دانشگاه تبریز

دانشکده شیمی

گروه شیمی تجزیه

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی تجزیه

عنوان:

ارائه روش تعمیم یافته افزایش استاندارد بر مبنای سیگنال خالص آنالیت جهت اندازه‌گیری همزمان برخی از سموم دفع آفات نباتی و داروهای ضد سل با تکنیک اسپکتروفوتومتری

Presentation of Generelized Net Analyte Signal Standard Addition Method for Simultaneuse Determination of Some Pesticides and Antituberculosis Medications with Spectrophotometry Technique

استاد راهنما:

دکتر کریم اسدپور زینالی

استاد مشاور:

دکتر عبدالحسین ناصری

پژوهشگر:

الهامه صائب

بهمن ماه ۱۳۹۰

بسم الله الرحمن الرحيم

نام خانوادگی دانشجو: صائب **نام:** الهامه

عنوان پایان نامه: ارائه روش تعمیم یافته افزایش استاندارد بر مبنای سیگنال خالص آنالیت جهت اندازه‌گیری همزمان برخی از سموم دفع آفات نباتی و برخی داروهای ضد سل با تکنیک اسپکتروفوتومتری

استاد راهنما: دکتر کریم اسدپور زینالی

استاد مشاور: دکتر عبدالحسین ناصری

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد **رشته:** شیمی **گرایش:** تجزیه **دانشگاه:** تبریز

دانشکده: شیمی **تاریخ فارغ التحصیلی:** بهمن ۱۳۹۰ **تعداد صفحه:** ۱۰۷

کلیدواژه ها: استامی‌پراید، ایمیداکلوپراید، تیامتوکسام، ایزونیازید، ریفامپین، پیرازینامید، سیگنال خالص آنالیت، اسپکتروفوتومتری، اندازه‌گیری همزمان و کمومتریکس

چکیده:.

در کار پژوهشی حاضر روش جدید اندازه‌گیری همزمان دو تایی و سه تایی گونه‌هایی که دارای همپوشانی طیفی هستند ارائه می‌شود که در این روش برای مخلوط‌های دو تایی از آفت‌کش‌ها و داروهای ضد سل به طور همزمان افزایش استاندارد می‌شود و از برون یابی نمودارهای نرم سیگنال خالص آنالیت بر حسب غلظت، غلظت هر دو گونه‌ی شیمیایی بدست می‌آید. روش پیشنهادی جدید برای نمونه‌های سه تایی نیز تعمیم یافته است و به طور همزمان غلظت سه گونه افزایش می‌یابد و در نهایت غلظت هر سه گونه در یک محلول و در یک مرحله بدست می‌آیند. روش افزایش استاندارد براساس مفهوم سیگنال خالص آنالیت به عنوان روش جدید کمومتریکس برای اندازه‌گیری همزمان ترکیبات ارائه می‌شود. که عدم برهم کنش بین آنالیت‌ها از ضروریات روش پیشنهادی می‌باشد که با بررسی جمع پذیری سیگنال‌های آنالیت‌ها این مورد بررسی می‌شود. روش GNASSAM همان روش NASSAM است با این تفاوت که در این روش از افزایش همزمان مخلوط استانداردها استفاده می‌شود. این پژوهش برای اندازه‌گیری همزمان این ترکیبات در نمونه‌های حقیقی به صورت موفقیت آمیزی به کار گرفته شد.

خدای من...

و ای خدای همه ی موجودات از معقولات و محسوسات، ای بخشنده ی جان ها و عقل ها و ای آفریننده ی ماهیات و ارکان و اصل ها، ای واجب الوجود و ای عطاکننده ی فیض وجود؛ به راستی دلهای فروتنان درگاهت به سوی تو حیران است و راه های مشتاقان به جانب تو باز، نشانه های قاصدان کویت آشکار و نمایان است و قلب های عارفان از تو ترسان.

خدایا از من دور نیستی که به دور دست ها بنگرم، از دیده ام نرفته ای که دیدنت را آرزو کنم، پنهان نبوده ای که برای یافتنت از پای در آیم، با همه ناپیدایی، در همه جا پیدایی؛ در شگفتی های وجود بودنت را به تماشا گذاشته ای، از دل هر ذره تا اوج کهکشان ها که پایانش را نهایتی نیست، به فرق هر ثابت و سیاره نشانی از وجود توست.

الهی! اگر می آزمایی، توان و تحمل و صبرم را زیاد کن، اگر می آموزی، ادراکم را وسعت ده و اگر می بخشایی، ظرفیتم را افزایش ده که نیاز نیازمندان را تنها تو پاسخگویی که بی نیاز از هر نیازی.

اگر شایسته تقدیم باشد

تقدیم به دو مروارید گرانبهای زندگی ام

پدر و مادر عزیزم

و تقدیم به صمیمی ترین و بهترین زندگی ام

همسر مهربانم

و تمام عزیزانی که کلمه ای مرا آموختند

تشکر و قدردانی

سپاس خدای را که هر چه هست از فضل و رحمت اوست

خدایی که نه کلام گنجایش تعریفش را دارد و نه زمان فرصت شمارش را

بی‌شک به انجام رسیدن پایان‌نامه حاضر بدون مساعدت و همکاری اساتید ارجمند و دوستان عزیز امکان‌پذیر نبوده است. لذا وظیفه خود می‌دانم که مراتب سپاس و قدردانی خود را به تمامی این عزیزان ابراز نمایم:

از استاد راهنمای بزرگوارم جناب آقای دکتر کریم اسدپور زینالی به پاس زحمات دلسوزانه ایشان در طول این دوره و حمایت‌ها و راهنمایی‌های ارزشمندشان در مراحل انجام این پروژه کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از استاد مشاور ارجمندم جناب آقای دکتر عبدالحسین ناصری به پاس نکته سنجی‌ها و پیشنهادات ارزشمندشان بی‌نهایت سپاسگزارم.

از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر محمد امجدی که زحمت مطالعه و داوری این پایان‌نامه را بر عهده گرفتند، کمال تشکر را دارم.

از جناب آقای جواد ولی‌پور به خاطر کمک‌های ارزشمندشان بی نهایت سپاسگزارم.

از دوست عزیزم فریبا میر نصیری برای همه همراهی‌ها و محبت‌های بی‌دریغش از صمیم قلب تشکر می‌کنم.

در نهایت از زحمات تمامی دوستان عزیز و گرامی‌ام که هر کدام به نحوی مرا در انجام این پروژه یاری نموده‌اند، نهایت سپاس را دارم.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول **بررسی منابع** ۱

۱-۱ مقدمه ۲

۱-۲ طبقه‌بندی آفت‌کش‌ها ۳

۱-۳ سموم نئونیکوتینوئیدها ۳

۱-۳-۱ استامی‌پراید ۴

۱-۳-۲ ایمیداکلوپراید ۵

۱-۳-۳ تیامتوکسام ۷

۱-۴ روش‌های اندازه‌گیری استامی‌پراید، ایمیداکلوپراید و تیامتوکسام ۸

۱-۴-۱ روش‌های کروماتوگرافی و اسپکتروسکوپی ۸

۱-۴-۲ روش‌های الکتروشیمیایی ۱۰

۱-۵ کلیاتی در مورد داروهای ضد سل ۱۱

۱-۵-۱ ریفامپین ۱۱

۱-۵-۲ ایزونیازید ۱۳

۱-۵-۳ پیرازینامید ۱۳

۱-۶ اهمیت اندازه‌گیری داروهای ضد سل ۱۴

۱-۷ روش‌های اندازه‌گیری ریفامپیسین، ایزونیازید و پیرازینامید ۱۵

۱-۷-۱ روش‌های کروماتوگرافی ۱۵

۱-۷-۲ روش‌های اسپکتروسکوپی ۱۶

۱-۷-۳ روش‌های الکتروشیمیایی ۱۷

۱-۸ روش منحنی کالیبراسیون در اندازه‌گیری ۱۹

۱-۹ روش افزایش استاندارد ۱۹

۱-۱۰ روش افزایش استاندارد نقطه H (HPSAM) ۲۰

۱-۱۱ انواع روش‌های کالیبراسیون ۲۱

۱-۱۱-۱ کالیبراسیون کلاسیک (تک متغیره) ۲۱

۱-۱۱-۲ روش‌های کالیبراسیون چند متغیره ۲۲

۱-۱۲ مفهوم سیگنال خالص آنالیت (NAS) ۲۲

۱-۱۳ روش افزایش استاندارد بر مبنای سیگنال خالص آنالیت ۲۴

۱-۱۳-۱ محاسبه ارقام شایستگی در روش سیگنال خالص آنالیت ۲۶

۱-۱۳-۱-۱ حساسیت ۲۶

۱-۱۳-۱-۲ گزینش‌پذیری ۲۷

۱-۱۳-۱-۳ حد تشخیص ۲۷

۱-۱۴ مقایسه روش HPSAM با NASSAM ۲۸
۱-۱۵ مقایسه روش‌های کالیبراسیون چند متغیره با NASSAM ۲۸
۱-۱۶ هدف از طرح پژوهشی حاضر ۲۹
فصل دوم **مواد و روش‌ها** ۳۱
۲-۱ معرف‌ها و مواد شیمیایی ۳۲
۲-۲ تهیه محلول ۳۳
۲-۲-۱ محلول مادر استامی‌پراید ۳۳
۲-۲-۲ محلول مادر ایمیداکلوپراید ۳۳
۲-۲-۳ محلول مادر تیامتوکسام ۳۳
۲-۲-۴ محلول مادر ریفامپیسین ۳۴
۲-۲-۵ محلول مادر ایزونیازید ۳۴
۲-۲-۶ محلول مادر پیرازینامید ۳۴
۲-۲-۷ محلول بافر اسید کلریدریک ۳۴
۲-۲-۸ محلول سود ۳۵
۲-۲-۹ محلول بافر بریتون-رابینسون ۳۵
۲-۳ آماده سازی نمونه‌های حقیقی ۳۵
۲-۳-۱ آماده سازی نمونه حقیقی اسپایک شده استامی‌پراید، ایمیداکلوپراید و تیامتوکسام ۳۵
۲-۳-۲ آماده سازی نمونه حقیقی ریفامپیسین، ایزونیازید و پیرازینامید ۳۶
۲-۴ نرم افزارهای مورد استفاده ۳۶
۲-۵ دستگاه‌های مورد استفاده در کار پژوهشی حاضر ۳۶
فصل سوم **نتایج و بحث** ۳۸
۳-۱ مقدمه ۳۹
۳-۲ بررسی درجه همپوشانی طیف‌های جذبی استامی‌پراید، ایمیداکلوپراید و تیامتوکسام ۳۹
۳-۳ بررسی جمع پذیری طیف‌های جذبی آفت‌کش‌ها (برقراری رفتار خطی گونه‌ها در حضور یکدیگر) ۴۰
۳-۴ تعیین محدوده خطی غلظتی حشرهکشها ۴۲
۳-۵ بررسی اثر pH بر طیف‌های جذبی استامی‌پراید، ایمیداکلوپراید و تیامتوکسام ۴۳
۳-۶ اندازه‌گیری همزمان آفت‌کش‌ها به روش GNASSAM ۴۸
۳-۶-۱ اندازه‌گیری همزمان استامی‌پراید و ایمیداکلوپراید در محلولی از این دو آفت‌کش ۴۸
۳-۶-۲ اندازه‌گیری همزمان استامی‌پراید و تیامتوکسام در محلولی از این دو آفت‌کش ۵۱
۳-۶-۳ اندازه‌گیری همزمان ایمیداکلوپراید و تیامتوکسام در محلولی از این دو آفت‌کش ۵۴
۳-۶-۴ اندازه‌گیری همزمان سه آفت‌کش استامی‌پراید، ایمیداکلوپراید و تیامتوکسام در محلولی از این سه آفت کش ۵۶
۳-۷ اندازه‌گیری همزمان آفت‌کش‌ها در محلول اسپایک شده سموم در آب دریاچه شورابیل ۶۰
۳-۷-۱ بررسی سموم در آب دریاچه شورابیل ۶۰
۳-۷-۲ اندازه‌گیری همزمان استامی‌پراید و ایمیداکلوپراید در نمونه حقیقی ۶۲
۳-۷-۳ اندازه‌گیری همزمان استامی‌پراید و تیامتوکسام در نمونه حقیقی ۶۵

۳-۷-۴ اندازه‌گیری همزمان استامی‌پراید، ایمیداکلوپراید و تیامتوکسام در نمونه حقیقی ۶۷
۳-۸ بررسی درجه همپوشانی طیف‌های جذبی ریفامپیسین، ایزونیازید و پیرازینامید ۷۰
۳-۹ بررسی جمع‌پذیری طیف‌های جذبی داروهای ضد سل (برقراری رفتار خطی گونه‌ها در حضور یکدیگر) ۷۱
۳-۱۰ تعیین محدوده خطی غلظتی داروهای ضد سل ۷۳
۳-۱۱ بررسی اثر pH بر طیف‌های جذبی ریفامپیسین، ایزونیازید و پیرازینامید ۷۵
۳-۱۲ اندازه‌گیری همزمان داروهای ضد سل به روش GNASSAM ۷۹
۳-۱۲-۱ اندازه‌گیری همزمان ریفامپیسین و ایزونیازید در محلولی از این دو دارو به روش GNASSAM ۷۹
۳-۱۲-۲ اندازه‌گیری همزمان ریفامپیسین و پیرازینامید در محلولی از این دو دارو به روش GNASSAM ۸۲
۳-۱۲-۳ اندازه‌گیری همزمان ایزونیازید و پیرازینامید در محلولی از این دو دارو به روش GNASSAM ۸۴
۳-۱۲-۴ اندازه‌گیری همزمان سه داروی ضد سل ریفامپیسین، ایزونیازید و پیرازینامید در محلولی از این سه دارو به روش GNASSAM ۸۷
۳-۱۳ اندازه‌گیری همزمان داروهای ضد سل ریفامپیسین، ایزونیازید و پیرازینامید در نمونه‌ی حقیقی ۹۱
۳-۱۴ حد تشخیص ۹۷
نتیجه‌گیری ۱۰۱
پیشنهادهایی برای کارهای بعدی ۱۰۲
منابع ۱۰۳

فهرست شکل‌ها

عنوان صفحه

شکل ۱-۱: فرمول گسترده‌ی استامی‌پراید ۵

شکل ۱-۲: فرمول گسترده‌ی ایمیداکلوپراید ۶

شکل ۱-۳: فرمول گسترده‌ی تیامتوکسام ۷

شکل ۱-۴: ساختار مولکولی ریفامپیسین ۱۲

شکل ۱-۵: ساختار مولکولی ایزونیازید ۱۳

شکل ۱-۶: ساختار مولکولی پیرازینامید ۱۴

شکل ۱-۷: نمودار جذب بر حسب طول موج برای گونه x وy و طول موج‌های انتخابی ۲۰

شکل ۱-۸: نمودار جذب بر حسب غلظت آنالیت اضافه شده در طول موج انتخابی ۲۱

شکل ۱-۹: سیگنال خالص آنالیت به عنوان بخشی از طیف آنالیت بدون دخالت دیگر گونه‌ها ۲۳

شکل ۱-۱۰: NAS گونه آنالیت (d_k) در صورت وجود دو گونه مزاحم و فضای دو بعدی و صفحه مانند حاصل از گونه‌های مزاحم ۲۳

شکل ۱-۱۱: a) پیک‌های مدلسازی شده دو گونه x و y و بردار NAS گونه y در مخلوط آن‌ها b) افزایش غلظت گونه y به میزان دو برابر و بردار NAS مربوطه c) افزایش غلظت گونه x به میزان دو و سه برابر و بردارهای NAS گونه y ۲۶

شکل ۳-۱: نمودار همپوشانی طیف‌های جذبی استامی‌پراید، ایمیداکلوپراید و تیامتوکسام ۳۹

شکل ۳-۲: مجموع ریاضی طیف‌های جذبی استامی‌پراید و ایمیداکلوپراید و طیف جذبی مخلوط این دو در همان غلظت ۴۱

شکل ۳-۳: مجموع ریاضی طیف‌های جذبی استامی‌پراید و تیامتوکسام و طیف جذبی مخلوط این دو در همان غلظت ۴۱

شکل ۳-۴: مجموع ریاضی طیف‌های جذبی ایمیداکلوپراید و تیامتوکسام و طیف جذبی مخلوط این دو در همان غلظت ۴۱

شکل ۳-۵: مجموع ریاضی طیف‌های جذبی استامی‌پراید، ایمیداکلوپراید و تیامتوکسام و طیف جذبی مخلوط این سه در همان غلظت ۴۲

شکل ۳-۶: A) منحنی تغییرات جذب استامی‌پراید در محدوده غلظتی ۰/۱-۲۰ mg/L و ۲۴۹=λmax B) منحنی تغییرات جذب ایمیداکلوپراید در محدوده غلظتی ۰/۱-۲۳ و ۲۷۳=λmax C) منحنی تغییرات جذب تیامتوکسام در محدوده غلظتی ۰/۰۱-۳۲ و ۲۵۴=λmax. ۴۳

شکل ۳-۷: A) تغییرات طیف جذبی استامی‌پراید در غلظت ثابت ۱۵ mg/L و pH =۱-۱۳ در رنج طول موج ۲۳۰-۳۲۰ nm B) میزان جذب در λmax استامی‌پراید برای pH =۱-۱۳. ۴۵

شکل ۳-۸: A) تغییرات طیف جذبی ایمیداکلوپراید در غلظت ثابت ۱۵ mg/L و pH =۱-۱۳ در رنج طول موج ۲۳۰-۳۲۰nm B) میزان جذب در λmax ایمیداکلوپراید برای pH =۱-۱۳. ۴۶

شکل ۳-۹: A) تغییرات طیف جذبی تیامتوکسام در غلظت ثابت ۱۵ mg/L و pH =۱-۱۳ در رنج طول موج ۲۳۰-۳۲۰ nm B) میزان جذب در λmax تیامتوکسام برای pH =۱-۱۳. ۴۷

شکل ۳-۱۰: A) طیف جذبی استامی‌پراید و ایمیداکلوپراید (a) قبل و بعد از افزایش ppm ۶، ۴، ۳، ۱ استامی پراید. ۵۰

شکل ۳-۱۱: A) طیف جذبی استامی‌پراید و تیامتوکسام (a) قبل و بعد از افزایش ppm ۱، ۲، ۳ و ۴ استامی پراید ۵۳

شکل ۳-۱۲: A) طیف جذبی ایمیداکلوپراید و تیامتوکسام (a) قبل و بعد از افزایش ppm ۱، ۲، ۳ و ۴ ایمیداکلوپراید. ۵۶

شکل ۳-۱۳: A) طیف جذبی استامی‌پراید، ایمیداکلوپراید و تیامتوکسام (a) قبل و بعد از افزایش ppm ۱، ۲، ۳ و ۴ استامی‌پراید. ۵۹

شکل ۳-۱۴: نمودار افزایش استاندارد استامی‌پراید در آب دریاچه شورابیل. ۶۱

شکل ۳-۱۵: نمودار افزایش استاندارد ایمیداکلوپراید در آب دریاچه شورابیل. ۶۱

شکل ۳-۱۶: نمودار افزایش استاندارد تیامتوکسام در آب دریاچه شورابیل. ۶۲

شکل ۳-۱۷: A) طیف جذبی استامی‌پراید و ایمیداکلوپراید (a) قبل و بعد از افزایش ppm ۳ و ۲ ،۱ استامی پراید. ۶۴

شکل ۳-۱۸: A) طیف جذبی استامی‌پراید و تیامتوکسام (a) قبل و بعد از افزایش ppm ۳ و ۲ ،۱ استامی پراید. ۶۶

شکل ۳-۱۹: A) طیف جذبی استامی‌پراید، ایمیداکلوپراید و تیامتوکسام (a) قبل و بعد از افزایش ppm ۱، ۲ و ۳ از استامی‌پراید. ۶۹

شکل ۳-۲۰: نمودار همپوشانی طیف‌های جذبی ریفامپیسین، ایزونیازید و پیرازینامید..... ۷۱

شکل ۳-۲۱: مجموع ریاضی طیف‌های جذبی ریفامپیسین و ایزونیازید و طیف جذبی مخلوط این دو در همان غلظت..... ۷۲

شکل ۳-۲۲: مجموع ریاضی طیف‌های جذبی ریفامپیسین و پیرازینامید و طیف جذبی مخلوط این دو در همان غلظت..... ۷۲

شکل ۳-۲۳: مجموع ریاضی طیف‌های جذبی ایزونیازید و پیرازینامید و طیف جذبی مخلوط این دو در همان غلظت..... ۷۳

شکل ۳-۲۴: مجموع ریاضی طیف‌های جذبی ریفامپیسین، ایزونیازید و پیرازینامید و طیف جذبی مخلوط این سه در همان غلظت..... ۷۳

شکل ۳-۲۵: A) منحنی تغییرات جذب ریفامپیسین در محدوده غلظتی ۰/۱-۵۴ mg/L و ۲۳۶=λmax B) منحنی تغییرات جذب ایزونیازید در محدوده غلظتی ۰/۱-۴۶ mg/L و ۲۶۵=λmax C) منحنی تغییرات جذب پیرازینامید در محدوده غلظتی ۰/۱-۳۲ mg/L و ۲۰۹=λmax..... ۷۴

شکل ۳-۲۶: A)تغییرات طیف جذبی ریفامپیسین در غلظت ثابت ۱۵ mg/L و pH =۱-۱۳ در رنج طول موج ۲۲۰-۵۵۰ nm B) میزان جذب در λmax ریفامپیسین برای pH =۱-۱۳..... ۷۶

شکل ۳-۲۷: A)تغییرات طیف جذبی ایزونیازید در غلظت ثابت ۱۵ mg/L و pH =۱-۱۳ در رنج طول موج ۲۳۰-۵۵۰ nm B) میزان جذب در λmax ایزونیازید برای pH =۱-۱۳..... ۷۷

شکل ۳-۲۸: A)تغییرات طیف جذبی پیرازینامید در غلظت ثابت ۱۵ mg/L و pH =۱-۱۳ در رنج طول موج ۲۰۰-۵۵۰ nm B) میزان جذب در λmax پیرازینامید برای pH =۱-۱۳..... ۷۸

شکل ۳-۲۹: A) طیف جذبی ریفامپیسین و ایزونیازید (a) قبل و بعد از افزایش ppm ۱، ۲، ۳ و ۴ ریفامپیسین ۸۱

شکل ۳-۳۰: A) طیف جذبی ریفامپیسین و پیرازینامید (a) قبل و بعد از افزایش ppm ۱، ۲، ۳ و ۴ ریفامپیسین..... ۸۴

شکل ۳-۳۱: A) طیف جذبی ایزونیازید و پیرازینامید (a) قبل و بعد از افزایش ppm ۱، ۲، ۳ و ۴ ایزونیازید و پیرازینامید..... ۸۶

شکل ۳-۳۲: A) طیف جذبی ریفامپیسین، ایزونیازید و پیرازینامید (a) قبل و بعد از افزایش ppm ۱/۵, ۳, ۴/۵, ۶ ریفامپیسین..... ۹۰

شکل ۳-۳۳: A) طیف جذبی ریفامپیسین، ایزونیازید و پیرازینامید (a) قبل و بعد از افزایش ppm ۱/۵, ۳/۵, ۴/۵, ۵/۵ ..... ۹۳

شکل ۳-۳۴: A) طیف جذبی ریفامپیسین، ایزونیازید و پیرازینامید (a) قبل و بعد از افزایش ppm ۲، ۳ و ۴ ریفامپیسین ۹۶

فهرست جدول‌ها

عنوان صفحه

جدول ۲-۱: معرف‌ها و مواد شیمیایی ۳۲

جدول ۳-۱: غلظت‌های استانداردهای استامی‌پراید و ایمیداکلوپراید افزوده شده در هر مرحله از افزایش استاندارد ۴۸

جدول ۳-۲: نتایج آنالیز مخلوط دوتایی استامی‌پراید و ایمیداکلوپراید (میانگین دو بار تکرار) ۵۱

جدول ۳-۳: غلظت‌های استانداردهای استامی‌پراید و تیامتوکسام افزوده شده در هر مرحله از افزایش استاندارد ۵۱

جدول ۳-۴: نتایج آنالیز مخلوط دوتایی استامی‌پراید و تیامتوکسام (میانگین سه بار تکرار) ۵۳

جدول ۳-۵: غلظت‌های استانداردهای ایمیداکلوپراید و تیامتوکسام افزوده شده در هر مرحله از افزایش استاندارد ۵۴

جدول ۳-۶: نتایج آنالیز مخلوط دوتایی ایمیداکلوپراید و تیامتوکسام (میانگین سه بار تکرار) ۵۶

جدول ۳-۷: غلظت‌های استانداردهای استامی‌پراید و تیامتوکسام و ایمیداکلوپراید افزوده شده در هر مرحله از افزایش استاندارد ۵۷

جدول ۳-۸: نتایج آنالیز مخلوط سه تایی استامی‌پراید، ایمیداکلوپراید و تیامتوکسام (میانگین دو بار تکرار) ۶۰

جدول ۳-۹: غلظت استانداردهای استامی‌پراید و ایمیداکلوپراید افزوده شده در هر مرحله از افزایش استاندارد ۶۳

جدول ۳-۱۰: نتایج حاصل از سه بار اندازه‌گیری مقدار آنالیت ها در نمونه حقیقی حاوی هر دو سم استامی پراید و ایمیداکلو پراید با روش GNASSAM ۶۴

جدول ۳-۱۱: غلظت استانداردهای استامی‌پراید و تیامتوکسام افزوده شده در هر مرحله از افزایش استاندارد ۶۵

جدول ۳-۱۲: نتایج حاصل از سه بار اندازه‌گیری مقدار آنالیت ها در نمونه حقیقی حاوی هر دو سم استامی پراید و تیامتوکسام با روش GNASSAM ۶۷

جدول ۳-۱۳: غلظت استانداردهای استامی‌پراید، ایمیداکلوپراید و تیامتوکسام افزوده شده در هر مرحله از افزایش استاندارد ۶۷

جدول ۳-۱۴: نتایج حاصل از سه بار اندازه‌گیری مقدار آنالیت ها در نمونه حقیقی حاوی هر سه سم استامی پراید، ایمیداکلوپراید و تیامتوکسام با روش GNASSAM ۷۰
جدول ۳-۱۵: غلظت‌های استانداردهای ریفامپیسین و ایزونیازید افزوده شده در هر مرحله از افزایش استاندارد ۷۹
جدول ۳-۱۶: نتایج آنالیز مخلوط دوتایی ریفامپیسین و ایزونیازید (میانگین دو بار تکرار) ۸۱
جدول ۳-۱۷: غلظت‌های استانداردهای ریفامپیسین و پیرازینامید افزوده شده در هر مرحله از افزایش استاندارد ۸۲
جدول ۳-۱۸: نتایج آنالیز مخلوط دوتایی ریفامپیسین و پیرازینامید (میانگین دو بار تکرار) ۸۴
جدول ۳-۱۹: غلظت‌های استانداردهای ایزونیازید و پیرازینامید افزوده شده در هر مرحله از افزایش استاندارد ۸۵
جدول ۳-۲۰: نتایج آنالیز مخلوط دوتایی ایزونیازید و پیرازینامید (میانگین دو بار تکرار) ۸۷
جدول ۳-۲۱: غلظت‌های استانداردهای ریفامپیسین، ایزونیازید و پیرازینامید افزوده شده در هر مرحله از افزایش استاندارد ۸۷
جدول ۳-۲۲: نتایج آنالیز مخلوط سه تایی ریفامپیسین، ایزونیازید و پیرازینامید (میانگین دو بار تکرار) ۹۰
جدول ۳-۲۳: غلظتهای استانداردهای ریفامپیسین، ایزونیازید و پیرازینامید افزوده شده روی نمونهحقیقی ۹۱
جدول ۳-۲۴: نتایج آنالیز مخلوط سه تایی ریفامپیسین، ایزونیازید و پیرازینامید در نمونه‌ی حقیقی (میانگین دو بار تکرار) ۹۴
جدول ۳-۲۵غلظت‌های استانداردهای ریفامپیسین، ایزونیازید و پیرازینامید افزوده شده در هر مرحله از افزایش استاندارد ۹۵
جدول ۳-۲۶: نتایج حاصل از سه بار اندازه‌گیری مقدار آنالیت ها در نمونه‌ی حقیقی با روش GNASSAM. ۹۷
جدول ۳-۲۷: حد تشخیص استامی‌پراید و ایمیداکلوپراید ۹۸
جدول ۳-۲۸: حد تشخیص استامی‌پراید و تیامتوکسام ۹۸
جدول ۳-۲۹: حد تشخیص ایمیداکلوپراید و تیامتوکسام ۹۸
جدول ۳-۳۰: حد تشخیص استامی‌پراید، ایمیداکلوپراید و تیامتوکسام ۹۹
جدول ۳-۳۱: حد تشخیص پیرازینامید و ریفامپیسین ۹۹

جدول ۳-۳۲: حد تشخیص ریفامپیسین و ایزونیازید ۹۹
جدول ۳-۳۳: حد تشخیص پیرازینامید و ایزونیازید ۱۰۰
جدول ۳-۳۴: حد تشخیص ریفامپیسین، پیرازینامید و ایزونیازید ۱۰۰

فصل اول

بررسی منابع

۱-۱ مقدمه

آفت‌کش به ماده یا ترکیبی از مواد طبیعی یا سنتزی اطلاق می‌شود که برای کنترل یا دفع آفات نباتی که خواص آن‌ها را تخریب کرده و باعث گسترش بیماری‌ها می‌شود، فرموله شده است. آفت شامل انواع حشرات، علف‌های هرز، انواع پستانداران و میکروب‌هاست. آفت‌کش‌ها اغلب موادی شیمیایی هستند، اگرچه گاهی ممکن است عاملی بیولوژیکی مانند ویروس یا باکتری نیز باشند. جزء فعال آفت‌کش که به عنوان عنصر فعال شناخته می‌شود عموما توسط تولید کننده و به صورت امولسیون و یا به صورت ذرات جامد (گرانول‌ها و پودرهایی با قابلیت حل شدن و خیس شدن) فرموله می‌شود. اغلب فرم‌های تجاری این آفت‌کش‌ها قبل از مصرف با آب رقیق می‌شود این آفت‌کش‌ها شامل موادی هستند که به حفظ و جذب آن‌ها توسط برگ‌ها یا شاخه‌ها کمک می‌کند [۱].

آفت‌کش‌ها امروزه بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند و از طریق مکانیسم‌های مختلف انواع گسترده‌ای از محصولات تبدیلی (TPs[1]) را تولید می‌کنند. به علت استفاده گسترده‌شان در محصولات فوتوسنتزی به مقدار زیادی حضور دارند که اندازه‌گیری آن‌ها بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. آفت‌کش‌ها سمیت و قطبیت بالاتری دارند و می‌توانند به داخل طبیعت، دانه‌های گیاهی، حیوانات و بدن انسان نفوذ کنند و مواد دیگری را تولید کنند که این مواد اغلب به نام مواد تبدیلی آفت‌کش‌ها شناخته می‌شوند. که سمیت این مواد نسبت به خود آفت‌کش‌ها بیشتر است [۲].

یک ترکیب شیمیایی آفت‌کش باید دارای خصوصیات زیر باشد:

- اثر سوئی بر دیگر حشرات نداشته باشد.
- دارای تاثیر کافی و قطعی روی آفت مورد نظر باشد.
- از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشد.

[1] Transformation products

- در محصولات و مواد غذایی طعم و بوی نامطلوب ایجاد نکند.
- در محیط اسیدی و قلیایی به سرعت تجزیه نشود.
- در زنجیره‌های غذایی اختلال ایجاد نکند.

۱-۲ طبقه‌بندی آفت‌کش‌ها

می‌توان آفت‌کش‌ها را براساس نحوه‌ی عملکردشان، منشا شیمیایی، موارد مصرف، شیوه‌ی عمل و سمیت آن‌ها تقسیم نمود یکی از مناسب‌ترین تقسیم‌بندی‌ها، تقسیم‌بندی بر اساس نحوه‌ی استفاده از آن‌ها در دفع آفات مختلف است. به طور کلی سمومی که در دفع آفات و بیماری‌های گیاهی مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از حشره‌کش‌ها، کنه‌کش‌ها، قارچ‌کش‌ها، باکتری‌کش‌ها و علف‌کش‌ها. علف‌کش‌ها اصلی‌ترین گروه آفت‌کش‌ها هستند که برای از بین بردن علف‌های هرز و گیاهان ناخواسته بکار می‌رود. حشره‌کش‌ها برای از بین بردن حشرات و قارچ‌کش‌ها در کشتن قارچ‌ها کاربرد دارند [۱و۳].

۱-۳ سموم نئونیکوتینوئیدها[1]

نئونیکوتینوئیدها گروهی جدید از حشره‌کش‌ها هستند که عملکردشان شبیه نیکوتین است. اثرات سمی نئونیکوتینوئیدها از طریق اختلال در سیناپس‌های انتقالی نیکوتینیکی اعمال می‌شود. انتقال عصبی به واسطه‌گری استیل کولین (Ach[2]) انجام می‌گیرد، که تحریک کننده‌ی درونی و انتقال دهنده‌ی سیستم عصبی است. استیل کولین از غشای پیش سیناپتیکی آزاد شده و به سایت‌های که در قسمت خارج سلولی است، متصل شده و پتانسیل غشا از حالت تعادل خارج می‌شود. نیکوتین و

[1] Neonicotinoids
[2] Acetylcholine

نیکوتینوئیدها به دلیل شکل مولکولی، اندازه و بار ویژه با مولکول‌های گیرنده در سیستم عصبی جفت می‌شوند که کار این گیرنده‌ها دریافت مولکول استیل کولینی است که تحریک‌های عصبی را از عصب دیگر و یا از عصب به بافت‌ها منتقل می‌کند و بر روی سیستم عصبی مرکزی حشرات تاثیر می‌گذارند و باعث مختل شدن سیستم عصبی آن‌ها می‌گردند. بعد از چند ساعت باعث فلج شدن سیستم عصبی حشرات و مرگ آن‌ها می‌شوند. ایمیداکلوپراید و استامی‌پراید از مشتقات کلروپیریدینیل[1] و تیامتوکسام مشتق کلروتیازولیل[2] می‌باشد. ایمیداکلوپراید اولین نسل از نئونیکوتینوئیدهاست که در سال ۱۹۹۱ توسط بایر[3] گزارش شد و در سال ۱۹۹۴ در ایالات متحده به عنوان حشره‌کش ثبت گردید. تیامتوکسام دومین نسل از نئونیکوتینوئیدهاست که کشف شد و توسط حفاظت محصول سینجنتا[4] توسعه یافت و با نام‌های تجاری مختلفی وارد بازار شد. تیامتوکسام اثرات سمی مشابهی با ایمیداکلوپراید نشان می‌دهد [۴].

۱-۳-۱ استامی‌پراید[5]

استامی‌پراید حشره‌کشی از خانواده‌ی نئونیکتینوئیدهاست که دارای فرمول مولکولی $C_{10}H_{11}ClN_4$ و وزن مولکولی ۲۲۲/۶۸ گرم بر مول، دانسیته g/cm^3 ۱/۱۷، بصورت پودر سفید بی‌بو و قابل حل در آب، متانول، سیکلوهگزان، هگزان، گزیلن است. در مقابل هیدرولیز شدن در دمای محیط مقاوم بوده و در آب در مقابل نور با سرعت نسبتا پایینی تجزیه می‌شود بطوری‌که نیمه عمر آن در آب و در pH=۷ برابر ۳۴ روز است و طبق بررسی انجام یافته تجزیه آن در خاک توسط نور بسیار کند بوده و قابل صرف نظر کردن است و در ضمن فشار بخار نسبتا پایینی دارد.

[1] Chloropyridinyl
[2] Chlorothiazolyl
[3] Bayer
[4] Syngenta
[5] Acetamiprid