

دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی تجزیه

عنوان پایان نامه:

**مروری بر ویژگی‌های شیمیایی فنوالریت – تعیین اسپکتروفتومتری آن با استفاده از
۲ و ۴ – دی نیترو فنیل هیدرازین در اندازه معمولی و نانو**

استاد راهنما:

دکتر محبوبه سعیدی

استاد مشاور:

دکتر حسین مهرابی نژاد

دانشجو:

نگار نیرو کسمایی

آبان ماه ۸۹

کلیه‌ی حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات
و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان است.



فرم اطلاعات دانش‌آموختگان دانشگاه ولی‌عصر (عج)
آلبوم پایان‌نامه‌های دانش‌آموختگان

نام خانوادگی صاحب پایان‌نامه: نیروکسمایی نام: نگار

رشته: شیمی گرایش: تجزیه

دانشکده: علوم بخش: شیمی

تاریخ ارائه به تحصیلات تکمیلی: ۱۳۸۹/۸/۲۲ مقطع: کارشناسی ارشد

تاریخ دفاع میلادی: 5/11/2010 تاریخ دفاع شمسی: ۱۳۸۹/۸/۱۳

عنوان فارسی پایان‌نامه:

مروری بر ویژگی‌های شیمیایی فن‌والریت - تعیین اسپکتروفوتومتری آن با استفاده از ۲ و ۴ - دی‌نیتروفنیل هیدرازین در اندازه معمولی و نانو

عنوان انگلیسی پایان‌نامه:

Chemical Characterization Review of Fenvalerate – Spectrophotometric
Determination of It Using 2,4-DNPH at Bulk and Nano Size

نام استادراهنما: دکتر محبوبه سعیدی

کدشهر: ۰۱۳۱

تلفن: ۲۲۴۴۷۰۸

رشت - لاکانی کوچه امین اصغری ساختمان آروین

توضیحات:

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد

دانشکده: علوم پایه

تاریخ دفاع: ۱۳۸۹/۸/۱۳

نام و نام خانوادگی: نگار نیرو کسمایی

رشته و گرایش: شیمی تجزیه

استاد راهنما: دکتر محبوبه سعیدی

چکیده:

در این تحقیق، ویژگی‌های شیمیایی فن‌والریت، سنتز و روش‌های تجزیه‌ای در تعیین مقدار آن مرور گردید. در ضمن یک روش اسپکتروفتومتری ساده برای تعیین فن‌والریت پیشنهاد شد، این روش بر اساس هیدرولیز فن‌والریت با هیدروکسید پتاسیم متانولی است تا ۳- فنوکسی بنزالدهید تشکیل شود و با استفاده از روش مذکور فن‌والریت در آب، خاک و فرمولاسیون مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. این گروه آلدئیدی با ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین آبدار در شرایط بازی واکنش داده و محصول قرمز رنگ با جذب ماکزیمی در ۴۳۰ نانومتر تشکیل می‌دهد. همچنین این گروه آلدئیدی با ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین آبدار در اندازه‌ی نانو واکنش داده و یک محصول قرمز رنگ با جذب ماکزیمی در ۴۷۷ نانومتر می‌دهد. قانون بیر در گستره‌ی خطی ۰/۵ تا ۶ میکروگرم بر میلی‌لیتر (با متوسط ضریب جذب مولی، ۷۶۵۴۷ لیتر بر مول در سانتیمتر مربع) برای ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین آبدار و در گستره‌ی ۰/۱ تا ۶ میکروگرم بر میلی‌لیتر (با متوسط ضریب جذب مولی، ۵۱۱۰۲ لیتر بر مول در سانتیمتر مربع) برای نانو ذرات ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین آبدار اجرا شده است.

تشکیل مشتقات رنگی برای هر دو ترکیب، آنی می‌باشد و برای ۱۲ تا ۱۵ ساعت پایدار است. حساسیت سندل و حد کمی سازی برای ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین آبدار به ترتیب ۰/۰۵۴۵ میکروگرم بر سانتیمتر مربع و ۰/۸۴۵ میکروگرم بر میلی‌لیتر برای نانو ذرات ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین آبدار به ترتیب، ۰/۰۸۱۸ میکروگرم بر سانتیمتر مربع و ۰/۳۰۱ میکروگرم بر میلی‌لیتر بدست آمد.

Name: Negar Niroo Kasmaie

Degree: M.S.

Field: chemistry

faculty: Science

Supervisor: **Dr.Mahboubeh Saeidi**

Defense date:1389.8.13

Optimization of Optical Fiber Raman Amplifiers Gain Curve By Variational Method



Abstract

In this study was reviewed chemical characteristics of fenvalerate as well as synthetic and analytical method in it's determination. The method is base on the hydrolysis of Fenvalerate with Methanolic KOH to form 3-phenoxybenzaldehyde. A simple spectrophotometric method for the determination of fenvalerate is described. The method is applied on water, soil and formulation. The aldehyde group has condensed with aqueous 2,4- dinitrophenyl hydrazine (2,4-DNPH) in the basic medium to form a red product with $\lambda_{max}= 430$ nm and also, condensed with nanoparticles aqueous 2,4- dinitrophenyl hydrazine 2,4-DNPH to form a red product having $\lambda_{max}= 477$ nm. Beer's Law has obeyed over the range of 0.5-6 $\mu\text{g/ml}$ (molar absorptivity 76547 L/mol.cm) for aqueous 2,4-dinitrophenyl hydrazine (2,4-DNPH) and over the range 0.1-6 $\mu\text{g/ml}$ (molar absorptivity 51102 L/mol.cm) for nanoparticles aqueous 2,4-dinitrophenyl hydrazine (2,4-DNPH). The formations of color derivatives with the reagents for either are instanteous and stable for 12-15 h. Sandell's sensitivity and Limit of quantification (LOQ) obtained for 2,4-DNPH 0.00545 $\mu\text{g/cm}^2$ and 0.845 $\mu\text{g/ml}$, for nanoparticles 2,4-DNPH 0.0818 $\mu\text{g/cm}^2$ and 0.301 $\mu\text{g/ml}$ respectively

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

چکیده

فصل اول: مقدمه و تئوری

- ۱-۱- مواد شیمیایی سنتزی ۲
- ۲-۱- تعریف آفت‌کش‌ها ۳
- ۳-۱- تاریخچه استفاده از آفت‌کش‌ها ۳
- ۴-۱- انواع آفت‌کش‌ها ۳
- ۱-۴-۱- حشره‌کش‌ها ۳
- ۲-۴-۱- علف‌کش‌ها ۴
- ۳-۴-۱- قارچ‌کش‌ها ۴
- ۵-۱- تاثیر ترکیبات آلی سمی بر روی محیط زیست ۵
- ۶-۱- سموم پایرتروئیدها ۵
- ۱-۶-۱- اجزای ترکیب خنثی یا سینرجیست‌ها ۷
- ۷-۱- معرفی فن‌والریت ۸
- ۱-۷-۱- ساختار شیمیایی ۹
- ۲-۷-۱- ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی ۱۰
- ۳-۷-۱- ماندگاری در محیط زیست ۱۰
- ۴-۷-۱- سمیت فن‌والریت ۱۱
- ۵-۷-۱- کاربرد ۱۱
- ۶-۷-۱- پادزهر ۱۱
- ۷-۷-۱- فرمولاسیون ۱۱
- ۸-۷-۱- موارد استعمال و میزان مصرف ۱۲
- ۹-۷-۱- طریقه مصرف ۱۳
- ۸-۱- سنتز فن‌والریت ۱۳
- ۹-۱- روش‌های اسپکتروفتومتری برای تعیین فن‌والریت ۱۵
- ۱۰-۱- تعیین اسپکتروفلوریمتری فن‌والریت ۱۷
- ۱۱-۱- روش‌های استخراج برای تعیین فن‌والریت ۱۸

- ۱۱-۱- میکرو استخراج با فاز جامد (SPME) ۱۸
- ۱۲-۱- روش‌های کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا برای تعیین فن‌والریت ۲۲
- ۱۳-۱- کروماتوگرافی گازی (GC) برای تعیین فن‌والریت ۲۵
- ۱-۱۳-۱- کروماتوگرافی گاز مایع (GLC) ۲۶
- ۲-۱۳-۱- کروماتوگرافی گازی موئینه ۲۷
- ۱۴-۱- الکتروکروماتوگرافی موئینه (CEC) ۲۸
- ۱۵-۱- روش ولتامتری در تعیین فن‌والریت ۲۹
- ۱۶-۱- روش ایمینوشیمیایی ۳۰
- ۱۷-۱- حس‌گرشیمیایی بر اساس پلیمرهای قالب مولکولی ۳۱
- ۱۸-۱- روش حذف (Removal) فن‌والریت ۳۲
- ۱۹-۱- فناوری نانو ۳۶
- ۱-۱۹-۱- تعریف فناوری نانو ۳۶
- ۲-۱۹-۱- نانو مواد و برخی خواص ویژه آن‌ها ۳۷
- ۱-۲-۱۹-۱- نانو مواد ۳۸
- ۲-۲-۱۹-۱- نیروهای موثر در ابعاد نانومتری ۴۱
- ۳-۲-۱۹-۱- روش‌های ساخت نانو مواد ۴۱
- ۴-۲-۱۹-۱- نانو ذرات ۴۳
- ۵-۲-۱۹-۱- نانو ساختار ۴۵
- ۱-۵-۲-۱۹-۱- سنتز نانو ساختارها ۴۶
- ۱- سل - ژل ۴۶
- ۲- روش سنتز سیال فوق بحرانی ۴۷
- ۳- سولووترمال و هیدروترمال ۴۸
- ۴- سونوشیمی ۵۱

فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲- دستگاه‌ها ۵۵
- ۲-۲- واکنشگرها ۵۶
- ۳-۲- آزمایشات اولیه ۵۶
- ۴-۲- روش کار ۵۶

۵۷	۱-۴-۲- روش کار اول
۵۸	۲-۴-۲- روش کار دوم
۵۸	۵-۲- کاربردها
۵۸	۱-۵-۲- استخراج فن‌والریت از خاک با استفاده از روش کار اول
۶۰	۲-۵-۲- تعیین کمی فن‌والریت در آب شهر با استفاده از روش کار اول
۶۲	۳-۵-۲- تعیین فن‌والریت در فرمولاسیون آن با استفاده از روش کار اول
۶۴	۶-۲- طیف‌ها
۶۷	۷-۲- طرح‌های SEM نانو ذرات ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۷۰	۱-۳- مقدمه
۷۲	۲-۳- تعیین مقادیر بهینه‌ی روش کار اول
۷۲	۱-۲-۳- تعیین درصد ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین
۷۴	۲-۲-۳- تعیین درصد هیدروکسید پتاسیم دوم
۷۶	۳-۲-۳- تعیین دمای حمام آب گرم اول
۷۸	۴-۲-۳- تعیین دمای حمام آب گرم دوم
۸۰	۵-۲-۳- تعیین حجم ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین
۸۲	۶-۲-۳- تعیین مدت زمان قرار گرفتن در حمام آب گرم اول
۸۴	۷-۲-۳- تعیین مدت زمان قرار گرفتن در حمام آب گرم دوم
۸۶	۸-۲-۳- تعیین حجم هیدروکسید پتاسیم اول
۸۸	۹-۲-۳- تعیین درصد هیدروکسید پتاسیم اول
۹۰	۱۰-۲-۳- تعیین حجم هیدروکسید پتاسیم دوم
۹۲	۱۱-۲-۳- تعیین pH محلول قبل از اضافه کردن محلول ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین
۹۴	۱۲-۲-۳- رسم منحنی کالیبراسیون بر اساس روش کار اول
۹۶	۱۳-۲-۳- محاسبه‌ی انحراف استاندارد نسبی و ضریب جذب مولی روش کار اول
۹۷	۱۴-۲-۳- محاسبه‌ی حد تشخیص روش کار اول
۹۸	۳-۳- تعیین مقادیر بهینه‌ی روش کار دوم
۹۷	۱-۳-۳- تعیین درصد محلول نانو ذرات ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین
۱۰۰	۲-۳-۳- تعیین حجم محلول نانو ذرات ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین

- ۱۰۲..... ۳-۳-۳- تعیین درصد هیدروکسید پتاسیم دوم
- ۱۰۴..... ۴-۳-۳- تعیین حجم هیدروکسید پتاسیم دوم
- ۱۰۶..... ۵-۳-۳- تعیین دمای حمام آب گرم دوم
- ۱۰۸..... ۶-۳-۳- رسم منحنی کالیبراسیون بر اساس روش کار دوم
- ۱۱۰..... ۷-۳-۳- محاسبه‌ی انحراف استاندارد نسبی و ضریب جذب مولی روش کار دوم
- ۱۱۱..... ۸-۳-۳- محاسبه‌ی حد تشخیص روش کار دوم
- ۱۱۲..... ۴-۳- بحث و نتیجه گیری
- ۱۱۳..... ۱-۴-۳- مکانیسم واکنش
- ۱۱۶..... منابع

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- ساختار و کنفیگوراسیون مطلق شش استر متراکم، به مانند پایرتین‌ها.....	۷
شکل ۱-۲- (الف) فرمول گسترده و (ب) فرمول بسته فن‌والریت (بر طبق گزارش جهانی سازمان بهداشت جهانی)	۹
شکل ۱-۳- تغییرات در غلظت دلتامترین (a) و فن‌والریت (c) با زمان تابش دهی و خط رابط الگوی سینتیکی دلتامترین (b) و فن‌والریت (d)	۳۳
شکل ۱-۴- مکانیسم تخریب دلتامترین	۳۴
شکل ۱-۵- مکانیسم تخریب فن‌والریت.....	۳۵
شکل ۱-۶- تقسیم بندی مواد از لحاظ اندازه مواد تشکیل دهنده	۳۸
شکل ۱-۷- نمایش ایده آل خوشه‌های شش وجهی	۳۸
شکل ۱-۸- نمونه ای از نانو ذرات (نانو ستاره‌ای) سنتز شده در ایران	۳۹
شکل ۱-۹- روش پایین به بالا.....	۴۲
شکل ۱-۱۰- ذرات نانو متری پلی استایرن بر روی ذره کروی میکرونی سیلیکا.....	۴۴
شکل ۱-۱۱- فرآیند سل- ژل	۴۷
شکل ۱-۱۲- سولووترمال.....	۴۹
شکل ۱-۱۳- سونوشیمی	۵۲
شکل ۱-۲- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب حجم محلول استاندارد	۵۹
شکل ۲-۲- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب حجم محلول استاندارد	۶۱
شکل ۲-۳- (a) طیف UV-visible محلول ۲۰ میلی گرم بر لیتر از فن‌والریت در متانول (b) طیف UV-visible محصول رنگی در اندازه‌ی معمولی	۶۴
شکل ۲-۴- طیف UV-visible محصول رنگی در اندازه‌ی نانو	۶۵
شکل ۲-۵- (a) طیف UV-visible محلول ۰/۰۸ درصد از ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین آبدار (b) طیف UV-visible محلول ۰/۰۸ درصد از ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین آبدار نانو شده.....	۶۶
شکل ۲-۶- طرح SEM نانو ذرات ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین آبدار ۴۰ نانومتری با بزرگنمایی ۵۰ میکرومتر.....	۶۷

- شکل ۲-۷- طرح SEM نانو ذرات ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین آبدار ۴۰ نانومتری با بزرگنمایی ۲۰ میکرومتر..... ۶۷
- شکل ۲-۸- طرح SEM نانو ذرات ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین آبدار ۴۰ نانومتری با بزرگنمایی ۱۰ میکرومتر..... ۶۸
- شکل ۲-۹- طرح SEM نانو ذرات ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین آبدار ۴۰ نانومتری با بزرگنمایی ۵ میکرومتر..... ۶۸
- شکل ۳-۱- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب درصد ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین ۷۳
- شکل ۳-۲- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب درصد هیدروکسید پتاسیم..... ۷۵
- شکل ۳-۳- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب دمای حمام آب گرم اول ۷۷
- شکل ۳-۴- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب دمای حمام آب گرم دوم..... ۷۹
- شکل ۳-۵- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب حجم ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین ۸۱
- شکل ۳-۶- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب زمان قرار گرفتن در حمام آب گرم اول..... ۸۳
- شکل ۳-۷- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب زمان قرار گرفتن در حمام آب گرم دوم..... ۸۵
- شکل ۳-۸- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب حجم هیدروکسید پتاسیم اول ۸۷
- شکل ۳-۹- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب درصد هیدروکسید پتاسیم اول..... ۸۹
- شکل ۳-۱۰- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب حجم هیدروکسید پتاسیم دوم ۹۱
- شکل ۳-۱۱- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب pH..... ۹۳
- شکل ۳-۱۲- منحنی کالیبراسیون برای غلظت‌های مختلف فن‌والریت بر اساس روش کار اول ۹۴
- شکل ۳-۱۳- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب درصد ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین..... ۹۹
- شکل ۳-۱۴- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب حجم ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین..... ۱۰۱
- شکل ۳-۱۵- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب درصد هیدروکسید پتاسیم دوم ۱۰۳
- شکل ۳-۱۶- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب حجم هیدروکسید پتاسیم دوم..... ۱۰۵
- شکل ۳-۱۷- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب دمای حمام آب گرم دوم..... ۱۰۷
- شکل ۳-۱۸- منحنی کالیبراسیون برای غلظت‌های مختلف فن‌والریت بر اساس روش کار دوم..... ۱۰۸
- شکل ۳-۱۹- مکانیسم تشکیل ترکیب رنگی با فنیل هیدرازین..... ۱۱۴

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱- خاصیت فیزیکی و شیمیایی فن‌والریت	۱۰
جدول ۲-۱- موارد استعمال و میزان مصرف سم فن‌والریت.....	۱۲
جدول ۳-۱- مقایسه اندازه ذرات حاصل از روش‌های سیال فوق بحرانی و سایر روش‌های تولید نانو و میکرو ذرات	۴۸
جدول ۱-۲- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب حجم محلول استاندارد.....	۶۰
جدول ۲-۲- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب حجم محلول استاندارد.....	۶۱
جدول ۳-۲- تعیین کمی فن‌والریت از فرمولاسیون.....	۶۳
جدول ۱-۳- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب درصد ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین	۷۳
جدول ۲-۳- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب درصد هیدروکسید پتاسیم.....	۷۵
جدول ۳-۳- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب دمای حمام آب گرم اول.....	۷۷
جدول ۴-۳- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب دمای حمام آب گرم دوم.....	۷۹
جدول ۵-۳- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب حجم ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین	۸۱
جدول ۶-۳- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب زمان قرار گرفتن در حمام آب گرم اول.....	۸۳
جدول ۷-۳- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب زمان قرار گرفتن در حمام آب گرم دوم.....	۸۵
جدول ۸-۳- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب حجم هیدروکسید پتاسیم اول	۸۷
جدول ۹-۳- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب درصد هیدروکسید پتاسیم اول.....	۸۹
جدول ۱۰-۳- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب حجم هیدروکسید پتاسیم دوم.....	۹۱
جدول ۱۱-۳- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب pH.....	۹۳
جدول ۱۲-۳- منحنی کالیبراسیون برای غلظت‌های مختلف فن‌والریت	۹۵
جدول ۱۳-۳- محاسبه‌ی انحراف استاندارد نسبی و ضریب جذب مولی روش کار اول.....	۹۶
جدول ۱۴-۳- محاسبه‌ی حد تشخیص روش کار اول.....	۹۷
جدول ۱۵-۳- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب درصد ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین	۹۹
جدول ۱۶-۳- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب حجم ۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین	۱۰۱
جدول ۱۷-۳- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب درصد هیدروکسید پتاسیم دوم.....	۱۰۳

- جدول ۳-۱۸- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب حجم هیدروکسید پتاسیم دوم..... ۱۰۵
- جدول ۳-۱۹- تغییرات جذب محصول رنگی بر حسب دمای حمام آب گرم دوم..... ۱۰۷
- جدول ۳-۲۰- منحنی کالیبراسیون برای غلظت‌های مختلف فن‌والریت ۱۰۹
- جدول ۳-۲۱- محاسبه‌ی انحراف استاندارد نسبی و ضریب جذب مولی روش کار دوم ۱۱۰
- جدول ۳-۲۲- محاسبه‌ی حد تشخیص روش کار دوم..... ۱۱۱
- جدول ۳-۲۳- شرایط بهینه، صحت و دقت روش کار اول..... ۱۱۲
- جدول ۳-۲۴- شرایط بهینه، صحت و دقت روش کار دوم ۱۱۲

فصل اول

مقدمه و تئوری

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱- مواد شیمیایی سنتزی

مواد شیمیایی سنتزی ترکیباتی هستند که در طبیعت یافت نمی‌شوند و اغلب توسط شیمیدانان از اجسام ساده‌تر یا فروپاشی موادی با ساختار پیچیده‌تر، سنتز می‌شوند. اکثر این مواد مصرف تجاری دارند و بخش اعظم آن‌ها ترکیباتی آلی هستند که از نفت بعنوان منبع اولیه کربن در ساختمان این ترکیبات استفاده شده است. از ترکیبات آلی سنتزی که سمی هم هستند در مهار انواع آفتها استفاده می‌شود و سمیت این مواد، موجب نگرانی از لحاظ سلامتی انسان و سایر موجودات و همچنین آلودگی محیط زیست شده است [۱].



۱-۲- تعریف آفت‌کشها

آفت‌کش‌ها ترکیباتی هستند که یک موجود نامطلوب را از بین برده و یا با مداخله در فرایند تکثیر آنها، جمعیتشان را مهار می‌کنند. خاصیت مشترک تمام آفت‌کش‌های شیمیایی این است که فرایند سوخت و ساز مهم موجوداتی را که این مواد برای آنها سمی است، مسدود می‌کنند. آفت‌کش‌ها بطور گسترده در مهار آفت‌های کشاورزی مانند علف‌های هرز و همچنین حشرات، مورد استفاده قرار می‌گیرند. آفت‌کش‌های سنتزی از همان اوایل مصرف، بعلت تأثیری که در سلامت انسان در اثر مصرف مواد غذایی آغشته با این مواد شیمیایی دارند، موجب نگرانی بوده است [۱].

۱-۳- تاریخچه استفاده از آفت‌کش‌ها

یونانی‌ها حدود ۱۰۰۰ سال پیش از میلاد برای ضد عفونی کردن خانه‌های خود از دی اکسید گوگرد^۱ حاصل از سوزاندن گوگرد جامد استفاده می‌کردند. این عمل تا قرن نوزدهم با وارد کردن این عنصر در شمع مورد استفاده قرار می‌گرفت. استفاده از آرسنیک و ترکیبات آن برای مهار حشرات حداقل به سال ۹۰۰ میلادی بر می‌گردد و از اواخر قرن نوزدهم تا جنگ جهانی دوم کاملاً گسترش یافت.

سبز پاریس که نمک مس با یون آرسنیک است، حشره‌کش معروفی است که در سال ۱۸۶۷ معرفی شد. ترکیبات آرسنیک در دهه‌های ۱۹۳۰ تا ۱۹۵۰ بطور گسترده مورد استفاده قرار می‌گرفت تا اینکه در سالهای ۱۹۴۰ تا ۱۹۵۰ صنایع شیمیایی آمریکا مقادیر زیادی از آفت‌کش‌های جدید بویژه حشره‌کش‌ها را که ترکیبات آلی کلردار بودند، تولید کردند [۱].

۱-۴- انواع آفت‌کش‌ها

آفت‌کش‌ها انواع مختلفی دارند، اما پرکاربردترین آنها عبارتند از:

^۱ SO₂

۱-۴-۱- حشره‌کش‌ها

حشره‌کش‌ها هزاران سال است که توسط مردم استفاده می‌شوند. انگیزه اصلی برای استفاده از آن‌ها، مهار امراضی است که حشرات، ناقل آن هستند. مالاریا، تب زرد و ... نمونه‌هایی از این امراض هستند. عامل دیگر استفاده از حشره‌کش‌ها این است که حشرات به محصولات غذایی آسیب می‌رسانند. از مهمترین حشره‌کش‌ها می‌توان ترکیبات آلی کلردار مانند ددت را نام برد که در گذشته بصورت گسترده مورد استفاده قرار می‌گرفت. توکسافن‌ها و سیکلوپنتادی‌ان‌های کلردار شده مانند هپتا کلروآلدرین جزء مواد آلی حشره‌کش‌ها محسوب می‌شوند. امروزه از حشره‌کش‌های آلی فسفات‌دار که مدت زیادی در محیط زیست انبار نمی‌شوند، استفاده می‌شود [۱].

۱-۴-۲- علف‌کش‌ها

این مواد اغلب برای از بین بردن علفهای هرز بدون آسیب رساندن به محصولات اصلی بکار می‌رود. در اوایل قرن بیستم از نمک‌های معدنی مثل سولفات مس^۱ و سدیم کلرات^۲ بعنوان افشانه‌های علف‌کش استفاده می‌کردند. بعدها ترکیبات آلی آرسنیک‌دار جای آن‌ها را گرفتند. ولی امروزه علف‌کش‌های معدنی و آلی فلزی بدلیل دوام آن‌ها در خاک از دور خارج شده‌اند و ترکیبات کاملاً آلی جای آن‌ها را گرفته‌اند که می‌توان بعنوان مثال به علف‌کش‌های تری‌آزین اشاره کرد که آترازین مشهورترین عضو این گروه برای نابود کردن علفهای هرز مزارع ذرت بکار می‌رود [۱].

۱-۴-۳- قارچ‌کش‌ها

قارچ‌کش‌ها برای مهار کردن رشد انواع مختلف قارچ‌ها بکار می‌رود. گوگرد به شکل گرد و افشانه بعنوان قارچ‌کش برای مبارزه با زنگ‌زدگی گرد مانند روی گیاهان استفاده می‌شود. هگزا کلرو بنزن بعنوان یک قارچ‌کش کشاورزی برای محصولات گندم مصرف می‌شود. از ترکیبات آلی جیوه مانند متیل جیوه هم بعنوان قارچ‌کش برای محافظت دانه‌های گندم استفاده می‌شود [۱].

^۱ CuSO₄

^۲ NaClO₃

۱-۵- تاثیر ترکیبات آلی سمی بر روی محیط زیست

در ترکیب اکثر آفت‌کش‌های آلی از کلر استفاده می‌شود. شکستن پیوند کلر و کربن دشوار است و حضور کلر باعث کم شدن واکنش‌پذیری سایر پیوندها می‌شود. هرچند این خاصیت باعث دوام بیشتر آفت‌کش می‌شود، اما با وارد شدن ترکیبات آلی کلردار به محیط زیست تخریب، آنها بکندی صورت می‌گیرد و باعث تراکم آنها در محیط زیست می‌شود. ترکیبات کلردار آلی آبگریزند، اما در چربی‌ها حل می‌شوند و این خاصیت سبب جمع شدن آنها در بافت چربی انسان و موجودات دیگر می‌شود [۱].

۱-۶- سموم پائرتروئیدها

گروه سنتزی پائرتروئید^۱ در اوائل دهه ۱۹۷۰ معرفی گردید. این گروه آفت‌کش از جمله هزار آفت‌کش سنتزی وسیع الطیف است که درموارد کشاورزی، محافظت از منازل و محصولات ذخیره‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. و اگر چه که نوع طبیعی آن به نام پائروتروم^۲ که از گیاهی از جنس کریسانتاموم^۳ به دست آمده است، در طول صدها سال مورد استفاده بوده است. پائیرترم گیاهی، اکنون به دلیل هزینه زیاد، تولید انبوه و ناپایداری در مقابل نور، بندرت مورد استفاده قرار می‌گیرد و در مقابل، تولید پائرتروئیدهای سنتزی به دلیل تاثیر و مقاومت بیشتر درمقابل نور درجه فعالیت بالاتری در از بین بردن حشرات موزی (تقریباً ده برابر اکثر ارگانو فسفرها و کاربامات‌ها) دارند. این ترکیبات به سرعت در کشاورزی مورد استفاده قرار گرفتند همچنین دارای مسمومیت زائی کمتری برای پستانداران هستند. تاریخچه توسعه پائرتروئیدها یک فرآیند طولانی را طی نموده است [۲]. در طی بررسی‌ها، برای تغییر ساختار شیمیایی پائرتروئیدهای طبیعی، یک مقدار معینی از پائرتروئیدهای سنتزی با بهبود خاصیت شیمیایی و فیزیکی و فعالیت بیولوژیکی بهتر، تولید شدند. تعدادی از این پائرتروئیدهای سنتزی، زودتر از سایر پائرتروئیدها، به طور موفقیت آمیزی برای کنترل حشره‌های خانگی، تجاری شدند. تعدادی از پائرتروئیدهای دیگر، به عنوان حشره‌کش‌های کشاورزی به دلیل فعالیت عالی آنها در برابر گستره وسیعی از آفت‌های حشره و عدم پایداری آنها در محیط معرفی شده‌اند. پائرتروئیدهای سنتزی گروه‌های دیگری از حشره‌کش‌ها را مثل اورگانوکلرین‌ها و اورگانو فسفرها و کربامات‌ها و ترکیبات دیگر را تشکیل داده‌اند. پائرتروئیدهای تجاری در دسترس، شامل

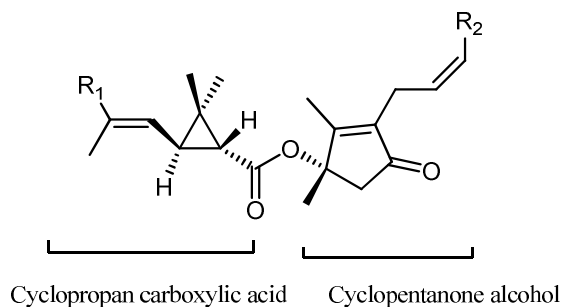
¹ Synthetic of pyrethroids

² Pyrethrum

³ Chrysanthemum

رسمترین،^۱ آلتترین،^۲ دی- فنوترین^۳ و تترامترین^۴ (برای حشراتی که برای سلامت عموم مضر می‌باشند) است و سی‌پرمترین،^۵ دلتامترین،^۶ فن‌والریت^۷ و پرمترین^۸ (که به طور متوسط برای حشره‌های کشاورزی) است. پایرتروئیدهای دیگر قابل دسترس، شامل فرامترین،^۹ کادترین^{۱۰} و تلا آلتترین^{۱۱} (معمولا برای حشرات خانگی)، فن‌پروپاترین،^{۱۲} ترالومتترین،^{۱۳} سوفلوتترین،^{۱۴} فلوسیتترینات،^{۱۵} فلووالینات^{۱۶} و بی‌فئات^{۱۷} (برای حشره‌های کشاورزی) است. به طور شیمیایی، پایرتروئیدهای سنتزی، استرهایی از اسیدهای ویژه (به طور مثال کریستانسمیک اسید^{۱۸} استخلاف دار شده، ۲- (۴- کلروفنیل)- ۳- متیل بوتیریک اسید و الکل‌ها مثل آلترون،^{۱۹} ۳- فنوکسی بنزیل الکل هستند. بعضی از پایرتروئیدها مانند (دلتامترین، فن‌والریت، فلوسی ترینات و سی‌پرمترین) ممکن است باعث یک خارش زود گذر و یا احساس سوزش در پوست‌های انسان شود. به طور کلی پایرتروئیدهای سنتزی در پستانداران از طریق هیدرولیز استری، اکسیداسیون و مزدوج شدن متابولیزه شده‌اند. هیچ تمایلی برای اندوخته شدن این سموم در بافت جانداران وجود ندارد. در محیط زیست، پایرتروئیدهای سنتزی در خاک و در گیاهان به سرعت تخریب می‌شوند. هیدرولیز استری و اکسیداسیون در مکان‌های گوناگونی در مولکول، به عنوان فرآیندهای تخریبی اصلی به شمار می‌آیند. پایرتروئیدها به شدت در خاک و در رسوبات جذب سطحی شده و به سختی با آب شسته می‌شوند. باقیمانده‌ی رسوب در مواد غذایی به دلیل کاربرد کم و تخریب سریع در محیط، به طور کلی کم می‌باشد [۳].

-
- 1 Resmethrin
 - 2 Allethrin
 - 3 d-phenothrin
 - 4 Tetramethrin
 - 5 Cypermethrin
 - 6 Deltamethrin
 - 7 Fenvalerate
 - 8 Permethrin
 - 9 Furamethrin
 - 10 Kadethrin
 - 11 Tellallethrin
 - 12 Fenpropathrin
 - 13 Tralomethrin
 - 14 Cyhalothrin
 - 15 Flucythrinate
 - 16 Fluvalinate
 - 17 biphenta
 - 18 Chrsanthemic acid
 - 19 allethrolone



شکل ۱-۱- ساختار و کنفیگوراسیون مطلق شش استر متراکم، به مانند پایترینها

اولین پایتروئیدهایی که مورد استفاده قرار گرفتند، شامل پرمترین، فنوالریت، بیوالترین، تترامترین، رسمترین، آلتین بوده است. نسل دوم پایتروئیدها که صنعت کشاورزی را به شدت تحت تاثیر قرار داد، شامل دلتامترین، سیفلوترین، λ -سی‌هالوترین، بی‌فنترین، سپیرمترین می‌باشند. اولین سم پایتروئید سنتزی، آلتین بود که در سال ۱۹۴۹ ساخته شد گروهی دیگر از این دست در دهه ۱۹۶۰ تولید شدند. پایتروئیدهای سنتزی با ساختمان "سیکلو پروپان کربوکسیلیک استر" بنام نوع ۱ پایتروئیدها معروف هستند. در مطالعات حیوانی، نوع یک پایتروئیدها سندروم مسمومیت مخصوص به خود را بصورت تیپیک در حیوانات ایجاد می‌کنند. برای افزایش بیشتر فعالیت حشره‌کشی پایتروئیدها، گروه سیانو را به اتم کربن بنزلی اضافه نمودند تا پایتروئیدهای آلفا - سیانو تولید شود. اینها را پایتروئیدهای نوع دوم می‌گویند که بالطبع در حیوانات مسمومیت نوع دوم را ایجاد می‌نمایند. علائم نوع اول مسمومیت با سموم پایتروئید در حیوانات سندرم لرزش نامیده می‌شود، که شامل علائم لرزش، دمر افتادن و رفلسکهای از جا پریدن و تکانهای شدید و نوع دوم، که مسمومیت با ترکیبات دارای گروه آلفا که بصورت عدم تعادل، تشنج، ازدیاد فعالیت و آبریزش زیاد از دهان در مطالعات تجربی مشاهده شده است. این تقسیم بندی که علائم را بر اساس مولکول شیمیائی تفکیک کرده است، با علائم برخی از ترکیبات پایتروئیدها که از هر دو گروه علائم را دارند گاهی تحت الشعاع قرار می‌گیرد. علی‌رغم تاریخچه‌ی طولانی، این سموم، بر اساس مطالعه، هی و همکاران در ۱۹۸۹ و پیتر و همکاران در ۱۹۶۶ کمتر از ۱۰ مورد مسمومیت منجر به مرگ از سموم پایتروئیدها (سم فلو مترین تلفاتی نداشته است) در امریکا گزارش گردیده است [۲].

۱-۶-۱- اجزای ترکیب خشی یا سینرجیست‌ها

همسو با روشهای تکنیکی خالص سازی معمول در سموم پایتروئیدها همچون مخلوط نمودن آن‌ها با حامل‌ها و حلالها و غیره، درجه سمیت آنها می‌باید مورد ملاحظه مجدد قرار گیرد. به عنوان مثال