



Semnan University



Research Article

# Application of Nickle Ferrite Based Dispersive Solid Phase Microextraction for Preconcentration and Determination of Hexaflumuron by Ion Mobility Spectrometry in Environmental and Food Samples

Seyedeh Tahereh Rostami, Behzad Aibaghi\*

School of Chemistry, Damghan University, Damghan, Iran

## PAPER INFO

### Article history:

Received: 08/Mar/2024

Revised: 20/May/2024

Accepted: 22/Jun/2024

### Keywords:

Sample preparation, Pesticide, Trace analysis, Magnetic nanomaterials, Plasma chromatography.

## ABSTRACT

A solid phase microextraction method coupled with ion mobility spectrometry (IMS) was employed as a simple and rapid approach for the determination of the hexaflumuron insecticide. In this method, nickel ferrite magnetic nanoparticles were used as adsorbent and dichloromethane was used as desorption solvent. In this method, after the end of the extraction steps and centrifugation, the desorption solvent containing the analyte was injected into the IMS instrument for analysis. The effects of various parameters including pH, type and volume of buffer, type and volume of desorption solvent, amount of adsorbent, and extraction time on this process were investigated. Under optimized conditions, the calibration curve is linear in the range of 1-150 ng mL<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup>=0.9998), and detection limit of the method was obtained 0.3 ng mL<sup>-1</sup>. The relative standard deviation (RSD) values (n=10) for concentrations of 10 and 100 ng mL<sup>-1</sup> were found to be 1.4% and 3.4%, respectively. This method was applied as a suitable approach for the measurement of hexaflumuron in water, soil, tomato, and pistachio samples.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.33473.2255>

© 2024 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

\* Corresponding author: Assistant Professor of Analytical Chemistry. E-mail address: [aibaghi@du.ac.ir](mailto:aibaghi@du.ac.ir)

**How to cite this article:** Rostami, S. T., & Aibaghi, B. (2024). Application of nickle ferrite based dispersive solid phase microextraction for preconcentration and determination of hexaflumuron by ion mobility spectrometry in environmental and food samples. *Applied Chemistry Today*, 19(72), 169-188. (in Persian)

# کاربرد میکرو استخراج فاز جامد پخشی بر پایه نانو ذرات مغناطیسی نیکل فریت برای پیش تغلیظ و اندازه گیری هگزافلومورون توسط طیف سنجی تحرک یونی در نمونه های محیطی و غذایی

سیده طاهره رستمی، بهزاد آیباقی\*  
دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

چکیده	اطلاعات مقاله
<p>یک روش میکرو استخراج فاز جامد پخشی همراه با طیف سنجی تحرک یونی (IMS) به عنوان روشی ساده و سریع برای تعیین حشره کش هگزافلومورون مورد استفاده قرار گرفت. در این روش، از نانوذرات مغناطیسی نیکل فریت به عنوان جاذب و از دی کلرواتان به عنوان حلال شوینده استفاده گردید. در این روش پس از پایان مراحل استخراج و سانتریفیوژ، حلال شوینده حاوی آنالیت جهت آنالیز به دستگاه IMS تزریق گردید. تاثیر پارامترهای مختلف از جمله pH، نوع و حجم بافر، نوع و حجم حلال شوینده، مقدار جاذب و زمان استخراج بر روی کارایی روش بررسی شده است. تحت شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون در محدوده <math>1-150 \text{ ng mL}^{-1}</math> (<math>R^2 = 0.9998</math>) خطی می باشد و حد تشخیص روش <math>0.3 \text{ ng mL}^{-1}</math> بدست آمد. مقدار انحراف استاندارد نسبی (<math>n=10</math>) برای غلظت های <math>10</math> و <math>100</math> به ترتیب <math>3.4\%</math> و <math>1.4\%</math> بدست آمد. این روش به عنوان روشی مناسب برای اندازه گیری هگزافلومورون در نمونه های آب، خاک، گوجه فرنگی و پسته مورد استفاده قرار گرفت.</p>	<p>دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۱۲/۱۸ بازنگری مقاله: ۱۴۰۳/۰۲/۳۱ پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۰۴/۰۲</p> <p><b>کلمات کلیدی:</b> آماده سازی نمونه، آفت کش، تجزیه مقادیر ناچیز، نانومواد مغناطیسی، کروماتوگرافی پلاسما.</p>

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.33473.2255>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

## ۱- مقدمه

امروزه با افزایش جمعیت زمین، تأمین غذا و حفظ سلامت محصولات غذایی و کشاورزی از آفات و بیماری ها یکی از مسائل با اهمیت و ضروری در زندگی بشر است. آفت ها برای فرآیندهای تولید تا مصرف مواد غذایی و همچنین محصولات کشاورزی ایجاد مزاحمت کرده و به آنها خسارت وارد می کنند. کنترل و مقابله موثر با آفات و بیماری های گیاهی کمک زیادی به افزایش عملکرد صنعت کشاورزی می نماید. آفت کش های به کار رفته در کشاورزی عمدتاً ترکیبات نسبتاً پایدار بوده و نه تنها بر روی سطح محصولات باقی می ماند، بلکه به درون بافت میوه ها، سبزیجات و حتی دانه های غلات نیز نفوذ می کنند. استفاده زیاد از آفت کش ها نیز می تواند تأثیرات منفی در سلامت انسان و محیط زیست داشته باشد [1, 2]. هگزافلومورون (HFM) یک حشره کش سیستمیک، نفوذی و گوارشی از گروه بنزوئیل اوره است که بر روی تمام مراحل زیستی گونه های مختلف حشرات

اثر دارد. این حشره کش عملکرد نسبتاً خوبی روی آفت پسیل پسته از خود نشان داده و نکته مهم در کاربرد این سم دوام نسبتاً خوب آن در شرایط اقلیمی ایران می‌باشد.

تعیین باقیمانده‌ی سموم در نمونه‌های غذایی و محیطی نقش مهمی در ارزیابی خطرات ممکن برای محیط زیست و سلامت انسان دارد [3-6]. در سالهای اخیر، توجه محققین بیشتر بر روی روش‌های آماده‌سازی نمونه برای اندازه‌گیری آفت‌کش‌ها معطوف بوده است. در بیش‌تر موارد به دلیل غلظت کم آفت‌کش‌ها در نمونه‌های واقعی دستگاه‌های متداول موجود قابلیت اندازه‌گیری آنها را در بافت‌های پیچیده‌ی حقیقی را ندارند. در نتیجه آماده‌سازی نمونه برای تغلیظ و جدا کردن آنالیت‌های هدف از بافت نمونه و تبدیل آن به حالتی سازگار برای آنالیز با دستگاه‌های تجزیه‌ای کاملاً ضروری می‌باشد.

تاکنون روش‌های آماده‌سازی نمونه مختلفی برای اندازه‌گیری باقیمانده‌ی سموم در ماتریس‌های مختلف توسعه یافته است، از جمله استخراج مایع-مایع پخشی<sup>a</sup> (DLLME) [7]، استخراج جذبی با فاز بافتی<sup>b</sup> (FPSE) [8]، میکرو استخراج فاز جامد با استفاده از فیبر توخالی<sup>c</sup> (HF-SPME) [9]، استخراج جذبی بر پایه میله همزن مغناطیسی<sup>d</sup> (SBSE) [10]، استخراج پخشی فاز جامد ماتریکس<sup>e</sup> (MSPD) [11]، میکرو استخراج تک قطره<sup>f</sup> (SDME) [12]، میکرو استخراج فاز جامد [13] (SPME) و میکرو استخراج فاز جامد پخشی<sup>g</sup> (DSPME) [14]. از این میان در سالهای اخیر روش میکرو استخراج فاز جامد پخشی بسیار مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است. در این روش مقدار کمی از یک فاز جامد مناسب در چند میلی‌لیتر محلول نمونه پخش گردیده و به سرعت آنالیت هدف را جذب می‌نماید و در ادامه آنالیت جذب شده به وسیله چند میکرو لیتر از یک حلال مناسب واجذب و اندازه‌گیری می‌شود. انتخاب یک جاذب مناسب در عملکرد موفق روش DSPME نقش مهمی دارد. جاذب باید استحکام شیمیایی، مکانیکی و حرارتی خوب، ظرفیت جذب بالا، سینتیک سریع در جذب و واجذب مجدد، قابلیت بازیابی مناسب، سازگاری با محیط زیست، انعطاف‌پذیری بالا و قیمت معقول داشته باشد [15]. جاذب‌هایی در ابعاد نانو با توجه به خواص بی‌نظیر سطحی، فیزیکی و شیمیایی دارای ظرفیت استخراج بالاتری هستند که منجر به استخراج موثر با مقدار کم جاذب در زمان کوتاه می‌شوند. استفاده از جاذب‌های نانومتری منجر به افزایش چند برابری کارایی استخراج و افزایش حساسیت در تجزیه نمونه‌هایی با مقادیر ناچیز می‌گردد.

<sup>a</sup> Dispersive liquid-liquid microextraction

<sup>b</sup> Fabric phase sorptive extraction

<sup>c</sup> Hollow-fiber solid-phase microextraction

<sup>d</sup> Stir bar sorptive extraction

<sup>e</sup> Matrix solid phase dispersion

<sup>f</sup> Single-drop microextraction

<sup>g</sup> Solid-phase microextraction

<sup>h</sup> Dispersive solid phase microextraction

نانوذرات فلزی، شامل طیف گسترده‌ای از نانوذرات معدنی مختلف دارای خواص منحصر به فردی، مانند سطح تماس ویژه بزرگ، ظرفیت جذب بالا و اصلاح‌پذیری در دمای پایین هستند. برخی از نانوذرات فلزی مورد استفاده به عنوان فاز جامد شامل  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{MnO}$  اصلاح شده با پوشش‌های عاملی می‌باشند. در میان آن‌ها نانوذرات مغناطیسی (MNPs) به دلیل دارا بودن نسبت سطح به حجم بالا، اصلاح سطح آسان و قدرت مغناطیسی، در سال‌های اخیر به عنوان جاذب در روش DSPME بس‌بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. نیکل فریت ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) از جمله فریت‌های مغناطیسی با فرمول عمومی  $\text{MFe}_2\text{O}_3$  (M می‌تواند Zn، Fe، Co، Ni باشد) است و ساختار اسپینلی دارد [16-20]. به طور کلی استخراج آنالیت‌ها توسط نانومواد مغناطیسی برپایه‌ی تعاملات آب‌گریزی، جاذبه الکترواستاتیک و تشکیل پیوند کووالانسی می‌باشد. نانوذرات مغناطیسی را میتوان به راحتی توسط یک میدان مغناطیسی خارجی، بدون نیاز به سانتریفیوژ و فیلتراسیون اضافی از محلول نمونه جدا کرد [21-26].

در این تحقیق، یک روش میکرو استخراج فازجامد پخشی بر پایه نانوذرات مغناطیسی نیکل فریت ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) به عنوان جاذب برای جداسازی و پیش تغلیظ هگزافلومورون (HFM) در نمونه‌های غذایی و محیطی توسعه داده شد. همچنین، دستگاه اسپکترومتر تحرک یونی (IMS) به دلیل حساسیت بالا، پاسخ سریع، ارزانی و سادگی [4] برای اندازه‌گیری حشره‌کش مذکور استفاده شد. براساس اطلاعات ما روش پیشنهادی اولین مطالعه‌ای است که از نانوذرات نیکل فریت به عنوان جاذب برای اندازه‌گیری سموم با طیف‌سنجی تحرک یونی گزارش می‌گردد. استفاده از نانوذرات نیکل فریت مزایایی مانند مساحت سطح بالا و خواص مغناطیسی برای جدا سازی آسان را ارائه می‌دهد. علاوه بر این، استفاده از IMS تجزیه سریع و حساسی را فراهم می‌کند و تشخیص هگزافلومورون را در غلظت‌های پایین با گزینش پذیری بالا امکان پذیر می‌کند. اهمیت این روش در سادگی، کارایی و حساسیت آن نهفته است که قبلاً برای آنالیز هگزافلومورون در چنین ماتریس‌های نمونه متنوعی گزارش نشده است.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و روشها

به جز سم هگزافلومورون که از شرکت سیگما آلدریج<sup>۱</sup> تهیه شده، کلیه مواد مورد استفاده در این تحقیق ساخت شرکت مرک و دارای خلوص تجزیه‌ای بوده و بدون هرگونه خالص سازی اضافی مورد استفاده قرار گرفتند. جهت تهیه کلیه‌ی محلول‌ها از آب دو بار تقطیر استفاده گردیده است. گوجه فرنگی از سوپرمارکت محلی و نمونه خاک و پسته از یک باغ پسته در حومه شهر دامغان تهیه شدند. نمونه آب از سد شاهچراغی دامغان جمع‌آوری گردید.

<sup>1</sup> Aldrich

برای تهیه محلول استاندارد  $100 \mu\text{g mL}^{-1}$  هگزافلومورون، مقدار 0/010 گرم هگزافلومورون در مقدار کمی متانول حل گردید و در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری توسط متانول به حجم رسانده شد. محلولهای روزانه، از رقیق کردن این محلول بوسیله آب مقطر تهیه گردیدند. برای تهیه بافر سیترات  $\text{pH}=4$  جهت تنظیم  $\text{pH}$  محلول نمونه از محلولهای ۰/۱ مولار تری سدیم سیترات و هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار در آب مقطر استفاده شد. جهت تهیه بافر به ۱۲/۵ میلی لیتر از محلول تری سدیم سیترات آن قدر محلول هیدروکلریک اسید اضافه شد تا  $\text{pH}$  به ۴/۰ برسد. سپس در بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری توسط آب مقطر به حجم رسانده شد.

## ۲-۲- دستگاهها و ابزار

دستگاه طیف سنج تحرک یونی IMS-300 (TOF Tech.Pars) برای اندازه گیری هگزافلومورون مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه مجهز به منبع یونش کرونا با ولتاژ ۲۵۰۰ ولت، لوله رانش (سل) به طول ۱۶ cm با ولتاژ ۸۰۰۰ V و دمای  $200^\circ\text{C}$ ، سیستم تزریق با دمای  $260^\circ\text{C}$ ، شاتر گرید از نوع Bradbury-Nielsen با پالسهای ۱۰۰ میکرو ثانیه ای هوای خشک با سرعت ۸۰۰ میلی لیتر بر دقیقه به عنوان گاز رانش و با سرعت ۲۵۰ میلی لیتر بر دقیقه به عنوان گاز حامل می باشد. مقادیر  $\text{pH}$  استفاده از  $\text{pH}$  متر ۷۸۰ Metrohm اندازه گیری شد. برای توزین از ترازوی Sartorius AG Germany با دقت 0/0001 استفاده گردید. پراکندگی دو فاز جامد و مایع توسط دستگاه ورتکس IKA GENIUS انجام شد.

## ۲-۳- تهیه نانو ذرات نیکل فریت

برای تهیه نانو ذرات نیکل فریت، ۲۵ میلی لیتر محلول ۰/۲ مولار سولفات نیکل را به ۲۵ میلی لیتر محلول ۰/۴ مولار کلرید آهن (III) اضافه کرده و به وسیله همزن مکانیکی هم زده شد. و سپس در حالیکه محلول فوق در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به طور پیوسته هم زده می شود محلول هیدروکسید سدیم ۳/۰ مولار به صورت قطره قطره تا رسیدن به  $\text{pH}=13$  به آن افزوده می شود. بعد از ۴۰ دقیقه محلول را سانتریفیوژ و رسوب حاصل را با آب دوبار تقطیر و اتانول شستشو داده تا آلودگی ها حذف گردند. در ادامه رسوب حاصل پس از خشک شدن در شرایط محیط به مدت ۶ ساعت تحت دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد درون کوره قرار داده شد [۲۷].

## ۲-۴- روش کار

به یک بالن ۱۰ میلی لیتری حجم مشخصی از محلول استاندارد هگزافلومورون جهت رسیدن به غلظت مورد نظر (در محدوده رنج خطی  $1-150 \text{ ng mL}^{-1}$ ) و ۱/۵ میلی لیتر بافر سیترات  $\text{pH}=4$  افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. محلول فوق را به یک لوله آزمایش ۲۵ میلی لیتری منتقل و مقدار ۰/۱۵ گرم از جاذب نیکل فریت به آن اضافه و به مدت ۳ دقیقه توسط دستگاه ورتکس تکان داده شد تا آنالیت هدف جذب شود. سپس جاذب را بوسیله یک آهنربای قوی در ته لوله جمع و محلول

بالایی دور ریخته می شود، جهت تکمیل فرایند استخراج به جاذب ته نشین شده ۱۰۰ میکرولیتر حلال دی کلرواتان اضافه کرده و به مدت ۴ دقیقه توسط دستگاه ورتکس تکان داده می شود تا جاذب آنالیت از سطح جاذب صورت گیرد. جاذب را مجدداً توسط آهنربا ته نشین کرده و یک میکرولیتر از فاز استخراجی حاوی هگزافلومورون توسط میکروسرنگ به دستگاه IMS تزریق می گردد.

## ۲-۵- آماده سازی نمونه های حقیقی

هر یک از نمونه های حقیقی مورد استفاده به روش شرح داده شده در زیر تهیه شده و محلول های حاصل تا زمان آزمایش در دمای ۴ درجه سانتیگراد نگهداری گردید.

### الف) نمونه آب

نمونه آب از سد شهید شاهچراغی دامغان تهیه گردید و به منظور حذف ذرات معلق احتمالی، نمونه آب پس از جمع آوری، توسط کاغذ صافی صاف شد.

### ب) نمونه خاک

بخشی از خاک یک باغ پسته واقع در حومه دامغان به وسیله محلولی از هگزافلومورون با غلظت  $3 \mu\text{g mL}^{-1}$  سم پاشی شد. پس از ۲۴ ساعت نمونه خاک از باغ جمع آوری و پس از الک کردن ۲ گرم از این خاک به ارلن ۵۰ میلی لیتری منتقل و ۱۰ میلی لیتر متانول به آن اضافه شد و به منظور استخراج آنالیت مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت تحت امواج قرار گرفت. سپس این مخلوط سانتریفیوژ و محلول حاصل توسط آب دو بار تقطیر به حجم ۵۰ میلی لیتر رسانده شد [۲۸].

### ج) گوجه فرنگی

سه عدد گوجه فرنگی کوچک بوسیله محلول هگزافلومورون با غلظت  $15 \mu\text{g mL}^{-1}$  سم پاشی شد و پس از ۲۴ ساعت، گوجه ها بدون پوست کندن به وسیله رنده خرد و له گردیدند. ۵ گرم از گوجه له شده به بشر ۱۰۰ میلی لیتری منتقل شده و ۱۰ میلی لیتر متانول به آن اضافه شد، برای استخراج آنالیت از بافت نمونه، مخلوط حاصل به مدت ۲۰ دقیقه در حمام فراصوت تحت امواج قرار گرفت. سپس این مخلوط صاف شده و محلول زیر صافی توسط آب دو بار تقطیر به حجم ۵۰ میلی لیتر رسید [۲۹].

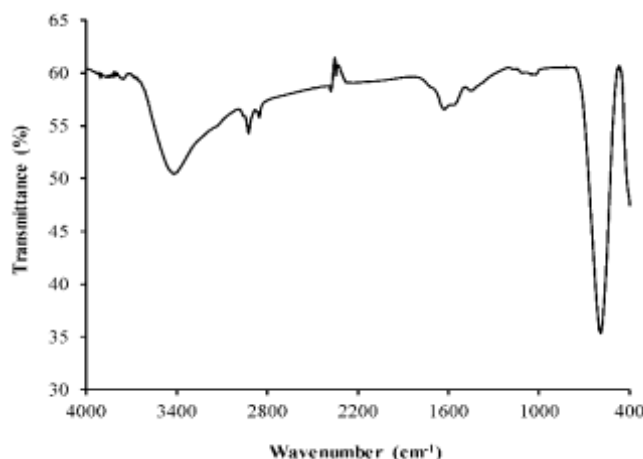
### د) نمونه پسته

نمونه پسته تازه از فروشگاه های محلی دامغان تهیه شد. جهت آماده سازی نمونه پسته تهیه شده، ابتدا ۱۰ عدد پسته تر را کاملاً ساییده و له کرده، سپس مقدار ۵/۰ گرم از پسته به همراه ۱۰ میلی لیتر متانول به مدت ۳۰ دقیقه داخل حمام فراصوت قرار گرفت. سپس این مخلوط سانتریفیوژ و محلول حاصل توسط آب دو بار تقطیر به حجم ۵۰ میلی لیتر رسید [۳۰].

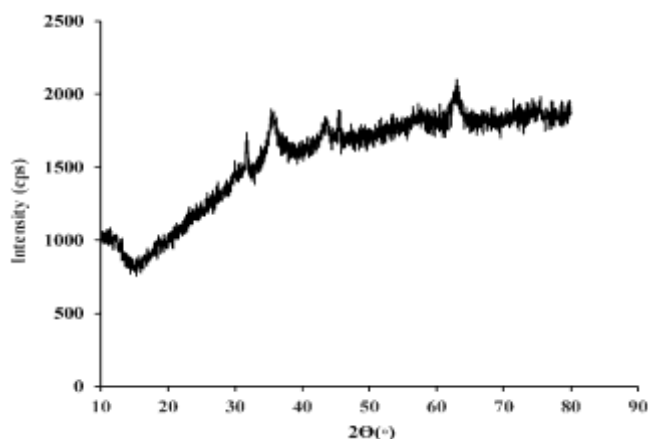
## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- مشخصه یابی نانو ذرات نیکل فریت

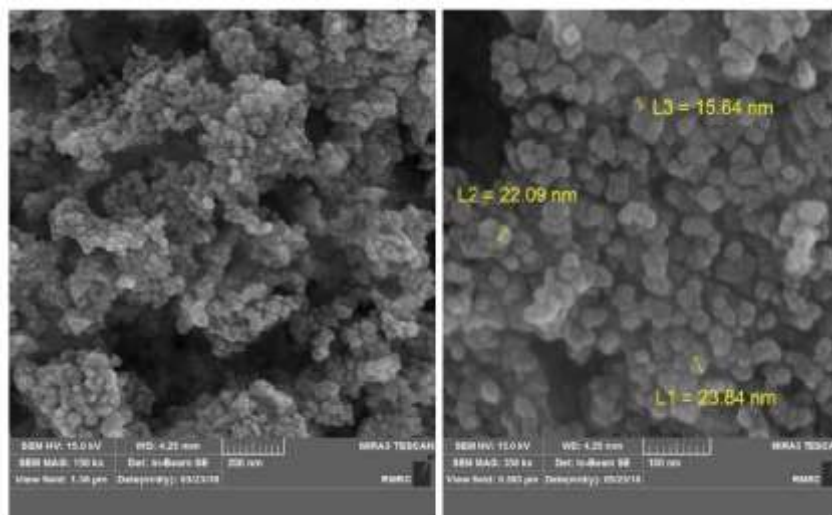
جهت اطمینان از تشکیل شدن نانو ذرات نیکل فریت از پودر حاصل طیف IR گرفته شد و با گزارشات قبلی مقایسه گردید. طیف IR نانو ذرات نیکل فریت در شکل ۱ نشان داده شده است. پیکهای مشاهده شده در ناحیه  $3500-3400 \text{ cm}^{-1}$  و  $600-500 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی O-H و ارتعاش (M=Ni, Fe) M-O می باشد که با طیفهای ارائه شده برای این نانو ذره به خوبی مطابقت دارد [۲۷] همچنین طیف پراش پرتو ایکس (XRD) نانو ذرات نیکل فریت گرفته شد که در شکل ۲ نشان داده شده است. در الگوی پراش پرتو ایکس گرفته شده دو پیک مشخصه در زاویه  $2\theta$  برابر  $31.7^\circ$ ،  $35.6^\circ$  و  $43.5^\circ$  و  $63.4^\circ$  درجه به وضوح مشاهده می شود که مربوط به نیکل فریت با ساختار مکعبی اسپینل معکوس می باشد و با مقادیر گزارش شده قبلی مطابقت دارد [۲۷] برای بررسی و تعیین مورفولوژی نانو ذرات نیکل فریت سنتز شده از تصاویر SEM استفاده شد که در شکل ۳ نشان داده شده است. تصاویر بدست آمده ساختار بلوری ذرات نیکل فریت را نشان می دهند.



شکل ۱: طیف IR مربوط به نانو ذرات نیکل فریت



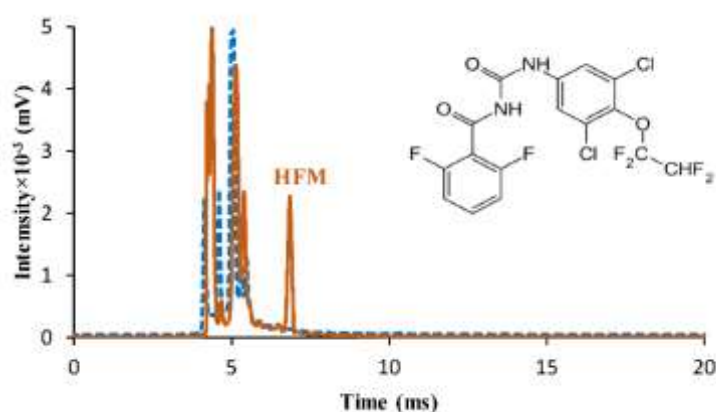
شکل ۲: طیف XRD مربوط به نانو ذرات نیکل فریت



شکل ۳ تصاویر SEM نانو ذرات نیکل فریت با دو بزرگنمایی مختلف

### ۳-۲- بهینه سازی پارامترهای مؤثر

جهت رسیدن به بهترین حد تشخیص و حساسیت، تمام پارامترهای مؤثر بر روش میکرواستخراج فاز جامد پخشی از جمله، نوع و حجم حلال واجذب‌کننده، pH فاز دهنده، نوع بافر، حجم بافر، زمان جذب، زمان واجذب، مقدار جاذب و تاثیر یون‌های مزاحم مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور پس از فرایند جذب و واجذب در نهایت محلول حاصل به دستگاه طیف سنجی تحرک یونی تزریق و مساحت تجمعی پیک حاصل به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. همچنین انحراف استاندارد حاصل از سه اندازه‌گیری به صورت خطای میله‌ای بر روی نمودارهای بهینه‌سازی نمایش داده شده است. پیک‌های مربوط به محلول‌های شاهد و نمونه با غلظت  $50 \text{ ng mL}^{-1}$  پس از پیش‌تغلیظ در شکل ۴ نشان داده شده است که پیک هگزافلومورون در  $6/8$  میلی‌ثانیه مشاهده می‌گردد.

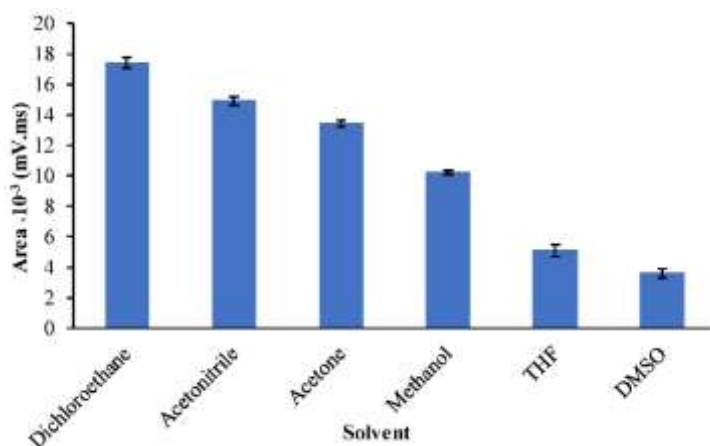


شکل ۴: طیف اسپکترومتری تحرک یونی محلول شاهد و نمونه پس از پیش‌تغلیظ و ساختار ملکولی هگزافلومورون.



## ۳-۲-۱- انتخاب حلال واجذب

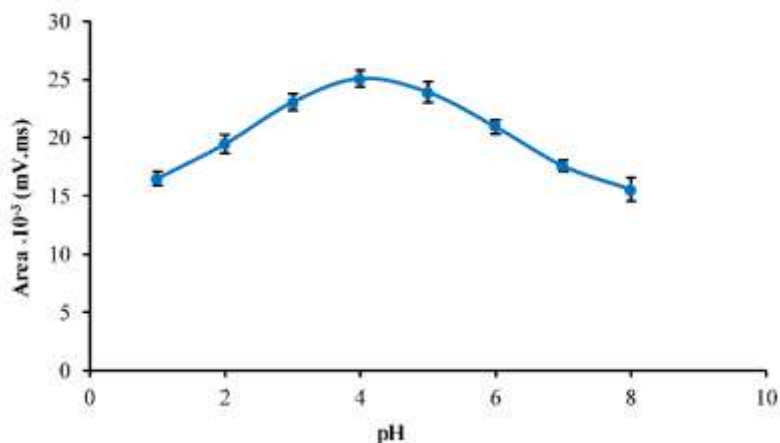
یک گام مهم در روش میکرو استخراج فاز جامد پخشی انتخاب حلال مناسب می باشد. حلال مورد استفاده در این روش باید بتواند با کمترین حجم ممکن ترکیب مورد نظر را به خوبی واجذب کند. بدین جهت برای پیدا کردن بهترین حلال آلی، استونیتریل، متانول، استون، تتراهیدروفوران، دی کلرواتان، دی میتیل سولفو کسید بررسی شدند که از میان آنها دی کلرواتان بیشترین کارایی را در واجذب آنالیت نشان داد، این اثر می تواند به دلیل قطبیت پایین تر دی کلرواتان نسبت به سایر حلالهای بررسی شده باشد. در نهایت با توجه به نتایج بدست آمده (شکل ۵) دی کلرواتان به عنوان حلال واجذب بهینه انتخاب گردید.



شکل ۵: تأثیر نوع حلال آلی بر استخراج هگزا فلومورون.

## ۳-۲-۲- بهینه سازی pH و نوع بافر

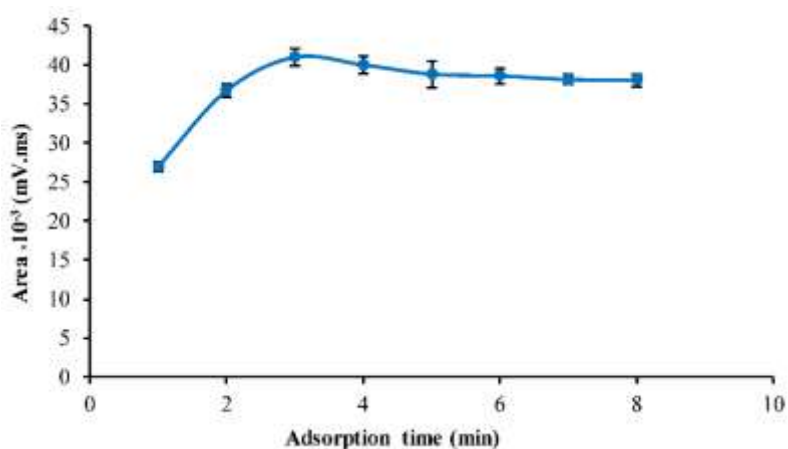
pH محلول نمونه یکی از پارامترهای مؤثر در فرآیند استخراج می باشد لذا باید بهترین pH برای جدا سازی مورد استفاده قرار گیرد. به منظور بررسی تأثیر pH بر کارایی روش ارایه شده، pH محلول های  $50 \text{ ng mL}^{-1}$  از هگزا فلومورون را بین ۸/۰-۱/۰ تغییر داده و استخراج انجام شد. تنظیم pH محلول ها به وسیله افزایش اسید کلریدریک و سدیم هیدروکسید صورت گرفت. نتایج به دست آمده در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به نتایج حاصل، در pH های کمتر از ۴/۰ با افزایش غلظت  $\text{H}^+$  پروتون با اوربیتال های فلزی خالی جاذب جهت برهم کنش با زوج الکترون های آزاد هگزا فلومورون رقابت کرده و در نتیجه میزان جذب کاهش می یابد. در pH های بالاتر از ۴/۰ نیز با افزایش غلظت  $\text{OH}^-$ ، یون هیدروکسید با هگزا فلومورون در اشغال اوربیتال های فلزی خالی جاذب رقابت می نماید و موجب کاهش جذب آنالیت می گردد. در نتیجه  $\text{pH}=4/0$  به عنوان pH بهینه انتخاب گردید. در آزمایشی دیگر تأثیر بافرهای مختلف بر کارایی روش مورد بررسی قرار گرفت، برای این منظور بافرهای سیترات و استات ( $\text{pH}=4$ ) مورد استفاده قرار گرفتند که با توجه به داده های به دست آمده بافر سیترات به عنوان بافر مناسب انتخاب گردید.



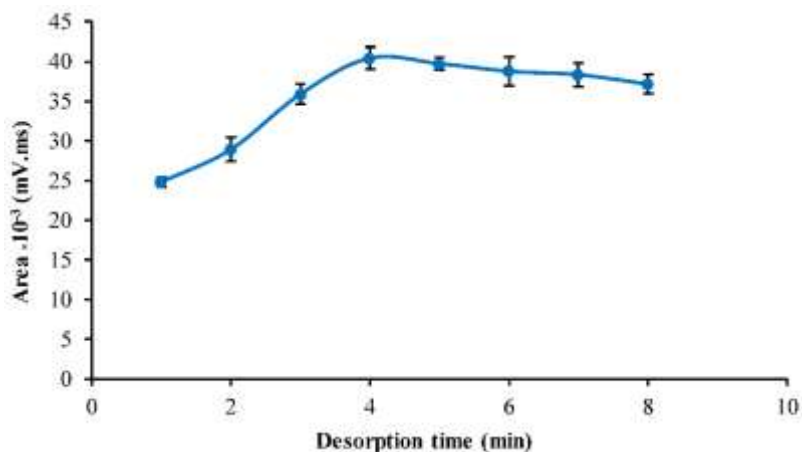
شکل ۶: تاثیر pH محلول آنالیت بر استخراج هگزاfluورون.

### ۳-۲-۳- بهینه سازی زمان جذب و واجذب

مدت زمانی که لازم است تا جاذب در محلول پراکنده شود و آنالیت را جذب کند، زمان جذب محسوب می‌شود. جهت بهینه‌سازی این پارامتر در شرایط یکسان، زمان‌های متفاوتی آزمایش شدند که نتایج در شکل ۷ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان میزان بازده استخراج افزایش یافته تا اینکه بعد از گذشت ۳ دقیقه بازده استخراج تقریباً ثابت می‌ماند بر این اساس زمان جذب ۳ دقیقه به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. در آزمایشی دیگر مدت زمانی که لازم است تا آنالیت توسط حلال واجذب از سطح جاذب جدا شود (زمان واجذب) بهینه گردید. جهت بهینه کردن این پارامتر در شرایط یکسان زمان‌های متفاوتی مورد آزمایش قرار گرفتند که نتایج آن در شکل ۸ آورده شده است. با توجه به داده‌های به دست آمده زمان واجذب ۴ دقیقه به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. زمان جذب و واجذب نسبتاً کوتاه روش به دلیل استفاده از نانو ذرات نیکل فریت می‌باشد. این نانو ذرات به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و نیز به دلیل پراکنده شدن جاذب در تمام محلول آنالیت را به سرعت جذب و واجذب می‌نماید.



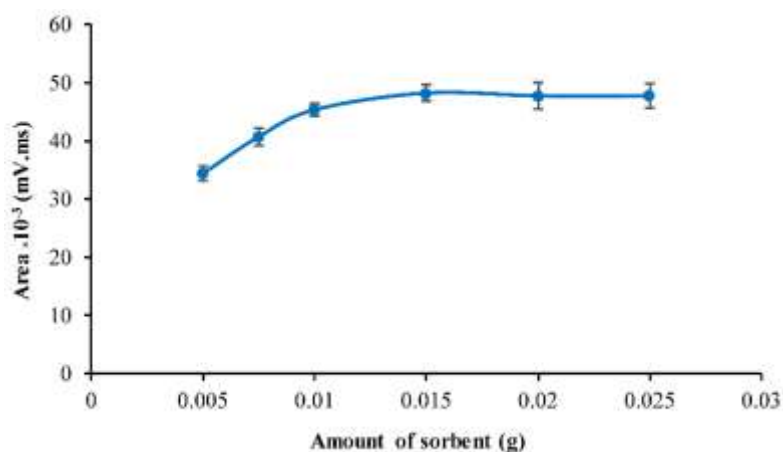
شکل ۷: تاثیر زمان جذب بر استخراج هگزاfluورون.



شکل ۸: تاثیر زمان واجذب بر استخراج هگزافلومورون.

### ۳-۲-۴- بهینه‌سازی مقدار جاذب

مقدار گرم جاذب از فاکتورهای مؤثر بر روی بازده استخراج می‌باشد. در صورتی که مقدار فاز ساکن کم باشد، آنالیت به خوبی روی فاز ساکن جذب نمی‌شود. از طرف دیگر، وجود مقدار اضافی از فاز ساکن ممکن است از جدا شدن آنالیت نگه داشته شده به وسیله حجم کمی از حلال شوینده جلوگیری کند. بدین جهت مقادیر متفاوتی از جاذب به محلول نمونه اضافه شد و مساحت سطح زیر پیک هگزافلومورون برای محلول‌های حاصل توسط دستگاه IMS اندازه‌گیری و نتایج ثبت گردید. نتایج حاصل در شکل ۹ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش بیش از ۱۵ mg جاذب سطح زیر پیک تقریباً ثابت باقی می‌ماند، در نتیجه ۱۵ mg به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید.

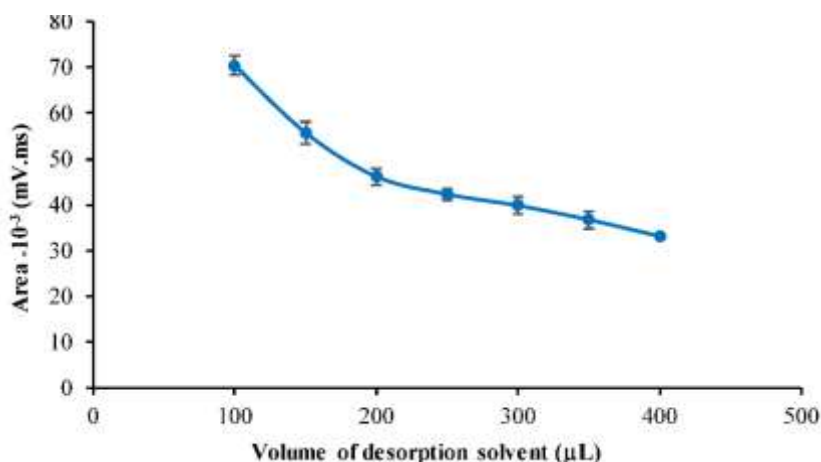


شکل ۹: تاثیر مقدار جاذب بر استخراج هگزافلومورون.

### ۳-۲-۵- بهینه‌سازی حجم حلال واجذب کننده

یکی دیگر از فاکتورهایی که روی نتایج تأثیر می‌گذارد حجم حلال آلی واجذب کننده است. به منظور بررسی این فاکتور، حجم های متفاوتی از حلال دی کلرواتان برای واجذب استفاده گردید. نتایج حاصل در شکل ۱۰ گزارش شده است. با توجه به نتایج

همان گونه که انتظار می رود با افزایش حجم حلال واجذب کننده، مساحت زیر پیک کاهش می یابد. که می توان این مسأله را با رقیق شدن گونه استخراجی در حجم جمع آوری شده بیشتر نسبت داد. بنابراین بر اساس نتایج حاصل، حجم ۱۰۰ میکرولیتر به عنوان حجم بهینه انتخاب گردید. حجم های کمتر از ۱۰۰ میکرولیتر به دلیل آن که جداسازی حلال آلی از نانو ذرات به درستی امکان پذیر نمی باشد بررسی نگردید.



شکل ۱۰: اثر حجم حلال واجذب کننده بر استخراج هگزافلومورون

### ۳-۲-۶- بررسی مزاحمت گونه های مختلف

یکی از مهم ترین مراحل در ارائه یک روش تجزیه ای، بررسی اثر مزاحمت احتمالی گونه های مختلف در اندازه گیری آنالیت مورد نظر به منظور به کارگیری آن روش در تجزیه نمونه های حقیقی می باشد. با بررسی مزاحمت ها می توان به میزان گزینش پذیری یک روش پی برد. بدین منظور مزاحمت احتمالی تعدادی از گونه های شیمیایی مختلف مورد بررسی قرار گرفت، برای این منظور اثر مزاحمت بر استخراج آنالیت با غلظت  $50 \text{ ng mL}^{-1}$  بررسی شد. در صورتی که گونه مورد نظر بیش از ۵٪ خطا در اندازه گیری غلظت آنالیت ایجاد نماید به عنوان مزاحم تلقی می گردد. نتایج حاصل از بررسی مزاحمت ها در جدول ۱ آورده شده است. همانگونه که در جدول مشاهده می گردد هیچ یک از گونه های بررسی شده مزاحمت جدی برای اندازه گیری هگزافلومورون ایجاد نمی نمایند و روش پیشنهادی گزینش پذیری نسبتا بالایی دارد.

جدول ۱: اثر مزاحمت گونه های مختلف

گونه های بررسی شده	[گونه بررسی شده]
	[نمونه]
$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{S}^{2-}$ , EDTA, $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , Hexatiazox, $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{F}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{I}^-$	<sup>a</sup> ۱۰۰۰
$\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , Glyphosyfe, Haloxyfop, Diuron	۷۵۰
$\text{Ag}^+$	۵۰۰

<sup>a</sup> بیشترین نسبت بررسی شده

## ۳-۳- ارقام شایستگی روش

پارامترهای تجزیه‌ای روش از قبیل محدوده خطی، حد تشخیص (LOD)، درصد انحراف استاندارد نسبی (RSD%) و ضریب همبستگی نمودار کالیبراسیون (r) جهت نشان دادن میزان اعتبار روش محاسبه گردید. در شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون روش در رنج غلظتی  $1-150 \text{ ng mL}^{-1}$  خطی می‌باشد. معادله خط منحنی کالیبراسیون  $C + 1125/5$   $A = 503/2$  بوده و ضریب خطی آن  $0/9998$  می‌باشد که در معادله خط  $C$  غلظت هگزافلومورون بر حسب  $\text{ng mL}^{-1}$  و  $A$  مساحت تجمعی زیر پیک طیف سنجی تحرک یونی بر حسب  $\text{mV.ms}$  می‌باشد. حد تشخیص ( $n=8$ ) روش  $\text{ng mL}^{-1}$   $0/30$  به دست آمد که نشان دهنده حساسیت بالای روش در اندازه‌گیری HFM می‌باشد. تکرار پذیری روش نیز با محاسبه درصد انحراف استاندارد نسبی ( $n=8$ ) بررسی شد که برای دو غلظت  $10$  و  $100 \text{ ng mL}^{-1}$  به ترتیب  $3/4\%$  و  $1/4\%$  بدست آمد. با توجه به نتایج حاصل و حد تشخیص پایین بدست آمده روش پیشنهادی روشی حساس برای اندازه‌گیری هگزافلومورون می‌باشد. همچنین مقادیر انحراف استاندارد نسبتاً کوچک بدست آمده نشان دهنده دقت و تکرار پذیری مناسب روش می‌باشد.

## ۳-۴- فاکتور پیش تغلیظ

جهت محاسبه‌ی فاکتور پیش تغلیظ از روش نسبت شیب منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ شده به شیب منحنی کالیبراسیون بدون پیش تغلیظ استفاده گردید. بر اساس نتایج بدست آمده فاکتور پیش تغلیظ روش برای هگزافلومورون  $100$  بدست آمد.

## ۳-۵- آنالیز نمونه های حقیقی

جهت بررسی قابلیت‌های روش در تجزیه نمونه‌های حقیقی، هگزافلومورون در نمونه‌های مختلف آب، خاک کشاورزی، گوجه و پسته اندازه‌گیری شد.

## ۳-۵-۱- نمونه آب سد شهید شاهچراغی

برای آنالیز نمونه آب  $5$  میلی‌لیتر از نمونه آب آماده شده در بخش (۲-۵) و مقادیر مناسب از محلول استاندارد هگزافلومورون (جهت رسیدن به غلظت نهایی  $0$  و  $10$  و  $30$  و  $60 \text{ ng mL}^{-1}$ ) و  $1/5$  میلی‌لیتر بافر سیترات ( $\text{pH}=4$ ) به بالن حجمی  $10$  میلی‌لیتری منتقل و به وسیله آب مقطر به حجم رسانده شد و در شرایط بهینه طبق روش کار استخراج انجام گردید و به دستگاه طیف سنج تحرک یونی تزریق گردید. نتایج این اندازه‌گیری‌ها در جدول ۲ گزارش شده است.

## ۳-۵-۲- نمونه‌های خاک، گوجه و پسته

برای آنالیز نمونه‌های خاک، گوجه و پسته  $2$  میلی‌لیتر از محلول آماده سازی شده آنها در بخش (۲-۵) و حجم‌های مناسب از یک محلول استاندارد هگزافلومورون (جهت رسیدن به غلظت نهایی  $0$  و  $10$  و  $30$  و  $60 \text{ ng mL}^{-1}$ ) به همراه  $1/5$  میلی‌لیتر بافر

سیترات (pH=۴) توسط آب دوبار تقطیر به حجم ۱۰ میلی لیتر رسیده و در شرایط بهینه استخراج انجام شده و محلول حاصل به دستگاه طیف سنج تحرک یونی تزریق گردید. نتایج بدست آمده در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲: اندازه گیری هگزافلومورون در نمونه های حقیقی

نمونه حقیقی	غلظت هگزافلومورون بر حسب $\text{ng mL}^{-1}$		درصد بازیابی
	اضافه شده	یافت شده	
آب سد شاهچراغی	۰	N.D <sup>a</sup>	-
	۱۰	$9/9 \pm 1/3$	٪۹۹/۰
	۳۰	$30/5 \pm 1/6$	٪۱۰۱/۶
	۶۰	$58/5 \pm 2/3$	٪۹۷/۵
نمونه خاک	۰	$12/06 \pm 0/6$	-
	۱۰	$22/2 \pm 0/8$	٪۱۰۱/۴
	۳۰	$41/1 \pm 1/1$	٪۹۶/۸
	۶۰	$72/2 \pm 2/7$	٪۱۰۰/۲
گوجه فرنگی	۰	$11/3 \pm 1/0$	-
	۱۰	$21/7 \pm 1/9$	٪۱۰۴/۰
	۳۰	$40/6 \pm 2/2$	٪۹۷/۶
	۶۰	$71/7 \pm 2/7$	٪۱۰۰/۶
پسته	۰	N.D	-
	۱۰	$9/9 \pm 0/2$	٪۹۹/۰
	۳۰	$29/5 \pm 1/2$	٪۹۸/۳
	۶۰	$60/1 \pm 0/9$	٪۱۰۰/۱

<sup>a</sup> انحراف استاندارد  $\pm$  میانگین سه اندازه گیری

### ۳-۶- مقایسه روش پیشنهادی با روش های گزارش شده پیشین

کارایی تجزیه ای روش میکرو استخراج فاز جامد پخششی بر پایه نانو ذرات مغناطیسی نیکل فریت برای پیش تغلیظ و اندازه گیری هگزافلومورون با برخی از روشهای میکرواستخراج گزارش شده قبلی مقایسه شد و نتایج در جدول ۳ خلاصه شده است. همان طور که مشاهده می شود، روش پیشنهادی از نظر بسیاری از پارمترهای تجزیه ای از قبیل گستره خطی، حد تشخیص، انحراف استاندارد نسبی و درصد بازیابی قابل مقایسه با (یا حتی بهتر از) بسیاری از روش های قبلی می باشد.

جدول ۳: مقایسه ویژگی‌های تجزیه‌ای روش پیشنهادی با روشهای میکرواستخراج گزارش شده قبلی

منبع	بازیابی نسبی (%)	RSD (%)	رنج خطی (ng mL <sup>-1</sup> )	حد تشخیص (ng mL <sup>-1</sup> )	فاکتور پیش تغلیظ	وزن جاذب (mg)	دستگاه	روش استخراج
[31]	۱۰۷/۰	۱/۴۰-۴/۴۵	۲/۵ - ۵۰۰	۰/۵۵	۱۲۳	-	HPLC-UV	<sup>۱</sup> DLLME
[32]	۹۳/۰-۱۰۹/۸	≤۷/۶۸	۰/۵ - ۲۰۰	۰/۱۲	۸۵	۵۰۰	HPLC-UV	<sup>۲</sup> TFME
[33]	۷۶/۸ - ۹۴/۵	۲/۲۷	۵/۰ - ۵۰۰	۰/۱۲	۱۲۱	۲۵	HPLC-DAD	<sup>۳</sup> DSPME
[34]	۸۰/۵ - ۹۵/۴	۳/۰۹	۲ - ۵۰۰	۰/۶	-	-	HPLC-UV	DLLME
[35]	۱۰۳ - ۱۰۵	-	۱/۵ - ۱۰۰	۰/۰۶۵	-	-	HPLC-FL	SPME
[36]	۱۱۰	۱/۶ - ۲/۶	۱/۰ - ۵۰۰	۰/۱۵	۱۶۳	-	HPLC-DAD	DLLME
[37]	۸۱/۴ - ۸۲/۰	۳/۲	۲۰ - ۱۰۰۰۰	۰/۵	۴۰	۱۰	HPLC-UV	<sup>۴</sup> D-μ-SPE
روش پیشنهادی	۹۶/۴-۱۰۴/۰	۱/۴-۳/۴	۱/۰ - ۱۵۰	۰/۳	۱۰۰	۱۵	<sup>۵</sup> IMS	DSPME

<sup>۱</sup> Dispersive liquid-liquid microextraction<sup>۲</sup> Thin film microextraction<sup>۳</sup> Dispersive solid-phase microextraction<sup>۴</sup> Dispersive micro-solid-phase extraction<sup>۵</sup> Ion mobility spectrometry

#### ۴- نتیجه گیری

با توجه به نتایج به دست آمده، روش میکرواستخراج فاز جامد پخشی بر پایه نانو ذرات مغناطیسی نیکل فریت به همراه طیف سنجی تحرک یونی (IMS) یک روش مناسب برای اندازه‌گیری غلظت‌های ناچیز هگزافلومورون در نمونه‌های غذایی و محیطی می‌باشد. روش ارزیابی شده دارای دقت مطلوب ( $RSD < 3/4\%$ )، گزینش پذیری بالا و حد تشخیص مناسب ( $ng mL^{-1}$ )<sup>۱</sup> بوده و به دلیل استفاده از نانوذرات نیکل فریت به دلیل نسبت سطح به حجم زیاد دارای سرعت جذب بالا می‌باشد. همچنین استفاده از نانوذرات مغناطیسی امکان خودکار شدن را برای روش پیشنهادی فراهم می‌سازد. از سوی دیگر استفاده از روش IMS مزایایی همچون حساسیت بالا، هزینه پایین، سرعت بالای آنالیز و مزاحمت پایین را به همراه دارد. در مجموع روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز سم هگزافلومورون در نمونه‌های غذایی و محیطی روشی مناسب و کارآمد بوده و نتایج به دست آمده از آنالیز نمونه‌های آب، خاک، گوجه و پسته تایید کننده این مطلب است.

#### ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه دامغان از این تحقیق کمال تشکر و قدردانی را دارند.

#### ۶- فهرست منابع

[1] Sanborn, M., Kerr, K. J., Sanin, L. H., Cole, D. C., Bassil, K. L., & Vakil, C. (2007). Non-cancer health effects of pesticides: systematic review and implications for family doctors. Canadian family physician Medecin de famille canadien, 53(10), 1712-1720.

- [2] Konradsen, F., Pieris, R., Weerasinghe, M., Van Der Hoek, W., Eddleston, M., & Dawson, A. H. (2007). Community uptake of safe storage boxes to reduce self-poisoning from pesticides in rural Sri Lanka. *BMC Public Health*, 7(1), 13.
- [3] Canlı, A. G., Sürücü, B., Ulusoy, H. İ., Yılmaz, E., Kabir, A., & Locatelli, M. (2019). Analytical Methodology for Trace Determination of Propoxur and Fenitrothion Pesticide Residues by Decanoic Acid Modified Magnetic Nanoparticles. *Molecules*.
- [4] Ghoraba, Z., Aibaghi, B., & Soleymanpour, A. (2018). Ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction followed by ion mobility spectrometry for the simultaneous determination of bendiocarb and azinphos-ethyl in water, soil, food and beverage samples. *Ecotoxicology and Environmental Safety*.
- [5] Yousefzadeh, S., Asghari Koljahi, E., Amel, N., Golbabazadeh, T., & Saberi, H. (2016). Evaluation of dispersive liquid-liquid microextraction on the long thin tube for extraction and concentration of organochlorine compounds in the river water and measuring by gas chromatography. *Applied Chemistry Today*, 11(40), 133-144. (in Persian).
- [6] Sharifi, K., & Eshaghi, M. (2020). Synthesis of nanocomposite based on molecularly imprinted polymer electrode modified by gold nanoparticles and graphene oxide to prepare the diazinon-sensitive electrochemical sensor. *Applied Chemistry Today*, 1399(Special issue of the 4th Iran Applied Chemistry Conference, August 1998), 39-49. (in Persian).
- [7] Musarurwa, H., & Tavengwa, N. T. (2021). Deep eutectic solvent-based dispersive liquid-liquid micro-extraction of pesticides in food samples. *Food Chemistry*, 342, 127943.
- [8] Ulusoy, H. İ., Köseoğlu, K., Kabir, A., Ulusoy, S., & Locatelli, M. (2020). Fabric phase sorptive extraction followed by HPLC-PDA detection for the monitoring of pirimicarb and fenitrothion pesticide residues. *Microchimica Acta*, 187(6).
- [9] Mirzajani, R., Kardani, F., & Ramezani, Z. (2020). Fabrication of UMCM-1 based monolithic and hollow fiber – Metal-organic framework deep eutectic solvents/molecularly imprinted polymers and their use in solid phase microextraction of phthalate esters in yogurt, water and edible oil by GC-FID. *Food Chemistry*, 314(October 2019), 126179.
- [10] Nemati, M., Farajzadeh, M. A., Mohebbi, A., Khodadadeian, F., & Afshar Mogaddam, M. R. (2020). Development of a stir bar sorptive extraction method coupled to solidification of floating droplets dispersive liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvents for the extraction of acidic pesticides from tomato samples. *Journal of Separation Science*, 43(6), 1119–1127.
- [11] Kemmerich, M., Demarco, M., Bernardi, G., Prestes, O. D., Adaime, M. B., & Zanella, R. (2020). Balls-in-tube matrix solid phase dispersion (BiT-MSPD): An innovative and simplified technique for multiresidue determination of pesticides in fruit samples. *Journal of Chromatography A*, 1612(xxxx).



- [12] Medina, D. A. V., Rodríguez Cabal, L. F., Titato, G. M., Lanças, F. M., & Santos-Neto, Á. J. (2019). Automated online coupling of robot-assisted single drop microextraction and liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1595, 66–72.
- [13] Chao, Y., Pang, J., Bai, Y., Wu, P., Luo, J., He, J., ... Zhu, W. (2020). Graphene-like BN@SiO<sub>2</sub> nanocomposites as efficient sorbents for solid-phase extraction of Rhodamine B and Rhodamine 6G from food samples. *Food Chemistry*, 320, 126666.
- [14] Tanveer, Z. I., Huang, Q., Liu, L., Jiang, K., Nie, D., Pan, H., ... Wu, Y. (2020). Reduced graphene oxide-zinc oxide nanocomposite as dispersive solid-phase extraction sorbent for simultaneous enrichment and purification of multiple mycotoxins in *Coptidis rhizoma* (Huanglian) and analysis by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1630.
- [15] Ahmadi, M., Elmongy, H., Madrakian, T., & Abdel-Rehim, M. (2017). Nanomaterials as sorbents for sample preparation in bioanalysis: A review. *Analytica Chimica Acta*. Elsevier Ltd.
- [16] Gupta, N., Jain, P., Rana, R., & Shrivastava, S. (2017). Current Development in Synthesis and Characterization of Nickel Ferrite Nanoparticle. *Materials Today: Proceedings*, 4(2, Part A), 342–349.
- [17] Zare, M., Adibiyan, M., Ghasemi, E., & Ashouri, F. (2022). Adsorption of Congo red dye by magnetic nanoparticles of ferrite cobalt and ferrite zinc coated with polyaniline. *Applied Chemistry Today*, 17(64), 55-70. (in Persian).
- [18] Mahmoudi Doroh, E., Sanavi Khoshnood, R., Sanavi Khoshnoud, D., & Eshaghi, Z. (2023). Photocatalytic degradation of azorubine dye in aqueous solutions using Bismuth Ferrite nanopowders. *Applied Chemistry Today*, 18(68), 107-122. (in Persian).
- [16] Kalate Bojdi, M., Behbahani, M., & Ranjbari Koloyi, S. (2022). Application of a new electrochemical sensor based on carbon paste electrode with NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and cross-linked chitosan composite for trace detection of Atorvastatin. *Applied Chemistry Today*, 17(64), 169-188. (in Persian).
- [20] Abedi, P., & Mehrizadeh, H. (2020). Synthesis and modification of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocatalyst and study the photocatalytic removal Acid Blue 7 dye. *Applied Chemistry Today*, 1399(Special issue of the 4th Iran Applied Chemistry Conference, August 1998), 50-57. (in Persian).
- [21] Xu, S., Li, J., Song, X., Liu, J., Lu, H., & Chen, L. (2013). Photonic and magnetic dual responsive molecularly imprinted polymers: preparation, recognition characteristics and properties as a novel sorbent for caffeine in complicated samples. *Analytical Methods*, 5(1), 124–133.
- [22] Li, C., Chen, L., & Li, W. (2013). Magnetic titanium oxide nanoparticles for hemimicelle extraction and HPLC determination of organophosphorus pesticides in environmental water. *Microchimica Acta*, 180(11), 1109–1116.
- [23] Es'haghi, Z., & Esmaceli-Shahri, E. (2014). Sol-gel-derived magnetic SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite reinforced hollow fiber-solid phase microextraction for enrichment of non-steroidal anti-inflammatory drugs from human hair prior to high performance liquid chromatography. *Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences*, 973C, 142–151.

- [24] Behnam, R., Morshed, M., Tavanai, H., & Ghiaci, M. (2013). Destructive adsorption of Diazinon pesticide by activated carbon nanofibers containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO nanoparticles. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 91(4), 475–480.
- [25] Liu, H., Wang, D., Ji, L., Li, J., Liu, S., Liu, X., & Jiang, S. (2010). A novel TiO<sub>2</sub> nanotube array/Ti wire incorporated solid-phase microextraction fiber with high strength, efficiency and selectivity. *Journal of Chromatography A*, 1217(12), 1898–1903.
- [26] Huang, Y., Zhou, Q., & Xiao, J. (2011). Establishment of trace determination method of pyrethroid pesticides with TiO<sub>2</sub> nanotube array micro-solid phase equilibrium extraction combined with GC-ECD. *Analyst*, 136(13), 2741–2746.
- [27] Mahmoodi, N. M. (2013). Nickel ferrite nanoparticle: Synthesis, modification by surfactant and dye removal ability. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(2), 1419.
- [28] Rahmani, S., & Aibaghi, B. (2022). Application of ZnS/S/S-RGO three-component nanocomposites in dispersive solid-phase microextraction coupled with ion mobility spectrometry for ultra-trace determination of multiclass pesticides. *Microchimica Acta*, 189(1), 1–10.
- [29] Ghoraba, Z., Aibaghi, B., & Soleymanpour, A. (2018). Ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction followed by ion mobility spectrometry for the simultaneous determination of bendiocarb and azinphos-ethyl in water, soil, food and beverage samples. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 165(August), 459–466.
- [30] Rahmani, S., & Aibaghi, B. (2022). Synthesis and application of new silver and sulfur decorated S-doped reduced graphene oxide in ultra-trace analysis of pesticides by ion mobility spectrometry. *Analytical Methods*.
- [31] Zeng, H., Yang, X., Yang, M., Wu, X., Zhou, W., Zhang, S., Gao, H. (2017). Ultrasound-assisted, hybrid ionic liquid, dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of insecticides in fruit juices based on partition coefficients. *Journal of Separation Science*, 40(17), 3513–3521.
- [32] Ghasemi, S., Raoof, J. B., Ghani, M., & Ojani, R. (2024). Bacteria-templated ZIF-8 embedded in polyacrylonitrile nanofibers as a novel sorbent for thin film microextraction of benzoylurea insecticides. *Talanta*, 269, 125403.
- [33] Yang, M., Wu, X., Xi, X., Zhang, P., Yang, X., Lu, R., Li, J. (2016). Using  $\beta$ -cyclodextrin/attapulgite-immobilized ionic liquid as sorbent in dispersive solid-phase microextraction to detect the benzoylurea insecticide contents of honey and tea beverages. *Food Chemistry*, 197, 1064–1072.
- [34] Liu, X., Chen, M., Meng, Z., Qian, H., Zhang, S., Lu, R., Zhou, W. (2020). Extraction of benzoylurea pesticides from tea and fruit juices using deep eutectic solvents. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 1140, 121995.
- [35] Vázquez, P. P., Mughari, A. R., & Galera, M. M. (2008). Solid-phase microextraction for the determination of benzoylureas in orange juice using liquid chromatography combined with post-column

photochemically induced fluorimetry derivatization and fluorescence detection. *Journal of Separation Science*, 31(1), 56–63.

[36] Xi, X., Yang, M., Shen, G., Wu, X., Lu, R., Zhou, W., Gao, H. (2016). Pipette vial dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography for the determination of benzoylurea insecticide in fruit juice. *Journal of Separation Science*, 39(2), 391–398.

[37] Zhang, P., Cui, X., Yang, X., Zhang, S., Zhou, W., Gao, H., & Lu, R. (2016). Dispersive micro-solid-phase extraction of benzoylurea insecticides in honey samples with a  $\beta$ -cyclodextrin-modified attapulgite composite as sorbent. *Journal of Separation Science*.

