌گذاری می‌شوند. سیکلودکسترین‌ها به علت قرار گرفتن گروه‌های هیدروکسیل فراوان در مولکول‌های گلوکز تصور می‌شود که باید یک مولکول قطبی باشند ولی با توجه به ساختار فضایی خاصی که دارند، ویژگی‌های جالب و منحصر به فردی را دارا هستند به صورتی که گروه‌های هیدروکسیل ثانویه (اتم‌های C2، C3

واحدهای گلوکزی) روی یک قسمت مخروطی ناقص قرار گرفته و هیدروکسیل‌های اولیه روی قسمت مخالف مخروط ناقص قرار گرفته‌اند. در داخل مخروط ناقص حلقه‌ای از گروه C1، حلقه‌ای از گروه‌های اکسیژن گلوکسیدی و حلقه دیگری از گروه‌های C-H ایجاد شده است، بنابراین داخل مخروط سیکلودکسترین در مقابل با آب کاملاً غیرقطبی است. این خاصیت سبب داشتن مولکولی است که فضای بیرون آن آب دوست است و قادر است که در آب حل شود و حفره‌ای ناقطبی (محلی برای قرارگیری مولکول و یا گونه‌ای با ساختار آب‌گریز) در خود دارد که ماتریسی آب‌گریز ایجاد می‌کند. این سامانه یک محیط میکروهنگم است که به دلیل سیکلودکسترین‌ها در تشکیل کمپلکس درهم‌جای (کمپلکس مهمان - میزبان) شناخته شده و گستره وسیعی از ترکیبات جامد، مایع و گاز از طریق سازوکار تشکیل کمپلکس مولکولی به کار برده می‌شوند. در این کمپلکس‌ها، گونه‌های مهمان درون حفره سیکلودکسترین میزبان قرار داشته و یا گنجانده می‌شوند. تشکیل این کمپلکس‌ها به علت هم اندازه بودن حفره میزبان و مولکول مهمان است. توانایی ایجاد کمپلکس‌های در هم جای با گونه‌های آلی مهمان، امکان ساختن رشته‌های فرامولکولی را ایجاد کرده است [۱۵].

از کامپوزیت ترکیبی نانولوله‌های کربنی با خاصیت انتقال الکترونی بالا و بتاسیکلودکسترین به دلیل خاصیت آبدوستی ویژه در تشخیص الکتروشیمیایی انانتیومرهای کایرال<sup>۲</sup> استفاده شده است [۱۶]. همچنین در سال‌های اخیر کامپوزیت مغناطیسی حاصل از نانوتیوب کربنی و سیکلودکسترین در حذف آلاینده‌های رنگی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. برای مثال به منظور حذف رنگ متیلن بلو<sup>۳</sup> از یک محلول آزمایشگاهی از این کامپوزیت استفاده شده است که نتایج خوبی از قبیل ظرفیت بیشینه جذب در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد برابر ۱۶۵ میلی‌گرم بر گرم نشان داده است [۱۷].

روش استخراج در فاز جامد (SPE) روشی مفید برای از بین بردن تداخل‌کنندگان بالقوه و همچنین پیش‌تغلیظ گونه مورد تجزیه (آنالیت) می‌باشد. این روش سبب بهبود دقت، صحت و همچنین کاهش مزاحمت‌ها در آزمایش‌ها می‌شود. از سایر مزایای روش SPE می‌توان به دستیابی آنالیت خالص‌تر، هدررفت حلال کمتر، عامل غلظتی بیشتر، آنالیز سریع‌تر و استفاده از جاذب کم هزینه‌تر اشاره کرد [۲۱-۱۸]. استفاده از جاذب‌های متنوع و مختلف با استفاده از روش استخراج در فاز جامد در ال‌های اخیر سبب توسعه بیشتر و توجه محققان به این روش شده است. از جمله جاذب‌های مورد استفاده در این روش می‌توان به صفحات سیلیسی اصلاح شده [۲۱]، جاذب‌های پلیمری عامل‌دار شده [۲۲] و جاذب‌های گرافیتی [۲۳] اشاره نمود. در

2- Chiral Enantiomers

3- Methylene blue

1- Cyclodextrins

پساب‌های رنگی آلوده شناخته می‌شود انجام شده است. بروموکروزول بنفش پس از استخراج به وسیله طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش مورد سنجش قرار گرفته شد. اثر عوامل مختلف از قبیل میزان نانوجاذب مغناطیسی، pH، نوع و حجم حلال شوینده بر روی کارایی استخراج بررسی شد و شرایط بهینه انتخاب گردیده است. نتایج بررسی شده در این تحقیق به منظور حذف رنگ بروموکروزول بنفش در مقایسه با مطالعات اخیر در روش‌ها و جاذب‌های گوناگون در جذب رنگ، برتری نسبی در عوامل موثر بر عمل جذب هم‌چون زمان و pH جذب را نشان می‌دهد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد

بروموکروزول بنفش، هیدروکسید سدیم، اتانل، استن، کلرید سدیم، اسید فسفریک، آمونیاک، اسید استیک، اسید بوریک، کلرید آهن با درصد خلوص بالا از شرکت مرک آلمان تهیه شده است. نانولوله‌های چند دیواره کربنی کربوکسیله از شرکت نانوفناوری کربن ساختار و بتاسیکلودکسترین از شرکت زیگما آلدریج تهیه شده است.

### ۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

اندازه‌گیری جذب، ثبت و ذخیره طیف‌ها با طیف‌سنج فرابنفش- مرئی (UV-VIS<sup>۱</sup>) دو پرتوئی مدل Lambda25 شرکت Perkin Elmer انجام گرفت. همچنین دستگاه‌های دیگر شامل pH متر مدل JENWAY3510 ساخت کشور آلمان، آهنربای مغناطیسی ۲،۵ تسلا و دستگاه حمام فراصوت<sup>۲</sup> کلینر Elma مدل Elmasonic P ساخت کشور آلمان، بن ماری ۲۲ لیتر مدل WNB22 شرکت Memmert ساخت کشور آلمان، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM<sup>۳</sup>) شرکت هیتاچی ساخت کشور ژاپن، دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز (FT-IR<sup>۴</sup>) مدل Spectrum2 شرکت Perkin Elmer ساخت کشور آمریکا، دستگاه آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD<sup>۵</sup>) مدل Elvatech ساخت کشور آفریقای جنوبی، آنون مدل UNE500 و دستگاه سانتریفیوژ<sup>۶</sup> Hettich مدل EBA شرکت Memmert ساخت کشور آلمان مورد استفاده قرار گرفته شد.

### ۲-۳- سنتز نانولوله کربنی کربوکسیله و مغناطیسی کردن جاذب

برای تهیه نانولوله کربنی کربوکسیله مقدار ۰،۱ گرم از نانولوله کربنی

روشی از کاربرد استخراج فاز جامد به کمک جاذب‌های آلی، به کارگیری این روش با کمک حلال جفت شده به منظور پیش‌تغلیظ و حذف مقادیر بسیار اندک از یون‌های فلز سرب (II) با استفاده از جاذب بنزوفنون<sup>۱</sup> از نمونه آبی اشاره نمود [۲۴]. همچنین کاربرد هیبریدهای معدنی- آلی به صورت یک ساختار سه‌بعدی در استخراج فاز جامد مورد بحث بوده است. از جمله کاربرد این ترکیبات می‌توان به استفاده از جاذبی با ساختار چارچوب آلی- فلزی به منظور استخراج بوپرنورفین<sup>۲</sup> از مایعات زیستی اشاره کرد [۲۵].

مواد کربنی و اساسی مورد استفاده در روش SPE شامل کربن فعال تا نانوجاذب‌های کربنی و گرافیتی پیش‌رفته متفاوت هستند. نانولوله‌های کربنی به خانواده کربن‌هایی دارای ساختار فولرن شکل که رده‌ای از کربن‌هایی که دارای ساختاری کروی هستند، تعلق دارند. شکل نانولوله‌ها را می‌توان به صورت صفحات ۶ ضلعی گرافیتی شکل که در تیوب سیلندری شکل قرار گرفته شده‌اند، بررسی کرد [۲۶-۲۹].

بروموکروزول بنفش با فرمول شیمیایی C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S یک ترکیب شیمیایی با شکل ظاهری پودری و به رنگ بنفش است. این ترکیب در آزمایشگاه‌های پزشکی برای اندازه‌گیری آلبومین استفاده می‌شود. همچنین در زمینه میکروبیولوژی، از بروموکروزول بنفش برای رنگ‌آمیزی سلول‌ها بر اساس میزان اسیدیته آنها و برای جداسازی و سنجش باکتری‌های اسید لاکتیک استفاده می‌شود [۳۰، ۳۱]. روش‌های آماده‌سازی نمونه را می‌توان براساس نوع فاز استخراج کننده در دسته‌های مختلفی طبقه‌بندی کرد. در روشی با استفاده از سیترات سل-ژل<sup>۳</sup> به سنتز نانوذرات پودری پروسکایت پرداخته شده و در حذف رنگ بروموکروزول بنفش از نمونه‌های آبی استفاده شده است. در این روش برای جذب بروموکروزول بنفش در یک محیط بسیار اسیدی برای جذب استفاده شده است [۳۲]. همچنین در تحقیقی دیگر از کامپوزیت بنتونیت<sup>۴</sup> کربنی که شامل کامپوزیتی از کربن اکتیو و بنتونیت می‌باشد در جذب بروموکروزول بنفش از نمونه‌های آبی در یک محیط اسیدی تا بازی استفاده شده است [۳۳].

در این مطالعه سعی بر ساخت یک نانوجاذب ارزان قیمت، کارآمد و موثر به منظور جذب و پیش‌تغلیظ رنگ بروموکروزول بنفش از نمونه‌های آبی شده است. همچنین در این تحقیق، با استفاده از روش استخراج فاز جامد پخشی به عنوان یک روش گزینش‌پذیر، ارزان و ساده و با استفاده از نانولوله‌های کربنی مغناطیسی اصلاح شده توسط سیکلودکسترین به منظور پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری رنگ بروموکروزول بنفش که یک شاخص رنگی و آروماتیک در نمونه‌های

5- Ultraviolet-visible

6- Ultrasonic

7- Scanning Electron Microscopy

8- Fourier Transform Infrared Spectrometer

9- X-ray Diffraction

10- Centrifuge

1- Benzophenone

2- Buprenorphine

3- Sol-gel

4- Bentonite

شد و با حجم محلول بتاسیکلودکسترین ۴ ppm مخلوط شده و به مدت ۵ دقیقه در فراصوت قرار داده شد و در یک بشر به مدت ۳,۵ ساعت در بن ماری ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته شد و بعد از رسوب کردن محتوای رسوب با میدان مغناطیسی جدا شد [۳۴].

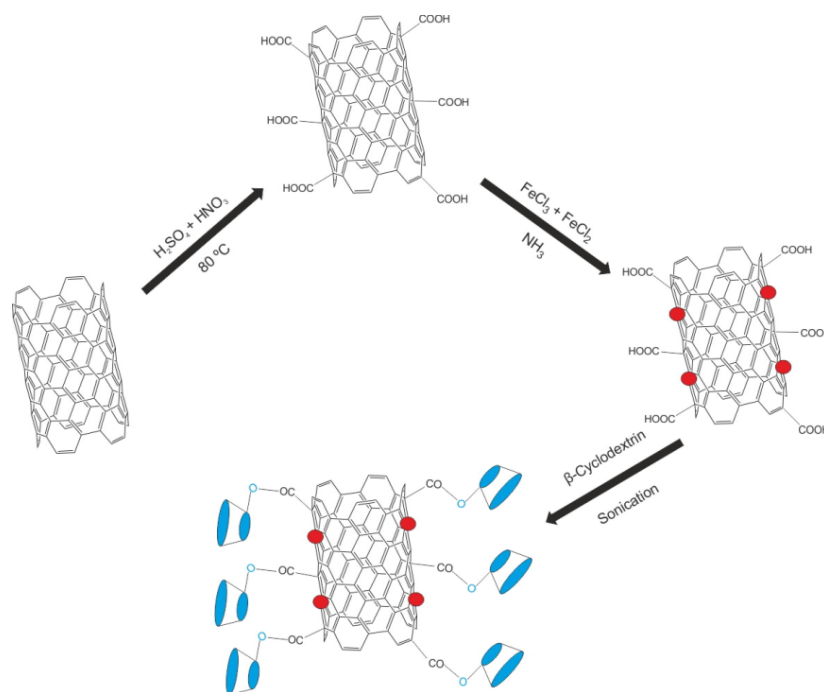
## ۲-۵- بهینه‌سازی پارامترهای مربوط به جذب بروموکروزول بنفش

به منظور بررسی اثر pH در استخراج بروموکروزول بنفش ابتدا مراحل زیر برای رنگ مورد نظر انجام شده است. برای هر ظرف، بافر مورد نظر اضافه شده است، به دلیل اینکه هدف تعیین pH مناسب می‌باشد. کم‌ترین مقدار جذب محلول به عنوان بهترین مقدار انتخاب شده است. (به دلیل اینکه در pH مذکور جاذب بهترین شرایط را برای جذب بروموکروزول بنفش داراست. بنابراین غلظت رنگ بروموکروزول بنفش در نمونه کاهش می‌یابد، به همین دلیل این pH را انتخاب می‌کنیم). از رنگ مورد نظر ۱ میلی‌لیتر (با غلظت ۴ ppm برای بروموکروزول بنفش برداشته شد)، ۰,۰۱ گرم نانوجاذب، ۱ میلی‌لیتر بافر (در محدوده ۱۰-۳) برداشته شده و در بالن ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و با آب مقطر بی‌یون به حجم رسانده شد. سپس عمل شیک به مدت ۱۵ دقیقه انجام گرفت، سپس به وسیله مغناطیس جداسازی انجام شد و در نهایت اندازه‌گیری کمی

چنددیواره برداشته شده و با اسید نیتریک و اسید سولفوریک در دمای ۸۰ °C به مدت ۳ ساعت تقطیر برگشتی شده است. مخلوط به دست آمده، سانتریفیوژ شده و بعد از چندبار شست و شو خشک می‌شود. سپس به منظور مغناطیسی کردن نانولوله کربنی کربوکسیله، ابتدا درون یک ارلن ۰,۰۸ گرم کلرید آهن (II) و ۰,۲۱ گرم کلرید آهن (III) به ۲۰ میلی‌لیتر آب دیونایز اضافه شده است. ۰,۴ گرم از نانولوله کربنی کربوکسیله به محلول همگن بالا اضافه شد و حدود ۲۰ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد بر روی گرمکن گرمایی قرار داده شد. بعد از سرد شدن، مخلوط سیاه رنگ به مدت ۲۰ دقیقه در فراصوت پخش شد و سپس ۱ میلی‌لیتر آمونیاک به محلول داخل اولتراسونیک اضافه شده و به مدت ۱۰ دقیقه دیگر در داخل فراصوت قرار داده شد. سپس ۴۰ دقیقه بر روی گرم‌کن گذاشته شد. بعد از سرد شدن محلول ۳ بار شستشو شده و به وسیله آهنربای مغناطیسی محلول از رسوب جدا شد.

## ۲-۴- عامل‌دار کردن نانولوله کربنی کربوکسیله

۰,۰۱ گرم بتاسیکلودکسترین برداشته شده و با متانل در ارلن حل می‌شود. سپس درون بالن ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول‌سازی انجام شده و حجم آن به ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد. سپس ۱۰ میلی‌لیتر از محلول ۱۰۰ ppm برداشته شد و در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتر به حجم رسانده شد. و بدین صورت یک محلول ۴ ppm ساخته شد. بعد از خشک شدن رسوب در مرحله اول، به وسیله قاشقک رسوب تراشیده



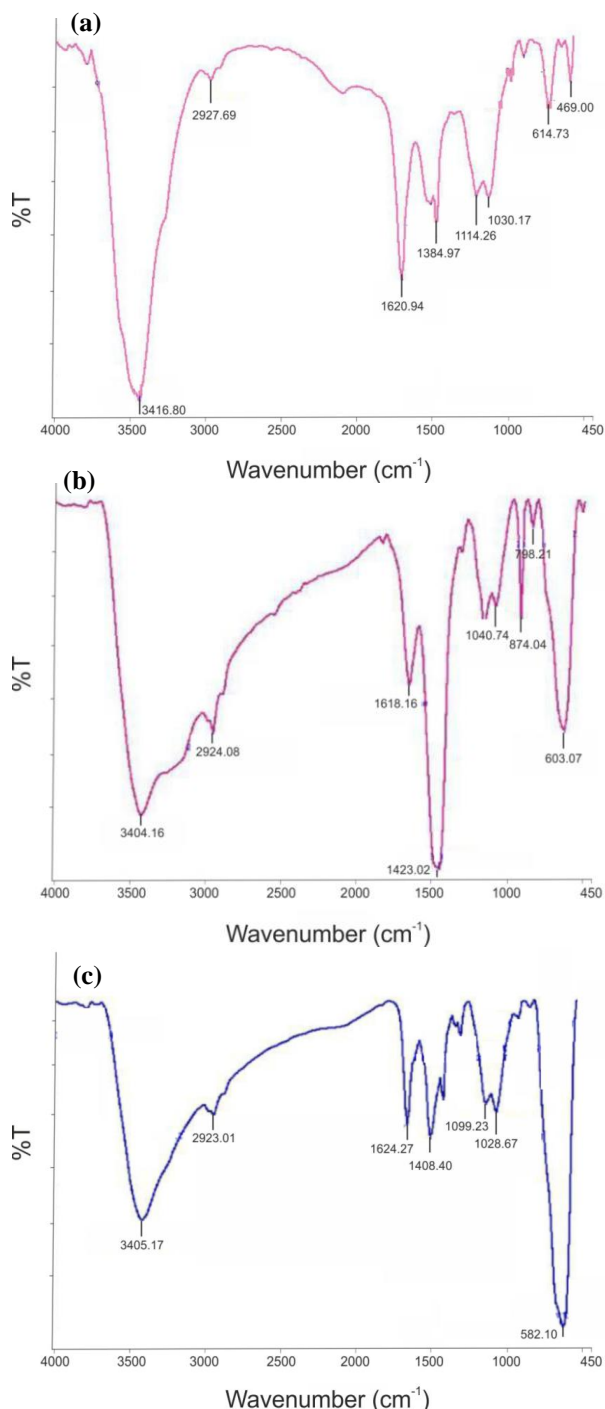
شکل ۱: مراحل سنتز و عامل‌دار کردن نانولوله کربنی کربوکسیله.

Figure 1: Steps of synthesis and functionalization of carboxylated carbon nanotubes.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی ساختار نانوجاذب

نتایج آنالیز FTIR برای نمونه نانولوله کربنی کربوکسیله و مغناطیسی شده در شکل ۲ (a و b) مشاهده می‌شود.



شکل ۲: نتایج آنالیز FTIR برای نانولوله‌ی کربنی کربوکسیله (a)، مغناطیسی شده (b) و نانولوله کربنی عامل‌دار شده با بتا سیکلودکسترین (c).

**Figure 2:** Results of FTIR analysis for carboxylated carbon nanotubes (a), magnetized (b) and  $\beta$ -cyclodextrin activated carbon nanotubes (c).

بروموکروزول بنفش انجام گرفت. اندازه‌گیری کمی محلول‌های صاف شده برای بروموکروزول بنفش در طول موج بیشینه ۶۶۵ nm به وسیله دستگاه UV-VIS دو پرتوی انجام گرفته شده است.

پارامتر مهم دیگری که شدت جذب را تحت تاثیر قرار می‌دهد مقدار جاذب می‌باشد که برای بروموکروزول بنفش مقدار ۰٫۰۳ گرم برای بروموکروزول بنفش انتخاب شد. در این مرحله از آزمایش با توجه به مراحل قبل، از pH بهینه و جاذب بهینه و در طول موج بهینه طبق شرایط قبل استفاده شده و مقادیر مختلف جاذب ۱۰-۲۰-۳۰-۴۰ میلی‌گرم استفاده شد.

یکی دیگر از پارامترهای مهم بر روی سامانه جذب و اندازه‌گیری رنگ براساس استخراج آنها سرعت واکنش می‌باشد. برای بروموکروزول بنفش، زمان بهینه واکنش برای داشتن مناسب‌ترین جذب ۱۵ دقیقه انتخاب شد. ۷ محلول در شرایط بهینه درست شده و در زمان‌های متفاوت ۲-۱۰-۱۵-۲۰-۳۰ دقیقه، عمل تکان دادن بر روی آنها انجام شده و سپس با میدان مغناطیسی جدا شده و همانند مراحل قبل، جذب آنها در طول موج بیشینه خوانده شد.

از میان پارامترهای تاثیرگذار روی سامانه جذب، نوع حلال شوینده از مهم‌ترین پارامترها می‌باشد که تاثیر فراوانی در سامانه جذب دارد. در این تحقیق برای رنگ بروموکروزول بنفش، حلال‌های (متانل، اتانل، اتانل اسیدی (۷۵:۲۵، v/v) و ۰.۰۱ M NaOH و اتانل بازی (۷۵:۲۵، v/v)) آزمایش شده و حلال بهینه برای رنگ انتخاب شده است. هدف از تغییر pH حلال اتانل، به دست آوردن بهترین نوع اتانل (از جهت خنثی، اسیدی و بازی) به منظور واجذب گونه مورد نظر (رنگ) از سایت‌های درگیر جاذب می‌باشد (بعد از انتخاب حلال بهینه، اسیدی یا بازی بودن حلال هم بررسی شده است). بدین صورت عمل شده است که ۴ بالن ۵۰ میلی‌لیتری برداشته شده است و با توجه به اینکه همه شرایط بهینه رعایت شده، بعد از عمل سانتریفیوژ حلال رویه هر ظرف خارج شده و ۵ سی‌سی از حلال‌ها به آن اضافه شده و سپس ۱۵ دقیقه شیک شده و سپس سانتریفیوژ و فیلترشده و جذب در طول موج ماکزیمم خوانده شد.

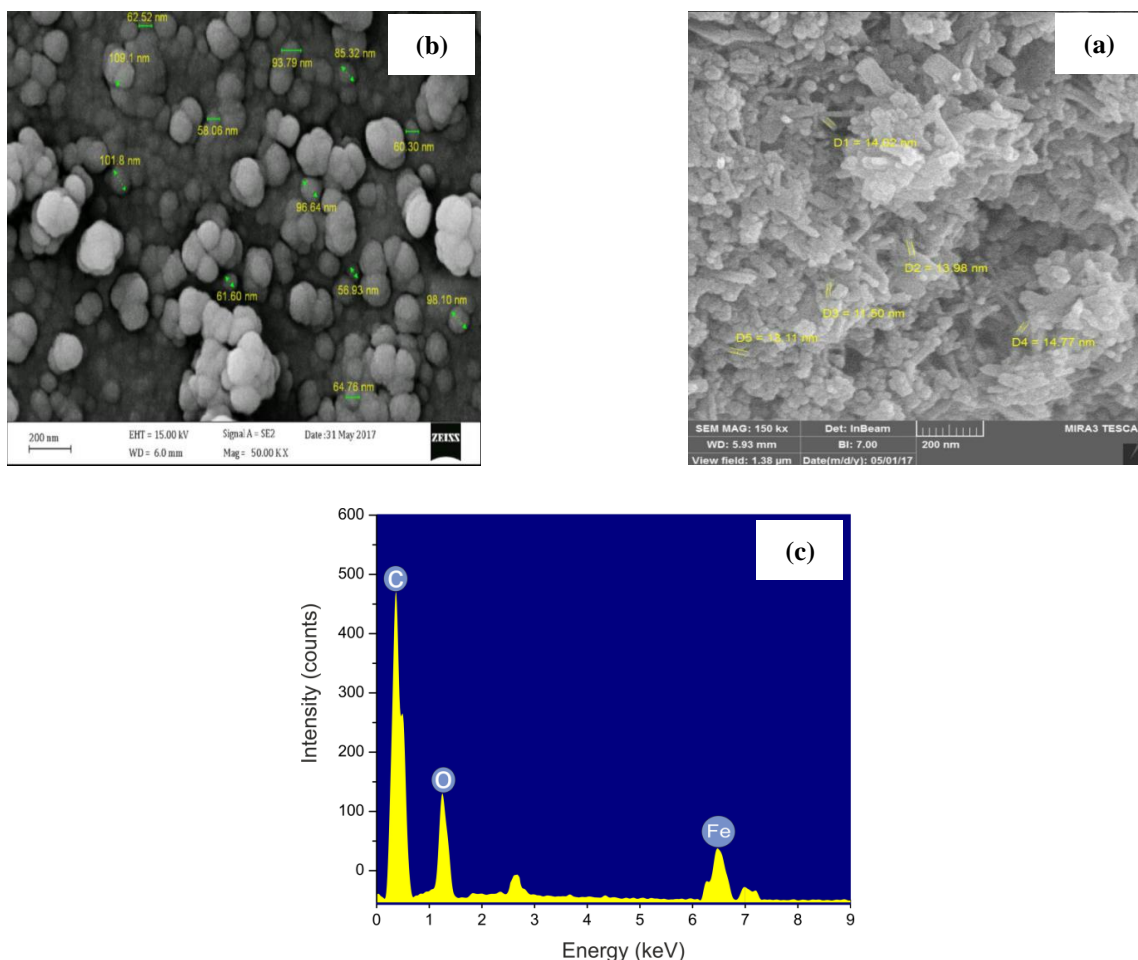
جهت به دست آوردن حجم حد، محلول‌هایی مجزا برای بروموکروزول بنفش در شرایط بهینه به حجم‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ میلی‌لیتر تهیه شد.

به منظور آماده‌سازی نمونه‌های حقیقی برای اندازه‌گیری بروموکروزول بنفش ۵۰ ml نمونه آب شیر ورامین، نمونه پساب صنعتی از کارخانه رنگ‌پوشان، و نمونه آب چاه درکه هرکدام جداگانه در داخل یک ارلن ریخته شد و به آن ۰٫۰۲ گرم نانوجاذب و ۱ میلی‌لیتر بافر اضافه می‌شود. نمونه حدود ۱۰ دقیقه با هم‌زن هم‌زده شد و سپس با مغناطیس جداسازی انجام شد. بعد از آن با ۷ میلی‌لیتر اتانل شستشو داده شد و مجدد به مدت ۱۰ دقیقه با هم‌زن هم‌زده و با مغناطیس جاذب جدا شد.

هیدروژن از بتاسیکلودکستین و نانولوله کربنی کربوکسیله و همچنین پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (H-O-H) مربوط به ساختار بتاسیکلودکستین در این محدوده با همپوشانی با پیک مربوط به گروه OH- ظاهر می‌شود [۳۹]. باند جذبی مشخص در  $1028 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C-O-C می‌باشد. علاوه بر این، باند جذبی در  $2923 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش  $\text{CH}_2$ - مولکول بتاسیکلودکستین روی نانولوله کربنی کربوکسیله مغناطیسی است [۴۰، ۴۱].

نتایج حاصل از طیف SEM برای نمونه نانولوله کربنی کربوکسیله مغناطیسی در شکل ۳ a نشان داده شده است. اندازه نانوله‌های کربنی با مقیاس نانومتر دیده می‌شود و همچنین نقاط سفید مشاهده شده بر روی نانولوله نشان دهنده مغناطیسی شدن می‌باشد [۴۲]. طیف SEM نانولوله کربنی عامل‌دار شده با بتاسیکلودکستین در شکل ۳ b نشان‌دهنده دایره‌های توپر هستند که همان مولکول‌های بتاسیکلودکستین بر روی نانولوله جذب شده هستند. همچنین نتایج

پیک مشخصه در حدود  $603 \text{ cm}^{-1}$  در شکل ۲ b مربوط به ارتعاش خمشی مرتبط با Fe-O است که در طیف شکل ۲ a این پیک شدید را نداریم [۳۵] و این پیک نشان دهنده مغناطیسی شدن نانولوله کربنی می‌باشد. پیک جذبی مشخصه نانولوله کربنی در  $1618 \text{ cm}^{-1}$  و  $1423 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ساختار کربنی نانولوله و حالت کششی پیوندی C=C مرتبط با ساختار گرافیتی است [۳۶-۳۸]. باندهای جذبی در  $1023 \text{ cm}^{-1}$  و  $1121 \text{ cm}^{-1}$  به پیوند C-O در سطح نانولوله کربوکسیله مربوط می‌شود. علاوه بر این، پیک پهن در  $3404 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به OH- خمشی است. نتایج آنالیز FTIR برای نانولوله کربنی عامل‌دار شده با بتاسیکلودکستین در شکل ۲ c مشاهده می‌شود. جذب ارتعاش کششی پیوند O-H در  $3405 \text{ cm}^{-1}$  با کاهش در اندازه پیک، می‌تواند نشان‌دهنده درگیر شدن بتاسیکلودکستین بر روی نانولوله مغناطیسی کربوکسیله باشد. همچنین پیک مربوط به ایجاد پیوند هیدروژنی بین اتم اکسیژن و



شکل ۳: طیف SEM برای نانولوله کربنی کربوکسیله مغناطیسی شده (a) و نانولوله کربنی عامل‌دار شده با بتاسیکلودکستین (b) آنالیز EDX از نانولوله کربنی عامل‌دار شده با بتاسیکلودکستین (c).

Figure 3: SEM spectra for magnetized carboxylated carbon nanotubes (a) and  $\beta$ -cyclodextrin activated carbon nanotubes (b) EDX analysis of  $\beta$ -cyclodextrin activated carbon nanotubes (c).

برموکروزول بنفش داراست). به طور کلی حذف رنگ در طول فرآیند جذب عمدتاً به pH محلول بستگی دارد زیرا بر انتقال بار در سطح ارتباطی جامد / مایع تأثیر می‌گذارد.

نتایج گزارش شده در شکل ۵ حاکی از آن است که در pH های اسیدی به دلیل ساختار کاتیونی از گونه آلی (رنگ بروموکروزول بنفش) و سطح مثبت از جاذب، مقدار کمتری از جذب رنگ را در محیط اسیدی به دلیل دافعه الکترواستاتیکی شاهد هستیم. اما با افزایش تا pH=۹ با دپروتونه شدن بتا سیکلودکسترین و شرایط بهینه الکترواستاتیکی برای جاذب، سبب جذب بیشتر بروموکروزول بنفش می‌شود، همینطور که مشاهده می‌شود با افزایش pH >۹ ما شاهد کاهش مقدار جذب رنگ هستیم که به دلیل برتری آنیون هیدروکسید مازاد در محلول در رقابت با مولکول‌های رنگ به منظور تصاحب مکان‌های جاذب و همچنین کاهش شرایط بهینه الکترواستاتیکی می‌باشد [۴۸، ۴۹].

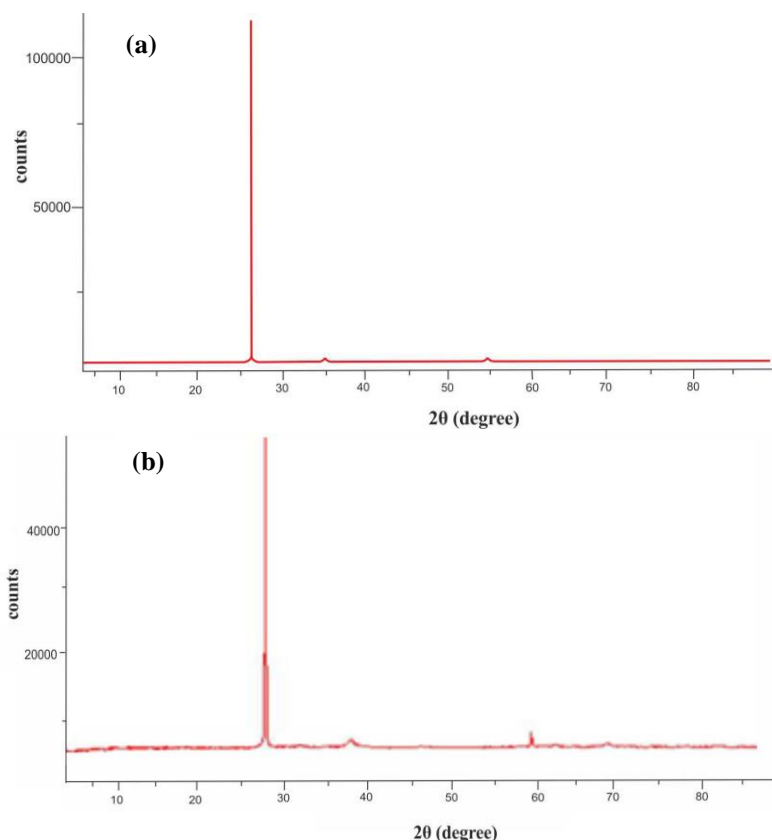
شرایط مناسب برای پروتونه شدن نانولوله کربنی ایجاد می‌شود که بیشترین جذب بروموکروزول بنفش بر روی نانولوله عامل‌دار شده کربوکسیله می‌باشد و اینکه از نظر الکترواستاتیکی بهترین شرایط نانو جاذب و رنگ برای جذب سطحی در pH برابر ۹ می‌باشد.

حاصل از آنالیز EDX از نانولوله کربنی عامل‌دار شده با بتاسیکلودکسترین که در شکل ۳ c آمده است نشان دهنده و تأیید کننده عناصر آهن، اکسیژن، کربن در جاذب می‌باشد. [۴۴، ۴۳].

نتایج حاصل از آنالیز XRD برای نمونه نانولوله کربنی کربوکسیله مغناطیسی در شکل ۴ a نشان داده شده است. پیک پراش  $2\theta = 26/5^\circ$  نشان دهنده وجود نانولوله کربنی کربوکسیله می‌باشد. پیک‌های  $56^\circ$ ،  $22^\circ$  و  $36^\circ$  وجود نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  را اثبات می‌کند [۳۷] [۴۵]. شکل ۴ b نشان دهنده الگوی پراش نانولوله کربنی عامل‌دار شده با بتا سیکلودکسترین [۳۹] است که از افزایش نوسانات و تعداد پیک‌های بسیار کوچک بر روی خط زمینه پراش در نانو جاذب عامل‌دار شده نشان می‌دهد که جذب بتا سیکلودکسترین بر روی جاذب انجام شده است [۴۶، ۴۷].

### ۳-۲- بررسی بهینه‌سازی pH

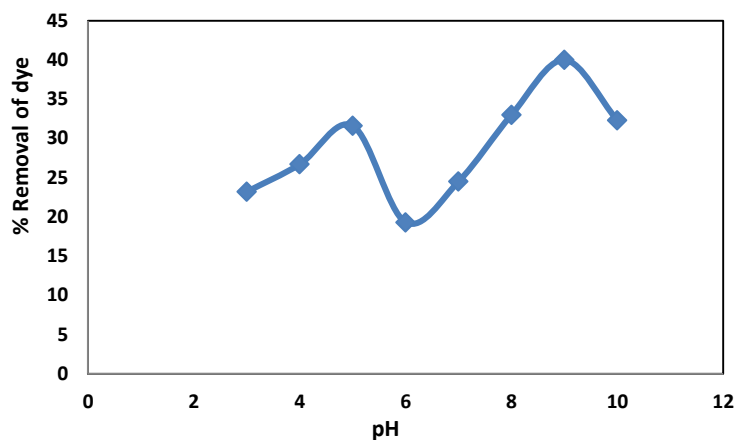
به منظور بررسی اثر pH در استخراج بروموکروزول بنفش طبق مراحل گفته شده در بخش تجربی، pH در محدوده ۱۰-۳ تنظیم شد. بیشترین مقدار جذب به عنوان بهترین مقدار انتخاب شده است (به دلیل اینکه در pH مذکور جاذب، بهترین شرایط را برای جذب



شکل ۴: آنالیز XRD برای نانولوله کربنی کربوکسیله مغناطیسی شده (a) و نانولوله کربنی شده با بتاسیکلودکسترین (b).

Figure 4: XRD analysis for magnetized carboxylated carbon nanotubes (a) and  $\beta$ -cyclodextrin activated carbon nanotubes (b).





شکل ۵: درصد حذف رنگ بروموکروزول بنفش در pH های متفاوت

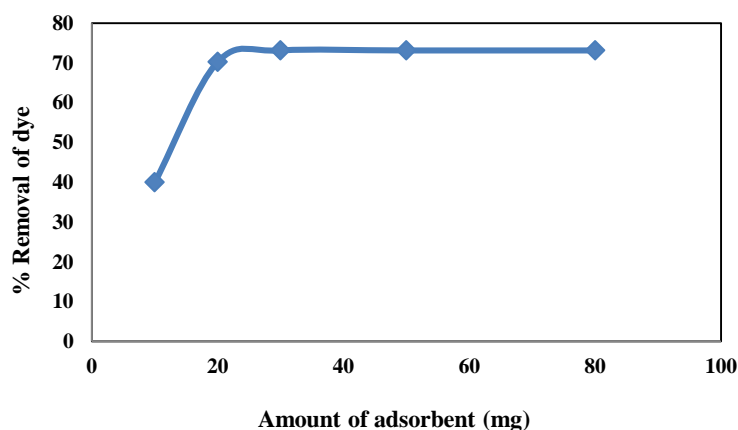
Figure 5: Removal percentage of bromocresol purple dye at different pHs

### ۳-۴- بررسی اثر زمان جذب رنگ در محلول

یکی دیگر از عوامل مهم بر روی سامانه جذب و اندازه‌گیری رنگ بر اساس استخراج آنها سرعت واکنش می‌باشد. برای بروموکروزول بنفش زمان بهینه واکنش برای داشتن مناسب‌ترین جذب ۱۵ دقیقه انتخاب شد. نتایج گزارش شده در شکل ۷ حاکی از آن است که هرچه زمان تماس بین جاذب و رنگ افزایش یابد شرایط رسیدن به تعادل بهتر شده و بعد از آن تغییری در غلظت رنگ در محلول ایجاد نمی‌گردد.

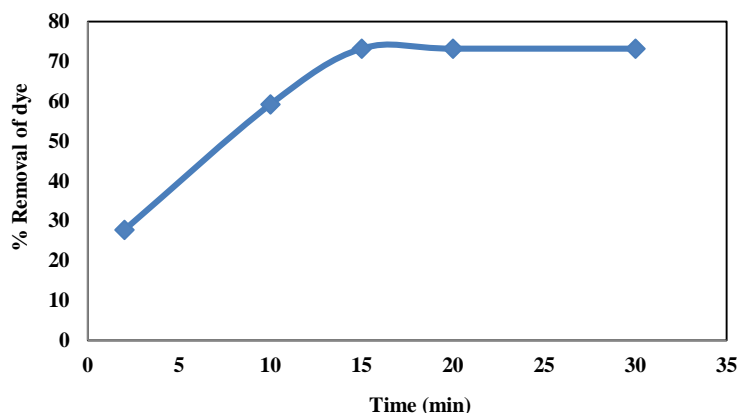
### ۳-۳- بررسی تاثیر مقدار جاذب نانولوله کربنی مغناطیسی

عامل دار بتاسیکلودکسترین بر روی شدت جذب عامل مهم دیگری که شدت جذب را تحت تاثیر قرار می‌دهد مقدار نانوجاذب می‌باشد که برای بروموکروزول بنفش مقدار ۰.۰۳ گرم انتخاب شد. نتایج گزارش شده در شکل ۶ حاکی از آن است که به دلیل مقادیر کمتر از نانوجاذب، امکان وارد شدن ترکیباتی درون محلول ایجاد می‌شود که می‌توانند در طول موج بیشینه رنگ، جذب نیز داشته باشند.



شکل ۶: بررسی تاثیر مقدار نانوجاذب بر روی درصد حذف بروموکروزول بنفش.

Figure 6: Investigation of the effect of nanosorbent amount on bromocresol purple removal percentage.



شکل ۷: تاثیر زمان تماس بر روی شدت جذب بروموکروزول بنفش.

Figure 7: The effect of contact time on the adsorption intensity of bromocresol purple.

بهینه برای جذب رنگ بررسی شده است که حجم بهینه حلال شوینده (اتانل) برای بروموکروزول بنفش، ۷ میلی‌لیتر انتخاب شد. نتایج گزارش شده در شکل ۸ نشان می‌دهد از حجم ۷ میلی‌لیتر به بعد تمامی رنگ وارد حلال شوینده می‌گردد و تعادل به صورت کمی به سمت حلال شوینده می‌رود و واجذب کامل می‌گردد.

جدول ۱: انتخاب حلال شوینده مناسب برای استخراج بروموکروزول بنفش.

Table 1: Selection of suitable detergent solvent for bromocresol purple extraction.

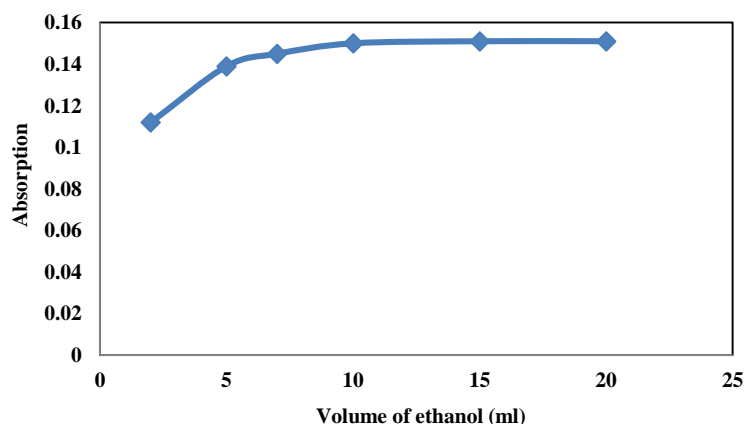
نوع حلال شوینده	درصد واجذب
اتانل	۰,۱۴۸
اتانل اسیدی	۰,۱۱
اتانل بازی	۰,۱۱۴
متانل	۰,۱۱۲

### ۳-۵- بررسی تاثیر نوع حلال شوینده بر روی شدت جذب

از پارامترهای تاثیرگذار روی سامانه جذب، نوع حلال شوینده از مهم‌ترین عوامل می‌باشد که تاثیر فراوانی در سامانه جذب دارد. در این تحقیق برای رنگ بروموکروزول بنفش، حلال‌های (متانل، اتانل و اتانل اسیدی و بازی) آزمایش شده و حلال بهینه برای رنگ انتخاب شده است (بعد از انتخاب حلال بهینه، اسیدی یا بازی بودن حلال هم بررسی شده است). با در نظر گرفتن بیشترین جذب برای انتخاب حلال بهینه، برای بروموکروزول بنفش اتانول انتخاب شد. نتایج گزارش شده در جدول ۱ حاکی از آن است که در تعادل ایجاد شده بین جاذب و حلال شوینده در واجذب رنگ از درون حفره‌های سطح نانوجاذب، بهترین شرایط را حلال اتانل نشان می‌دهد.

### ۳-۶- عوامل تاثیر حجم حلال شوینده بر روی شدت جذب

یکی دیگر از پارامترهای موثر بر روی شدت جذب سامانه، حجم حلال شوینده می‌باشد. در این تحقیق حجم‌های متفاوتی از حلال



شکل ۸: تاثیر حجم حلال شوینده بر روی شدت جذب بروموکروزول بنفش.

Figure 8: The effect of detergent volume on the adsorption intensity of bromocresol purple.

$$\text{LOD} = \frac{3S_b}{m} \quad (1)$$

برای به دست آوردن حد تشخیص روش برای اندازه‌گیری بروموکروزول بنفش چهار محلول شاهد با شرایط بهینه ولی بدون اضافه کردن رنگ تهیه شد و سپس در طول موج مربوط به هر رنگ شدت جذب خوانده شد. نتایج در جدول ۲ آورده شده است.

**جدول ۲:** نتایج حاصل از ۴ بار اندازه‌گیری شدت جذب شاهد برای رنگ بروموکروزول بنفش.

**Table 2:** Results of 4 measurements of control adsorption intensity for bromocresol purple dye

شماره نمونه	۱	۲	۳	۴
پاسخ دستگاه	۰,۰۳۱	۰,۰۳۰	۰,۰۲۹	۰,۰۳۱

با توجه به اینکه شیب نمودار کالیبراسیون برابر ۰,۰۲۱۵ است، حد تشخیص روش (LOD) به صورت زیر به دست می‌آید:

$$S_b = 0,001, C_{LOD} = 4,8 \mu\text{g/L}^{-1}$$

با استفاده از داده‌های بالا حد تعیین روش (LOQ) به دست می‌آید:

$$\text{LOQ} = \frac{10S_b}{m} \quad (2)$$

$$C_{LOQ} = 19,93 \mu\text{g/L}^{-1}$$

### ۷-۳- ویژگی‌های تجزیه‌ای

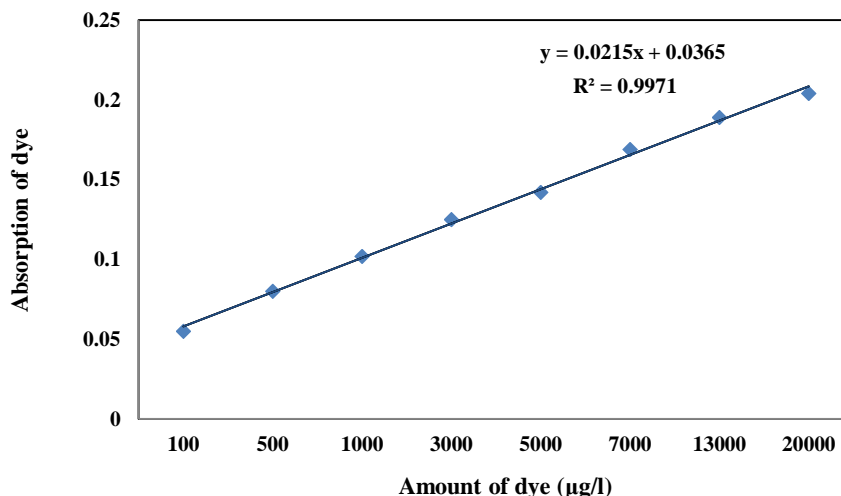
#### ۷-۳-۱- رسم منحنی کالیبراسیون روش برای جذب رنگ

##### برموکروزول بنفش

پس از بهینه‌سازی تمام عوامل موثر در شدت جذب، اقدام به رسم نمودار کالیبراسیون روش گردید. برای این منظور در بالن ژوژه‌های ۵۰ میلی‌لیتری غلظت‌های متفاوتی از رنگ اضافه شد و جاذب نانولوله کربنی عامل دار بتاسیکلودکستین در pH بهینه به هر کدام از بالن‌ها اضافه شد و با اضافه نمودن آب مقطر بی‌یون به حجم رسانده شدند و سپس مراحل شستشو انجام گرفت. سپس شدت جذب این محلول‌ها در دمای آزمایشگاه برای رنگ خوانده شد و منحنی کالیبراسیون رسم شد که در شکل ۹ آورده شده است. براساس نتایج به دست آمده در شرایط بهینه شدت جذب و غلظت رنگ در محدوده غلظتی برای بروموکروزول بنفش خطی می‌باشد.

#### ۷-۳-۲- محاسبه حد تشخیص روش (LOD)

به طور کلی حد تشخیص یک ترکیب آزمایشی معمولاً به عنوان غلظتی از آن در نظر گرفته می‌شود که پاسخ دستگاهی آن به طور معنی‌دار، متفاوت از پاسخ شاهد یا زمینه باشد. تعریفی که معمولاً در شیمی تجزیه به کار می‌رود. حد تشخیص عبارت است از غلظتی از ترکیب آزمایشی که پاسخی برابر با سه برابر انحراف استاندارد شاهد ( $S_b$ ) داشته باشد. و از رابطه مقابل به دست می‌آید:



شکل ۹: نمودار خطی از کالیبراسیون روش.

**Figure 9:** Calibration linear diagram of method.

سامانه جذب در رنگ بروموکروزول بنفش توسط کربن فعال و خاک رس بنتونیت [۵۰] و جاذب در این مقاله مشاهده می‌شود که در زمان ۸۰ دقیقه جذب رنگ تا ۸۰ درصد برای خاک رس بنتونیت و زمان ۴۰ دقیقه به ۶۰ درصد برای کربن اکتیو می‌رسد اما توسط جاذب معرفی شده در این مقاله این مقدار در ۱۵ دقیقه نزدیک به ۸۰ درصد جذب رنگ انجام می‌شود انجام می‌شود. همچنین در بررسی پارامتر pH در تحقیق در سنتز نانوذرات پودری پروسکاپت به منظور حذف رنگ بروموکروزول بنفش از نمونه‌های آبی استفاده شده است. در این روش pH بهینه به منظور جذب بیشینه در pH بسیار اسیدی pH=1 به دست آمده است که در مقایسه با pH بهینه در این مقاله بسیار شرایط سختی برای جذب می‌باشد [۳۲].

جدول ۳: نتایج حاصل از اندازه‌گیری ۴ محلول حاوی بروموکروزول بنفش در شرایط بهینه (n=4).

**Table 3:** Results of measurement of 4 solutions containing bromocresol purple under optimal conditions (n=4).

شماره نمونه	۱	۲	۳	۴
پاسخ دستگاه	۰,۰۳۱	۰,۰۳۰	۰,۰۲۹	۰,۰۳۱

RSD = % ۴,۶۵

جدول ۴: بررسی اثر مزاحمت در شدت جذب رنگ، در  $\lambda = 665 \text{ nm}$

**Table 4:** Investigation of the effect of disturbance on the dye adsorption intensity, in  $\lambda = 665 \text{ nm}$ .

غلظت رنگ مزاحم (ppm)	جذب رنگ در $\lambda_{\text{max}}$	تغییر درصد جذب
۵	۰,۰۵۰	% ۳,۹۸
۱۰	۰,۰۶۴	% ۳,۵۰
۱۵	۰,۰۶۶	% ۳,۲۷

جدول ۵: بررسی نمونه حقیقی در جذب بروموکروزول بنفش با نانوجاذب

**Table 5:** Investigation of real samples in adsorption of bromocresol purple with nanosorbent.

مقدار بدست آمده ppb	مقدار اضافه شده رنگ ppb	نمونه‌ها
۱۲	۰	آب شیر
۱۱۲,۵۴	۱۰۰	
* N.D	۰	آب چاه
۱۰۹,۹۹	۱۰۰	
۱۵	۰	پساب صنعتی
۱۱۵,۱۳۴	۱۰۰	

\* N.D: غیرقابل تشخیص

### ۳-۷- دقت روش RSD %

به منظور بررسی دقت روش (بر حسب انحراف استاندارد نسبی) با اندازه‌گیری شدت جذب ۴ محلول از رنگ بروموکروزول بنفش در یک روز ارزیابی شد. برای این کار ۴ محلول استاندارد با غلظت‌های بهینه در بالن ژوژه‌های ۵۰ میلی‌لیتری در شرایط کاملاً مشابه مطابق با روش‌های پیشنهادی تهیه گردیدند. با به دست آوردن شدت جذب در طول موج بیشینه هر رنگ RSD % در یک روز به دست آمد که نتایج در جدول ۳ آورده شده است.

### ۳-۸- بررسی گونه مزاحم و انتخاب پذیری

اثر یک گونه مزاحم در اندازه‌گیری بروموکروزول بنفش با توجه به ماتریکس‌های بیولوژیکی تحت شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور نمونه رنگ با غلظت‌های مختلف گونه مزاحم رنگ مخلوط شد (زمان اندازه‌گیری بعد از یک ساعت پس از افزودن گونه مزاحم می‌باشد) و شدت‌های جذب با نمونه‌ای از رنگ در غیاب گونه مزاحم مقایسه شد. گونه مزاحم رنگ بروموکروزول بنفش با غلظت‌های ۵، ۱۰ و ۱۵، اضافه شد. گونه مزاحم رنگ بروموکروزول بنفش در جدول ۴ نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در غلظت‌های بالا مزاحمت بیشتر است. (در اثر رقیق‌سازی مقدار مطلق گونه مزاحم کاهش می‌یابد).

### ۳-۹- آماده‌سازی نمونه‌های حقیقی

در آماده‌سازی نمونه آب شیر برای اندازه‌گیری بروموکروزول بنفش ۵۰ ml نمونه آب شیر ورامین در داخل ارلن ریخته به آن ۰,۰۲ گرم نانوجاذب و ۱ میلی‌لیتر بافر اضافه شد. نمونه حدود ۱۵ دقیقه با هم‌زن هم‌زده شد و سپس با مغناطیس جداسازی انجام شد. بعد از آن با ۷ میلی‌لیتر اتانل شستشو داده شد و مجدد به مدت ۱۵ دقیقه با هم‌زن هم‌زده و با مغناطیس نانوجاذب جدا شد. برای اندازه‌گیری با روش پیشنهادی نیز حجم معینی از آب برداشته شده و مراحل اندازه‌گیری انجام داده شد. همچنین نمونه پساب صنعتی از کارخانه رنگ‌پوشان گرفته شد و برای اندازه‌گیری با روش پیشنهادی نیز حجم معینی از پساب رنگی برداشته شده و اندازه‌گیری انجام شده است. نمونه آب چاه از منطقه در که گرفته شد و برای اندازه‌گیری با روش پیشنهادی نیز حجم معینی از آب چاه برداشته شده و اندازه‌گیری انجام شده است. نتایج اندازه‌گیری از نمونه‌های حقیقی در جدول ۵ آورده شده است.

### ۳-۱۰- مقایسه جذب رنگ با دیگر روش‌ها

در مقایسه فاکتورهای مختلف بر جذب رنگ در روش‌ها و جاذب‌های گوناگون در جذب رنگ بروموکروزول بنفش شاهد برتری روش و جاذب منتخب در جذب این رنگ بوده‌ایم. در مقایسه پارامتر زمان در

سرعت (زمان) انجام واکنش با مقادیر بسیار قابل‌قبولی به دست آمده‌اند. در این روش pH بهینه برابر ۹ و نوع و حجم حلال شوینده به ترتیب اتانل خنثی با حجم ۷ میلی‌لیتر برای واجذب رنگ بروموکروزول بنفش از جاذب به دست آمد. همچنین زمان لازم برای به دست آوردن بیشترین جذب رنگ بروموکروزول بنفش توسط جاذب، ۱۵ دقیقه محاسبه شد. این روش دارای تکرارپذیری خوب و محدوده خطی وسیع (۰.۱-۲۰ mg/l) و عامل تغلیظ مناسب برای تعیین بروموکروزول بنفش است و رنج خطی خوب، حد تشخیص  $4.8 \mu\text{g/l}$  و همچنین تکرارپذیری بالا می‌باشد.

#### تشکر و قدردانی

از حمایت‌های دانشگاه آزاد اسلامی واحد ورامین-پیشوا تشکر می‌گردد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه از روش استخراج فاز جامد پختی و دستگاه طیف سنجی مرئی فرابنفش به منظور پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری مقادیر جزئی رنگ بروموکروزول بنفش در نمونه‌های حقیقی استفاده شده است. نتایج این تحقیق شامل معرفی یک روش گزینش‌پذیر، ارزان و ساده برای ارزیابی مقدار رنگ بروموکروزول بنفش به عنوان یک شاخص رنگی و آروماتیک در پساب‌های آلوده بوده است. توسعه روش استخراج فاز جامد در سالیان اخیر، جاذبی با کارایی مناسب را به عنوان نیازی اساسی مطرح کرده است. از این رو در این کار تحقیقاتی از نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده مغناطیسی با بتاسیکلودکسترین به عنوان جاذبی مناسب در جهت افزایش بازده استخراج بروموکروزول بنفش استفاده شد. پارامترهای مؤثر بر استخراج از قبیل pH، مقدار جاذب، نوع و حجم حلال شوینده،

#### ۵- مراجع

- E. Cheikh S'Id, A. Kheribech, M. Degué, Z. Hatim, R. Chourak, C. M'Bareck. Removal of Methylene Blue from water by polyacrylonitrile co sodium methallylsulfonate Copolymer (AN69) and Polysulfone (PSf) Synthetic membranes. *Prog. Color Colorants Coat.* 14(2021), 89-100.
- M. Abniki, Z. Azizi, H. A. Panahi, Design of 3-aminophenol-grafted polymer-modified zinc sulphide nanoparticles as drug delivery system," *IET nanobiotechnology*, 15(2021), 664-673.
- A. Moghimi, Detection of trace amounts of Pb (II) by schiff base-chitosan-grafted multiwalled carbon nanotubes. *Russ J Phys Chem A.* 87(2013), 1203-1209.
- Sh. Eyvazi, M. Shabani, A. Moghimi, The modification of carboxylated multi-walled carbon nanotube using titanium dioxide for surface adsorption of indigo carmine dye from aqueous environment (Thermodynamics and Kinetics Study). *J. Color Sci. Tech.* 15(2021), 13- 28.
- A. Dehno Khalaji. Removal of methyl green dye using nickel oxide nanoparticles. *J. Color Sci. Tech.* 15(2021), 71- 77.
- Z. karimi, A. Allahverdi, F. Oshani. Investigation on the Removal of dyes from wastewater using alumina composite nano adsorbent. *J. Stud. Color World.* 10(2020), 41-59.
- M. Abniki, A. Moghimi, F. Azizinejad, Synthesis of calcium-layered double hydroxide based nanohybrid for controlled release of an anti-inflammatory drug. *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei, Taiwan).* 68(2021), 343-352.
- M. Abniki, A. Moghimi, F. Azizinejad, Fabrication of bionanocomposite based on LDH using biopolymer of gum arabic and chitosan-coating for sustained drug-release. *J. Serb Chem. Soc.* 85(2020), 1223-1235.
- A. Moghimi, M. Abniki, The dispersive solid-phase extraction of fluoxetine drug from biological samples by the amine-functionalized carbon nanotubes with hplc method. *Chem. Methodol.* 5(2021), 250-258.
- L. Bazli, S. Eskandarinezhad, N. Kakur, V. Ramachandran, A. Bacigalupe, M. Mansilla, M. Escobar. Electrical properties of polymer blend composites based on silicone rubber/EPDM/clay for high voltage insulators. *J. Compos. Compd.* 3(2021), 18-24.
- S. Eskandarinezhad, R. Khosravi, M. Amarzadeh, P. Mondal, C. Magalhães Filho Fernando Jorge, Application of different Nanocatalysts in industrial effluent treatment: A review. *J. Compos. Compd.* 3(2021), 43-56.
- J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, A. Zettl, Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B.* 59(1999), R2514.
- N. M. Mahmoodi, J. Abdi, Surface modified cobalt ferrite nanoparticles with cationic surfactant: synthesis, multicomponent dye removal modeling and selectivity analysis. *Prog. Color, Colorants Coat.* 12(2019), 163-177.
- Y. Zamani, A. Zareein, L. Bazli, R. NasrAzadani, B. P. Mahammad, S. Nasibi, et al., Nanodiamond-containing composites for tissue scaffolds and surgical implants: A review. *J. Compos. Compd.* 2(2020), 215-227.
- A. Moghimi, Separation and extraction of Co (II) using magnetic chitosan nanoparticles grafted with  $\beta$ -cyclodextrin and determination by FAAS. *Russ J. Phys. Chem. A.* 88(2014), 2157-2164.
- N. Wang, P. R. Chang, P. Zheng, X. Ma, Carbon nanotube-cyclodextrin adducts for electrochemical recognition of tartaric acid. *Diamond Relat Mater.* 55(2015), 117-122.
- J. Cheng, P. R. Chang, P. Zheng, X. Ma, Characterization of magnetic carbon nanotube-cyclodextrin composite and its adsorption of dye. *Ind Eng. Chem. Res.* 53(2014), 1415-1421.
- A. Moghimi, M. Yari, Review of procedures involving separation and Solid Phase Extraction for the determination of cadmium using spectrometric techniques. *J. Chem. Rev.* 1(2019), 1-18

۱۹. ع. مقیمی، ش. دنیاگرواجد، ف. عزیزی‌نژاد. استخراج فاز جامد مقادیر ناچیز سیبریوفلوکسازین در نمونه‌های آبی بوسیله نانو لوله‌های کربنی و اندازه‌گیری آن با طیف‌سنجی مرئی و ماورابنفش در نمونه‌های بیولوژیکی. شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی. ۱۳۹۷، ۸، ۴۸-۳۹.
۲۰. ع. مقیمی، م. آبنیکی، استخراج فاز- جامد پختی برای پیش تغلیظ پساب رنگی در نمونه‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی مغناطیسی اصلاح شده با کیتوسان. شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی. ۱۳۹۸، ۹، ۶۸-۶۰.
21. A. Moghimi, M. Abniki, Preconcentration and separation of ultra-trace Cu (II) with disks of octadecyl silica membrane modified Nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Encapsulated-Dioctyl phthalate and linked-diethylenetriamine. *Adv. J. Chem. Sect. A.* 4(2021), 78-86.
22. J. Wolska, M. Kujawska, P. Cyganowski, Selective sorption of diethyl phthalate on pH-responsive, molecularly imprinted polymeric adsorbents. *Sep Sci. Technol.* 55(2020), 2137-2148
23. B. Fahimirad, A. Asghari, The simple design of a new recyclable magnetic carbon graphite adsorbent based on 2-amino-5-mercapto-1, 3, 4-thiadiazole for the fast extraction of two anti-depressant drugs. *New J Chem.* 44(2020), 9912-9920.
۲۴. ر. خراسانی، ک. دیندارلو، ا. رحمانیان، ب. گودرزی، م. حیدری، کاربرد استخراج فاز جامد پختی به کمک حلال کوپل شده با دستگاه جذب اتمی جهت پیش‌تغلیظ و تعیین مقادیر اندک یونهای سرب (II) در نمونه‌های آب آشامیدنی شهر بندرعباس. شیمی کاربردی، ۱۲(۲۰۱۷)، ۱۷۱-۱۸۶
25. F. Mohammadi, A. M. H. Shabani, S. Dadfarnia, M. Ansari, A. A. Asgharinezhad. Dispersive solid-phase extraction of buprenorphine from biological fluids using metal-organic frameworks and its determination by ultra-performance liquid chromatography. *J. Sep. Sci.* 43(2020), 3045-3052.
۲۶. ع. مقیمی، استخراج فاز جامد برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز کادمیوم (II) در پساب‌های صنعتی توسط عامل‌دار شدن نانو گرافن اکساید ۲-آمینو پیریدین با طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی. ۶، ۳۵-۴۳.
27. D. J. Hutchinson, A. A. Schilt, Investigation of the adsorption of ferriion-type ligands and metal chelates on activated carbons for applications in reagent purification and trace metal enrichment and determination. *Analytica chimica acta*, 154(1983), 159-171
28. T. Pourshamsi, F. Amri, M. Abniki, A comprehensive review on application of the syringe in liquid- and solid-phase microextraction methods. *J. Iranian Chem. Soc.* (2020), 245-264.
29. A. Moghimi, S. Yousefi Siahkalrodi, Extraction and determination of Pb (II) by organic functionalisation of graphenes adsorbed on surfactant coated C18 in Environmental Sample. *J. Chem. Health Risks*, 3(2013), 1-12.
30. H. Kurzweilová, K. Sigler, Fluorescent staining with bromocresol purple: a rapid method for determining yeast cell dead count developed as an assay of killer toxin activity. *Yeast.* 9(1993), 1207-1211.
31. H. Lee, Y. Lee, A differential medium for lactic acid-producing bacteria in a mixed culture. *Lett. Appl. Microbiol.* 46(2008), 676-681.
32. H. Tavakkoli, A. Ghaemi, M. Mostofizadeh, Synthesis and evaluation catalytic efficiency of perovskite-type oxide nanopowders in removal of bromocresol purple from aqueous solution. *Int. J. Sci. Res. Knowledge.* 2(2014), 340.
33. F. El-Dars, H. M. Ibrahim, H. Farag, M. Z. Abdelwahhab, M. Shalabi, Using bentonite carbon composite material for adsorption of bromocresol purple and methylene blue, *Int. J. Sci. Eng. Res.* 6(2015), 188-187.
34. H. Abdolmohammad-Zadeh, Z. Talleb, Magnetic solid phase extraction of gemfibrozil from human serum and pharmaceutical wastewater samples utilizing a  $\beta$ -cyclodextrin grafted graphene oxide-magnetite nano-hybrid, *Talanta*, 134(2015), 387-393,
35. F. Safa, Y. Alinezhad, Ternary nanocomposite of SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ Multi-Walled Carbon Nanotubes for Efficient Adsorption of Malachite Green: Response Surface Modeling, Equilibrium Isotherms and Kinetics. *Silicon.* (2019), 1-19.
36. S. Goyanes, G. Rubiolo, A. Salazar, A. Jimeno, M. Corcuera, I. Mondragon, Carboxylation treatment of multiwalled carbon nanotubes monitored by infrared and ultraviolet spectroscopies and scanning probe microscopy. *Diamond Relat Mater.* 16(2007), 412-417.
37. L. Ai, C. Zhang, F. Liao, Y. Wang, M. Li, L. Meng, et al., Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis. *J. Hazard Mater.* 198(2011), 282-290.
38. F. Azarakhshi, M. Khaleghian, Sh. Shahsavari, Theoretical Study of the Dynamic and Electronic Behavior of SingleWall Carbon Nanotubes for Removal of 4-(Phenyldiazenyl) Aniline Dye from Aqueous Mediums. *J. Color Sci. Tech.* 13(2019), 223-240.
39. N. Roik, L. Belyakova, IR Spectroscopy, X Ray diffraction and thermal analysis studies of solid  $\beta$  cyclodextrin-para aminobenzoic acid" inclusion complex. *Фізика і хімія твердого тіла.* (2011), 168-173.
40. X. Cao, H. Dong, C. M. Li, L. A. Lucia, The enhanced mechanical properties of a covalently bound chitosan-multiwalled carbon nanotube nanocomposite. *J. Appl. Polym. Sci.* 113(2009), 466-472.
41. M. K. Banjare, K. Behera, R. K. Banjare, S. Pandey, K. K. Ghosh, Inclusion complexation of imidazolium-based ionic liquid and  $\beta$ -cyclodextrin: A detailed spectroscopic investigation. *J. Mol. Liq.* 302(2020), 112530.
42. M. Yazdanpanah, S. Nojavan, Micro-solid phase extraction of some polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples using magnetic  $\beta$ -cyclodextrin-carbon nanotube composite as a sorbent. *J. Chromatogr. A.* 1585(2019), 34-45.
43. M. Pooresmaeil, H. Namazi,  $\beta$ -Cyclodextrin grafted magnetic graphene oxide applicable as cancer drug delivery agent: synthesis and characterization. *Mater. Chem. Phys.* 218(2018), 62-69.
44. X. Liu, D. Xu, C. Liao, Y. Fang, B. Guo, Development of a promising drug delivery for formononetin: Cyclodextrin-modified single-walled carbon nanotubes. *J. Drug Delivery Sci. Technol.* 43(2018), 461-468.
45. A. Samadi, R. Ahmadi, S. M. Hosseini, Influence of TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MWCNT hybrid nanotubes on piezoelectric and electromagnetic wave absorption properties of electrospun PVDF nanocomposites. *Org. Electron.* 75(2019), 105405

46. L. Sang, L. Tang, W. T. Hao, P. Cui, Antibacterial activity of water soluble  $\beta$ -cyclodextrin modified graphene oxide materials. *Current Topics in Nutraceutical Res.* 17(2019), 78-84.
47. A. R. Kiasat, S. Nazari, Magnetic nanoparticles grafted with  $\beta$ -cyclodextrin-polyurethane polymer as a novel nanomagnetic polymer brush catalyst for nucleophilic substitution reactions of benzyl halides in water. *J. Mol. Catal. A.* 365(2012), 80-86.
48. D. Wang, L. Liu, X. Jiang, J. Yu, X. Chen, X. Chen, Adsorbent for p-phenylenediamine adsorption and removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin. *Appl. Surf. Sci.* 329(2015), 197-205
49. E. Y. Ozmen, M. Yilmaz, Use of  $\beta$ -cyclodextrin and starch based polymers for sorption of Congo red from aqueous solutions. *J. Hazard Mater.* 148(2007), 303-310.
50. R. A. Adepoju, M. B. Ibrahim, Kinetics and thermodynamics studies for the removal of bromocresol purple using raw bentonite clay and activated carbon from *Vachellia nilotica* pod as adsorbents. *Bayero J. Pure Appl. Sci.* 11(2018), 7-26.
48. D. Wang, L. Liu, X. Jiang, J. Yu, X. Chen, X. Chen, Adsorbent for p-phenylenediamine adsorption and removal

**How to cite this article:**

M. Abniki, A. Moghimi, Removal and Measurement of Bromocresol Purple Dye in Aqueous Samples by  $\beta$ -Cyclodextrin-Modified Magnetic Carbon Nanotube with Dispersive Solid-Phase Extraction Technique. *J. Color Sci. Tech.* 15, 4(2022), 301-315.

**DOR:** 20.1001.1.17358779.1400.15.4.4.5