

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

اندازه‌گیری آفت‌کش دیازینون در نمونه‌های سیب و آب زیرزمینی به روش
ریزاستخراج مایع-مایع پخشی جفت‌شده با طیف سنج تحرک یونی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

سید مسعود جعفریان محمدی

استاد راهنما

دکتر محمد تقی جعفری

دی ۱۳۹۲



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه آقای سید مسعود جعفریان

تحت عنوان

اندازه‌گیری آفت کش دیازینون در نمونه‌های سیب و آب زیرزمینی به روش
ریزاستخراج مایع- مایع پخشی جفت‌شده با طیف سنج تحرک یونی

در تاریخ ۱۳۹۲/۱۰/۲۵ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر محمد تقی جعفری

۱- استاد راهنمای پایان نامه

دکتر علی اصغر انصافی

۲- استاد داور

دکتر بهزاد رضایی

۳- استاد داور

دکتر علیرضا نجفی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع
این پایان نامه متعلق به دانشگاه صنعتی
اصفهان است.

**تقدیم به همسر عزیزم و پدر و مادر مهربانم
که هر چه دارم از آنهاست**

فهرست مطالب

فهرست	پنج
چکیده	۱
فصل اول	
مقدمه و تئوری	۲
۱-۱-آفت کش ها	۲
۱-۱-۱-آفت کش های کلره	۳
۱-۱-۲-آفت کش های فسفره	۳
۱-۱-۳-کربامات ها	۴
۱-۱-۴-آفت کش های پایروترئید	۴
۲-۱-دیازینون	۵
۳-۱-روش های استخراج	۶
۱-۳-۱-استخراج مایع-مایع	۶
۱-۳-۱-الف-تئوری استخراج مایع-مایع	۸
۲-۳-۱-استخراج با فاز جامد(SPE)	۹
۳-۳-۱-روش های ریزاستخراج	۹
۳-۳-۱-الف-ریزاستخراج فاز جامد (SPME)	۹
۳-۳-۱-ب-ریزاستخراج فاز مایع (LPME)	۱۰
۳-۳-۱-پ-ریزاستخراج فاز مایع با فیبر توخالی (HF-LPME)	۱۱
۳-۳-۱-ت-ریزاستخراج با قطره حلال (SDME)	۱۱
۳-۳-۱-ث-ریزاستخراج مایع-مایع پخشی (DLLME)	۱۲
۴-۱-تئوری ریزاستخراج مایع-مایع پخشی	۱۳
۴-۱-۱-پارامترهای مؤثر بر بازده استخراج	۱۴

- ۱-۴-۱-الف- نوع و حجم حلال استخراج کننده ۱۴
- ۱-۴-۱-ب- نوع و حجم حلال پاشنده ۱۴
- ۱-۴-۱-پ- اثر زمان استخراج ۱۵
- ۱-۴-۱-ت- اثر نمک ۱۶
- ۱-۴-۱-س- اثر pH ۱۶
- ۱-۴-۱-ش- اثر دمای نمونه ۱۶
- ۵-۱- کاربردهای ریزاستخراج مایع- مایع پخشی ۱۷
- ۶-۱- اهمیت اندازه گیری دیازینون ۱۸
- ۷-۱- اهداف پروژه ۱۹
- ۸-۱- مروری بر روش های مختلف اندازه گیری دیازینون ۲۰
- ۸-۱-۱- ریزاستخراج فاز جامد ۲۰
- ۸-۱-۲- ریزاستخراج مایع- مایع پخشی ۲۱
- ۹-۱- طیف سنج تحرک یونی (IMS) ۲۳
- ۹-۱-۱- مقدمه ۲۳
- ۹-۱-۲- تئوری و اصول دستگاهی اسپکترومتر تحرک یونی ۲۳
- ۹-۱-۳- منابع یونیزاسیون در IMS ۲۵
- ۹-۱-۳-الف- منبع یونیزاسیون رادیواکتیو ۲۵
- ۹-۱-۳-ب- فوتو یونیزاسیون ۲۶
- ۹-۱-۳-پ- یونیزاسیون سطحی ۲۶
- ۹-۱-۳-ت- یونیزاسیون شعله ۲۶
- ۹-۱-۳-س- یونیزاسیون الکترواسپری ۲۶
- ۹-۱-۳-ش- منبع یونیزاسیون پلاسما با دمای پایین ۲۶
- ۹-۱-۳-ص- منبع یونیزاسیون تخلیه کرونا ۲۷

فصل دوم

- بخش تجربی و دستگاهوری..... ۲۹
- ۱-۲- مقدمه ۲۹
- ۲-۲- مواد شیمیایی و محلول‌های استفاده شده ۲۹
- ۳-۲- تهیه محلول‌های استاندارد ۲۹
- ۴-۲- دستگاه‌ها و تجهیزات مورد استفاده ۳۰
- ۵-۲- معرفی دستگاه اسکرومتر تحریک یونی با منبع یونیزاسیون تخلیه کرونا ۳۰
- ۱-۵-۲- منبع یونیزاسیون ۳۱
- ۲-۵-۲- آشکارساز ۳۲
- ۳-۵-۲- محفظه تزریق نمونه ۳۲
- ۴-۵-۲- منبع تغذیه ۳۲
- ۵-۵-۲- مخزن گاز نیتروژن ۳۳
- ۶-۲- نحوه محاسبه پاسخ دستگاه IMS ۳۳
- ۷-۲- روش کلی ریز استخراج مایع-مایع پخشی ۳۴
- ۸-۲- آماده‌سازی و آنالیز نمونه‌های حقیقی ۳۴
- ۱-۸-۲- نمونه آب زیرزمینی ۳۴
- ۲-۸-۲- نمونه سیب ۳۴

فصل سوم

- بخش بحث و نتیجه‌گیری..... ۳۵
- ۱-۳- مقدمه ۳۵
- ۲-۳- طیف تحرک یونی دیازینون ۳۶
- ۳-۳- بررسی پارامترهای مؤثر بر ریز استخراج مایع-مایع پخشی ۳۷
- ۱-۳-۳- بررسی اثر نوع حلال استخراج کننده ۳۷

- ۳۹.....۲-۳-۳- امکان سنجی تزریق مستقیم حلال استخراج کننده به دستگاه IMS
- ۴۰.....۳-۳-۳- بررسی اثر نوع حلال پاشنده
- ۴۲.....۴-۳-۳- بررسی اثر حجم حلال استخراج کننده
- ۴۳.....۵-۳-۳- بررسی اثر حجم حلال پاشنده
- ۴۴.....۶-۳-۳- بررسی اثر افزایش نمک
- ۴۵.....۷-۳-۳- بررسی اثر pH محلول
- ۴۷.....۴-۳-۴- ارقام شایستگی روش
- ۴۷.....۱-۴-۳- منحنی تنظیم
- ۵۱.....۲-۴-۳- فاکتور تغلیظ
- ۵۱.....۳-۴-۳- دقت و تکرارپذیری روش
- ۵۲.....۴-۴-۳- آنالیز نمونه حقیقی
- ۵۲.....۴-۴-۳- الف- اندازه گیری دیازینون در سیب
- ۵۴.....۴-۴-۳- ب- نمونه حقیقی آب زیرزمینی
- ۵۶.....۵-۳- نتیجه گیری
- ۵۸.....منابع و مراجع

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱) ساختار اولین نمونه‌های سموم ارگانوفسفره تهیه شده به عنوان جنگ افزارهای شیمیایی..... ۳
- شکل (۲-۱) ساختار شیمیایی دیازوکسون..... ۵
- شکل (۳-۱) قیف جداکننده برای استخراج مایع-مایع..... ۷
- شکل (۴-۱) ریزاستخراج با فاز جامد..... ۱۰
- شکل (۵-۱): مراحل ریز استخراج مایع-مایع پخششی..... ۱۲
- شکل (۶-۱): مراحل انجام شده در روش ریز استخراج مایع-مایع پخششی..... ۱۳
- شکل (۷-۱): شمایی ساده از اصول کاری دستگاه اسپکترومتر تحرک یونی..... ۲۵
- شکل (۸-۱): شمایی ساده از تخلیه کرونا..... ۲۸
- شکل (۱-۲): شمایی ساده از دستگاه IMS با منبع یونیزاسیون تخلیه کرونا..... ۳۰
- شکل (۲-۲) محفظه تزریق دستگاه IMS..... ۳۳
- شکل (۱-۳): (a) طیف تحرک یونی متانول (b) طیف تحرک یونی دیازینون در حلال متانول..... ۳۶
- شکل (۲-۳): سطح زیر پیک بر حسب نوع حلال استخراج کننده..... ۳۸
- شکل (۳-۳): (a) طیف تحرک یونی حلال کربن تتراکلرید (b) طیف تحرک یونی زمینه..... ۳۸
- شکل (۵-۳): سطح زیر پیک بر حسب نوع حلال پاشنده..... ۴۱
- شکل (۶-۳): نمودار سطح زیر پیک بر حسب حجم حلال استخراج کننده..... ۴۳
- شکل (۷-۳): سطح زیر پیک دیازینون بر حسب حجم حلال پاشنده..... ۴۴
- شکل (۸-۳): سطح زیر پیک بر حسب درصد نمک اضافه شده..... ۴۵
- شکل (۹-۳): سطح زیر پیک بر حسب مقدار pH..... ۴۶
- شکل (۱۰-۳): منحنی پاسخ دستگاه IMS بر حسب غلظت دیازینون..... ۴۸
- شکل (۱۱-۳): ناحیه خطی پاسخ دستگاه IMS بر حسب غلظت محلول استاندارد دیازینون..... ۴۸
- شکل (۱۲-۳): پاسخ دستگاه IMS بر حسب غلظت دیازینون استخراج شده از محلول‌های آبی..... ۵۰
- شکل (۱۳-۳): محدوده خطی پاسخ دستگاه IMS بر حسب غلظت دیازینون استخراج شده از محلول‌های آبی..... ۵۰

شکل (۳-۱۴): طیف تحرک یونی دیازینون در سیب..... ۵۳

شکل (۳-۱۵): محدوده خطی پاسخ دستگاه IMS بر حسب غلظت دیازینون استخراج شده در نمونه سیب..... ۵۳

شکل (۳-۱۶): طیف تحرک یونی دیازینون آب زیرزمینی..... ۵۴

شکل (۳-۱۷): محدوده خطی پاسخ دستگاه IMS بر حسب غلظت دیازینون استخراج شده در آب زیرزمینی..... ۵۴

فهرست جدول ها

- جدول (۱-۱) خصوصیات شیمیایی و فیزیکی دیازینون..... ۶
- جدول (۲-۱) خصوصیات فیزیکی حلال‌های استخراج کننده در روش **DLLME**..... ۱۵
- جدول (۳-۱): سمیت دیازینون برای برخی از حشرات و آبزیان..... ۱۹
- جدول (۴-۱): مقادیر مجاز دیازینون در برخی از محصولات کشاورزی..... ۱۹
- جدول (۱-۲) سایر شرایط اعمالی به دستگاه **IMS**..... ۳۲
- جدول (۱-۳): حجم‌های مورد نیاز از سه حلال استخراج کننده برای به دست آوردن حدود ۳۰ میکرولیتر فاز ته‌نشین شده..... ۳۸
- جدول (۲-۳): داده‌های سطح زیر پیک بر حسب حلال استخراج کننده..... ۳۸
- جدول (۳-۳): سطح زیر پیک حاصل از تزریق دیازینون موجود در حلال کربن تتراکلرید در مقایسه با سیگنال دیازینون در متانول پس از تبخیر کربن تتراکلرید..... ۴۰
- جدول (۴-۳): پروتن‌خواهی حلال‌های پاشنده..... ۴۱
- جدول (۵-۳): سطح زیر پیک آنالیت بر حسب نوع حلال پاشنده..... ۴۱
- جدول (۶-۳): حجم فاز ته‌نشین شده به ازای حجم حلال استخراج کننده..... ۴۲
- جدول (۷-۳): سطح زیر پیک دیازینون به ازای حجم حلال استخراج کننده..... ۴۲
- جدول (۸-۳): داده‌های حاصل از بررسی اثر حجم متانول..... ۴۳
- جدول (۹-۳): داده‌های حاصل از بررسی اثر افزایش نمک..... ۴۵
- جدول (۱۰-۳): داده‌های حاصل از بررسی اثر **pH**..... ۴۶
- جدول (۱۱-۳): داده‌های منحنی تنظیم حاصل از تزریق مستقیم محلول استاندارد دیازینون..... ۴۷
- جدول (۱۲-۳): داده‌های منحنی تنظیم حاصل از استخراج محلول آبی دیازینون..... ۴۹
- جدول (۱۳-۳): نتایج حاصل از بررسی دقت و تکرار پذیری روش..... ۵۱
- جدول (۱۴-۳): داده‌های مربوط به اندازه‌گیری دیازینون در نمونه سیب..... ۵۲
- جدول (۱۵-۳): داده‌های حاصل از اندازه‌گیری دیازینون در آب زیرزمینی..... ۵۴
- جدول (۱۶-۳): پارامترهای تجزیه ای روش **DLLME-CD-IMS** جهت اندازه‌گیری دیازینون..... ۵۶

جدول (۳-۱۷): مقایسه پارامترهای تجزیه‌ای این روش نسبت به روش‌های دیگر..... ۵۷

چکیده

در این پایان‌نامه از روش جفت شده ریزاستخراج مایع- مایع پخش‌ی- اسپکترومتر تحرک یونی با منبع یونیزاسیون تخلیه کرونا (DLLME-CD-IMS) برای آنالیز آفت‌کش دیازینون در نمونه‌های حقیقی سیب و آب زیرزمینی استفاده شده است. ریز استخراج مایع- مایع پخش‌ی، روشی ارزان قیمت، سریع با کارکرد آسان حدتشخیص پایین و فاکتور تغلیظ بالا می‌باشد. در این روش مخلوطی از ۶۰ میکرولیتر کربن تتراکلرید (حلال استخراج کننده) و ۱ میلی لیتر متانول (حلال پاشنده) به سرعت به ۵ میلی لیتر محلول آبی حاوی آنالیت تزریق شد. پس از سانتریفوژ محلول (۳۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۵ دقیقه) قطرات ریز کربن تتراکلرید در انتهای لوله آزمایش با انتهای مخروطی شکل ته‌نشین شدند. فاز ته‌نشین شده (۵ میکرولیتر) به صورت مستقیم و بدون تبخیر حلال به وسیله محفظه تزریق طراحی شده برای دستگاه اسپکترومتر تحرک یونی با منبع یونیزاسیون تخلیه کرونا، به این دستگاه تزریق شد. پارامترهای موثر بر بازده استخراج از قبیل نوع و حجم حلال استخراج کننده، امکان سنجی تزریق مستقیم فاز ته‌نشین شده به دستگاه CD-IMS، نوع و حجم حلال پاشنده، اثر افزایش نمک و pH محلول مورد بررسی قرار گرفت. تحت شرایط بهینه برای نمونه‌های حقیقی سیب و آب زیرزمینی، فاکتور تغلیظ ۶۰، بازیابی نسبی % ۸۸، محدوده خطی ۱۰۰/۰-۰/۵ میکروگرم بر لیتر، حد تشخیص ۰/۲ میکروگرم بر لیتر و انحراف استاندارد نسبی (RSD) % ۷ به دست آمد. نتایج حاصل نشان دهنده مناسب بودن روش مورد استفاده در این پایان‌نامه برای اندازه‌گیری آفت‌کش دیازینون در نمونه‌های حقیقی سیب و آب زیرزمینی می‌باشد.

کلمات کلیدی: ریز استخراج مایع- مایع پخش‌ی ، اسپکترومتر تحرک یونی با منبع یونیزاسیون تخلیه کرونا، آفت‌کش دیازینون

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱- آفت‌کش‌ها^۱

با توجه به افزایش سرسام آور جمعیت در جهان و نیاز روزافزون به مواد غذایی، بالا بردن میزان تولید محصولات کشاورزی در دراز مدت و همچنین حفظ و نگهداری محصولات موجود در کوتاه مدت الزامی می‌باشد. در بین عوامل کاهنده مواد غذایی، آفات گیاهی جایگاه بسیار مهمی را به خود اختصاص می‌دهند که خسارت زیادی را به محصولات کشاورزی وارد می‌کنند. در زمینه مبارزه با آفات گیاهی از روش‌های مختلفی استفاده می‌شود. از جمله در ابتدای پیدایش سموم شیمیایی تقریباً ۶۰ سال قبل با کشف ترکیبات هیدروکربنی کلره آغاز شد و به تدریج ترکیبات دیگری از قبیل ترکیبات فسفره، متیل کربامات‌ها و نیتروگوانین به آفت‌کش‌ها افزوده گردیدند. هدف اصلی این ترکیبات شیمیایی مصنوعی، سیستم عصبی حشرات است. در طول تاریخ بعضی از بندپایان به‌عنوان دشمن انسان در جهت کاهش محصولات کشاورزی و ناقل بیماری‌ها شناخته شده‌اند و انسان از بدو پیدایش و به‌ویژه از آغاز متمدن شدن، همواره به‌دنبال روش‌های مقابله با این دشمنان بوده است. در زمان‌های قدیم انسان از مواد طبیعی موجود مانند مواد معدنی و گیاهی برای مبارزه استفاده می‌نمود. لازم به ذکر است که تا قبل از شروع جنگ جهانی دوم اکثر مواد شیمیایی استفاده شده بر ضد آفات از مواد معدنی همچون آرسنیک و گوگرد بودند، و به‌طور همزمان، استفاده از گیاهانی مانند نیکوتین^۲ و روتنون^۳ نیز مرسوم بود. دهه ۱۹۴۰ آغازی بود که در آن انقلاب حشره‌کش‌ها بوقوع پیوست. در آن زمان سم ددت (DDT)^۴ در سطح وسیعی به‌عنوان حشره‌کش مورد استفاده قرار گرفت. خاصیت حشره‌کشی این ماده در سال ۱۹۳۹

۱- Insecticides

۲-Nicotine

۳-Rotenone

۴-Dichloro Diphenyl Trichloroethane

توسط پائول مولر^۱ کشف شد و بخاطر این کشف و استفاده از آن در کنترل بسیاری از بیماری‌ها جایزه صلح نوبل در سال ۱۹۴۸ را از آن خود ساخت و متعاقباً سم ددت در سطح وسیعتری تولید و مصرف گردید و تولید صنعتی سایر سموم نیز ادامه یافت. با کشف سم ددت و استفاده از آن در از بین بردن حشرات، سازمان جهانی بهداشت این ماده را به نام (گلوله سحرآمیز)، نامید و ادعا نمود با در دست داشتن آن قادر به ریشه‌کنی بسیاری از بیماری‌ها و از جمله بیماری مالاریا خواهد بود. که این موضوع با بروز مقاومت به سموم در حشرات با شکست مواجه شد [۱].

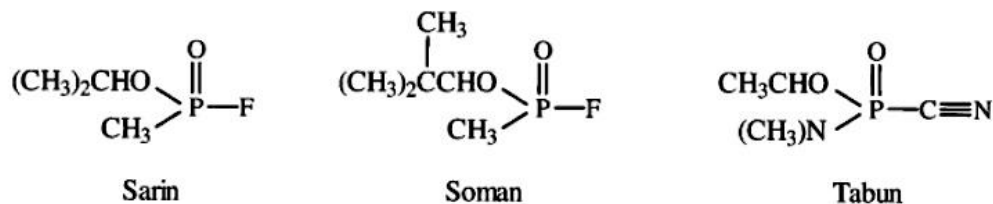
آفت کش‌ها را بر اساس منشأ و مواد شیمیایی موجود می‌توان به گروه‌های زیر طبقه بندی نمود:

۱-۱-۱- آفت کش‌های کلره^۲

آفت کش‌های کلره به‌طور وسیعی علیه آفات و حشرات موذی، مورد استفاده قرار گرفته است. ددت معروف‌ترین آفت کش این گروه است. از مهمترین خصوصیات این سموم می‌شود به پایداری طولانی آنها در محیط و طیف وسیع حشره‌کشی آنها اشاره نمود [۱].

۱-۲-۱- آفت کش‌های فسفره^۳

تهیه ترکیبات ارگانوفسفره به اوایل قرن نوزدهم بازمی‌گردد که اولین بار مشتقات استری از الکل‌ها و فسفریک اسید تهیه گردید. علی‌رغم تعداد زیادی از ترکیبات ارگانوفسفره تا دهه‌های اول قرن بیستم، خواص سمیت آنها تا دهه سوم قرن بیستم ناشناخته بود. تا اینکه در سال ۱۹۴۰ دو گروه تحقیقاتی، یکی به سرپرستی بی سی ساندرز^۴ در انگلیس و دیگری در آلمان به سرپرستی گرهارد شرودر^۵ ترکیبات ارگانوفسفره فوق‌العاده سمی با قابلیت استفاده در جنگ افزارهای شیمیایی را تهیه کردند. نمونه‌هایی از این ترکیبات سارین، سومان و تابون بودند که دو مورد اول از ترکیبات فسفولئوریدی و دومی از ترکیبات فسفوسیانیدی بود که به عنوان عامل اعصاب نیز شناخته می‌شوند [۲]. ساختار این ترکیبات را می‌توان در شکل (۱-۱) مشاهده نمود.



شکل (۱-۱) ساختار اولین نمونه‌های سموم ارگانوفسفره تهیه شده به عنوان جنگ افزارهای شیمیایی [۲].

^۱-Paul Muller

^۲-Organochlorine insecticides

^۳-Organophosphate insecticides

^۴- B. C. Saunders

^۵- Gerhard Schruder

از بین این ترکیبات، سارین ترکیبی بی رنگ و بی بو بوده و نزدیک به ۵۰۰ برابر سمی تر از سیانید می باشد. در خلال جنگ ایران و عراق مقادیر زیادی از این ترکیب توسط دولت عراق مورد استفاده قرار گرفت. همچنین این ترکیب منجر به مرگ ۵۰۰۰ نفر در جریان بمباران شیمیایی حلبچه گردید. گروه شرودر در سالهای ۱۹۴۲ و ۱۹۴۴ ترکیبات با سمیت کمتر مثل پاراتیون^۱ را نیز تهیه نمود که در حال حاضر به عنوان آفت کش مورد استفاده قرار می گیرد. تا سال ۱۹۷۰ بیش از ۲۰۰ نوع از ترکیبات مختلف ارگانوفسفره به عنوان آفت کش تهیه و به بازار عرضه گردید.

مکانیسم عمل سموم ارگانوفسفره کاملاً مشابه یکدیگر و همراه با تاثیر بر روی سیستم عصب مرکزی می باشد. در واقع این سموم به عنوان مسدود کننده سایت فعال آنزیم استیل کولین استراز^۲ (AChE) عمل می کنند. AChE وظیفه تبدیل استیل کولین (ACh) را به کولین بر عهده دارد. استیل کولین در واقع یک انتقال دهنده عصبی فعال در فضای سیناپسی است. این آنزیم یک آنزیم فوق العاده فعال است به طوری که یک عدد از آن قادر است بیش از ۲۵۰۰۰ مولکول ACh را به کولین تبدیل کند. طی فرایند انتقال عصبی، ACh از سلول عصبی به فضای سیناپسی تراوش می کند و پس از اتصال به گیرنده های موجود بر روی سلول عصبی مجاور منجر به انتقال پیام عصبی می گردد. توقف پیام عصبی، با تبدیل ACh به کولین صورت می پذیرد. پس از انجام واکنش، گروه استات سریعاً طی چند میکروثانیه هیدرولیز و جدا می گردد. برخی ترکیبات مانند کربامات ها نیز سایت فعال این آنزیم را مسدود می کنند اما پس از چند دقیقه جدا می گردند، درحالی که ترکیبات ارگانوفسفره اتصال قوی و همراه با پیوند کووالانسی با سایت فعال، ایجاد کرده که جدا شدن آنها ساعت ها و گاهی اوقات روزها به طول می انجامد. مسدود کننده های برگشت پذیر را گاهی اوقات به عنوان دارو برای کنترل برخی بیماری های سیستم عصبی مانند آلزایمر به کار می برند [۳]. مسدود شدن برگشت ناپذیر آنزیم AChE منجر به فلج شدگی ماهیچه ای، تشنج، اختلالات تنفسی، کاهش شدید ضربان قلب و در نهایت مرگ بر اثر خفگی می گردد. سموم آفت کش با ورود به بدن موجود زنده دستخوش متابولیسم می گردد و به ترکیباتی تبدیل می شود که بر روی سیستم عصبی موجود زنده اثر می گذارد.

۱-۱-۳- کربامات ها^۳

کربامات ها از نظر مکانیسم عمل بر روی حشرات شبیه آفت کش های فسفره هستند. از مهمترین سمومی که در این گروه قرار دارند می توان کارباریل، پروپوکسور، فورادان آلدیکارپ را نام برد [۱].

۱-۱-۴- آفت کش های پیروتروئید^۴

این گروه از سموم نسل جدیدی از حشره کش ها را بوجود آورده است. منشاء این گروه از سموم از گل پیرتر

۱- Parathion

۲- Acetylcholinesterase

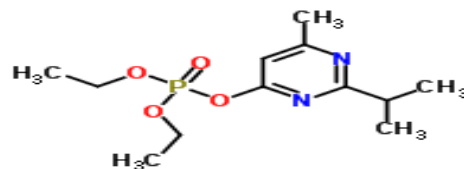
۳- Carbamates

۴- Pyrethroid insecticides

بوده است که مبدأ آن ایران می‌باشد. از نظر ساختمان شیمیایی، استر یک اسید و الکل می‌باشند. در دهه ۱۹۵۰ این گروه بصورت مصنوعی سنتز شدند. اولین گروه از این سموم که به بازار عرضه شدند در مقابل نور سریعاً تجزیه می‌شدند و به طور موثر بر کیفیت آب‌های زیرزمینی اثر نمی‌گذاشتند و آب‌های نوشیدنی را آلوده نمی‌کردند. متعاقباً بر روی فرمول شیمیایی آنها کارهای فراوانی انجام پذیرفت و سمومی به بازار عرضه گردید که خاصیت ابقائی بیشتری در طبیعت داشتند [۱].

۱-۲- دیازینون^۱

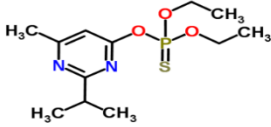
دیازینون یکی از آفت‌کش‌های اورگانوفسفره پرمصرف بوده که در سال ۱۹۵۲ توسط شرکت سویسی - Ciba Geigy سنتز شد. دیازینون آفت‌کشی غیر سیستماتیک می‌باشد که در گذشته در مناطق مسکونی برای کنترل سوسک حمام، مورچه و کک به کار گرفته می‌شد [۴]. دیازینون مایعی بی‌رنگ متمایل به قهوه‌ای با بویی شبیه مرکاپتان^۲ و نقطه جوش °C ۱۴۴ است. این ترکیب در آب محلول بوده و به سهولت در بیشتر الکل‌ها، اترها، ترکیبات آروماتیک و کتون‌ها حل می‌شود، اما در هیدروکربن‌های آلیفاتیک حلالیت کمی دارد. در جدول (۱-۱) خصوصیات شیمیایی و فیزیکی دیازینون مشاهده می‌شود [۴]. دیازینون با ورود به بدن فرایند متابولیسمی پیچیده‌ای را طی می‌نماید. در واقع این سم موقع ورود به بدن به ترکیب دیازوکسون^۳ (شکل ۱-۲) تبدیل می‌گردد که دارای سمیت بیشتری نسبت به دیازینون می‌باشد. هر دو ترکیب می‌توانند تحت تاثیر متابولیسم بیشتری قرار گیرند و به ترکیبات سمی‌تر دیگری چون دی‌اتیل فسفونیک‌اسید و دی‌اتیل فسفونتیوییک اسید تبدیل گردند. با توجه به سمیت بالای ترکیبات ارگانوفسفره و استفاده گسترده از آنها به عنوان آفت‌کش قوی، سالانه مقادیر زیادی از این ترکیبات به محیط زیست وارد می‌گردد و منجر به بروز مشکلاتی برای انسان و سایر حیوانات شده است. دیازینون با نحوه اثر تنفسی، تماسی و گوارشی طیف وسیعی از آفات جونده و مکنده را کنترل می‌کند و علاوه بر خاصیت تماسی، دارای خاصیت نفوذی (عبور از برگ) نیز می‌باشد ولی داخل بافت گیاهان حرکت نمی‌نماید.



شکل (۱-۲) ساختار شیمیایی دیازوکسون [۵]

^۱-Diazinon
^۲- Mercaptan
^۳- Diazoxon

جدول (۱-۱) خصوصیات شیمیایی و فیزیکی دیازینون [۴]

	ساختار شیمیایی
$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$	فرمول مولکولی
<i>o,o</i> دی اتیل <i>o</i> -[۴-متیل-۶-(پروپان-۲-یل)-پیریمیدین-۲-یل] فسفروتیوات	نام سیستماتیک
۱/۱۱۸	دانسیته (g/cm ³ at 20°C)
۳۰۴/۳۵	جرم مولی (g/mol)
۱۴۴	دمای جوش (°C)
۴۰	حلالیت در آب (mg/L at 2°C)
۳/۸۱	log P(octanol/water)

۳-۱- روش‌های استخراج

استخراج یکی از بخش‌های مهم فرایند آماده‌سازی نمونه محسوب می‌گردد و معمولاً با هدف جدایش گونه مورد بررسی از بافت اصلی‌اش به کار می‌رود. گاهی اوقات استخراج علاوه بر این که منجر به جدایش گونه می‌گردد منجر به تغلیظ و پاکسازی آن نیز می‌شود. معمولاً برای استخراج سعی بر این است که فاز استخراج کننده دارای ویژگی عدم امتزاج پذیری با بافت نمونه باشد. از طرفی روش‌های استخراج را می‌توان بر اساس حالت فاز استخراج کننده به استخراج مایع-مایع، استخراج فاز جامد و استخراج با سیال فوق بحرانی دسته‌بندی نمود. این روش‌ها جزو روش‌های سنتی استخراج محسوب می‌گردند. بسیاری از روش‌های استاندارد آنالیز، مبتنی بر استفاده از استخراج مایع-مایع و استخراج فاز جامد است ولی به دلیل استفاده از مقادیر زیاد حلال‌های سمی و جاذب‌های گرانتقیمت و از طرفی پیچیدگی و دشواری این روش‌ها، توجه محققین به سمت استفاده از روش‌های ساده، ارزان و دوستدار محیط زیست معطوف شده است. توسعه روش‌های ریزاستخراج^۱ دستاورد دو دهه تلاش پژوهشگران در راستای بهبود روش‌های استخراج و آماده‌سازی نمونه می‌باشد.

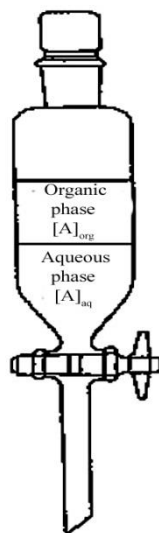
۱-۳-۱- استخراج مایع-مایع

هدف از استخراج مایع-مایع، انتقال مواد حل شده مورد نظر از یک محلول مایع به محلول مایع دیگری است که نسبت به هم غیر قابل امتزاج هستند. عموماً مواد حل شده از یک محلول آبی با حجم بیشتر به درون یک حلال آلی استخراج می‌شوند. در استخراج مایع-مایع، pH محلول باید به گونه‌ای تنظیم شود که آنالیت به شکل مولکولی خود

^۱-Microextraction

تبدیل شود، سپس محلول چندین مرتبه با حلال آلی امتزاج ناپذیر با آب در قیف جداکننده (شکل ۱-۳) به شدت هم زده می‌شود تا امولسیون موقتی تشکیل شود. مساحت سطح تماس بین دو فاز باید به قدر کافی زیاد باشد تا انتقال جرم آنالیت حل شده از یک فاز به فاز دیگر تسریع شود. امولسیون تشکیل شده باید شکسته شود تا دو فاز مایع پیوسته اما غیر قابل امتزاج را تشکیل دهد [۶]. وسیع‌ترین کاربرد این روش در اندازه‌گیری فلزات با مقادیر کم در مواد معدنی و آلی فلزی گوناگون است. برای مثال، استخراج گزینش‌پذیر فلزات به صورت کمپلکس‌های رنگی در تجزیه نمونه‌های زمین‌شناسی، فلزشناسی، محصولات نفتی، مواد غذایی، بافت‌های گیاهی، جانوری و مایعات بدن را می‌توان نام برد. شیوه‌های استخراج برای گونه‌های آلی خالص، گزینش‌پذیری سیستم‌های شامل فلزات را ندارد، که به علت عدم وجود عامل کمپلکس‌کننده و واکنش‌های استتار مناسب، برای گونه‌های آلی می‌باشد. با این وجود، گروهی از ترکیبات نظیر هیدروکربن‌ها، اسیدها، چربی‌ها، موم‌ها و ... را می‌توان قبل از تجزیه توسط سایر روش‌ها، جداسازی نمود [۷].

استخراج مایع-مایع به دلیل سادگی و عدم نیاز به دستگاه‌های گران قیمت و پیچیده، کاربرد فراوانی در پیش‌تغلیظ و استخراج در آنالیزهای زیست محیطی دارد. البته با وجود کاربردهای فراوان دارای معایبی نیز می‌باشد. تبخیر زیاد حلال و دور ریختن حلال‌های گران قیمت و اغلب اشتغال‌پذیر از معایب اساسی روش است. همچنین استخراج مایع-مایع شامل چندین مرحله آماده‌سازی و استخراج است که آلودگی و از دست رفتن نمونه در هر مرحله را به دنبال دارد. اگر امولسیون بسیار آهسته یا به طور ناقص شکسته شود مشکل‌ساز می‌گردد. در مجموع زمان و هزینه آنالیز بالا است. با توجه به روش‌های جدید، استخراج مایع-مایع در کارهای تجزیه‌ای محدود شده است.



شکل (۱-۳) ثقیف جداکننده برای استخراج مایع-مایع [۶]