

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

جمهوری اسلامی ایران
وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



گروه شیمی

اندازه گیری علف کش های 2,4-D و تری فلورالین در نمونه های آبی با

استفاده از کروماتوگرافی گازی بعد از استخراج با فاز جامد

پژوهشگر:

معصومه فراهانی

استاد راهنما:

دکتر غلامحسن عظیمی

استاد مشاور:

دکتر محمد رضا سنگی

دانشگاه اراک

تابستان ۱۳۸۸

«پروردگارا! دور است که آنان پادشاهان حشمان را از من دریابند و آنچه ایشان را بر گردن من است به نامی بکنارم، و وظیفه ام را در خدمت به ایشان به جای آورم.»

پس یاری ام نای برترین کسی که از او یاری خواهند، و تو نیتهم فرمای راهناترین کسی که به او روی آورند.»

تقدیم به

پدر و مادرم به پاس مهر جاودانشان...

والدترین پاس یازدهان را سزود که برترین دانش، یزدان پرستی است...

باساس از رهنمودها، زحمات بی دریغ و حمایت های مستر استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر غلامن علیی، که با حسن خلق و شکیبایی در تمامی مراحل انجام این پایان نامه مراداری نموده

اند. چه در تمام این مدت از ایشان آموختم، تلاش بی پایان را در مسیر حرکت به سوی هدف و در این مسیر، موانع نیتند جز آنچه که هرگاه چشم ایمان را از هدف دور نگاه داریم، آنها را

خواهیم دید.

از جناب آقای دکتر سکنی، که بار اهنایی ایشان مرا مورد لطف قرار دادند، پاسگزارم. و نیز از اساتید ارجمند جناب آقای دکتر ذوالقزین و جناب آقای دکتر شمس که داورای این

پایان نامه را پذیرفتند، کمال تشکر را دارم.

شایسته است از معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه اراک به دلیل حمایت های مالی ایشان در اجرای این پروژه، تشکر و قدردانی به عمل آید.

چکیده

اندازه گیری علف کش های 2,4-D و تری فلورالین در نمونه های آبی با استفاده از

کروماتوگرافی گازی بعد از استخراج با فاز جامد

انواع بسیاری از علف کش ها در فرایندهای کشاورزی مورد استفاده قرار می گیرند. به دلیل استفاده گسترده علف کش ها، باقی مانده آنها در آب های سطحی یافت می شوند. تقاضای روش های سریع قابل اطمینان برای اندازه گیری غلظت علف کش ها در آب های طبیعی، با هدف کاهش خطرات مرتبط با مصرف آنها، رو به افزایش است. در این تحقیق علف کش های 2,4-D و تری فلورالین مورد اندازه گیری قرار گرفتند. روش استخراج با فاز جامد و کروماتوگرافی گازی با آشکارساز ربایش الکترون برای اندازه گیری این ترکیبات در آب به کار گرفته شدند. علف کش ها در ۱۰۰ ml نمونه آب، توسط دیسک C-18 استخراج شدند و شویس دیسک با استفاده از مخلوط حلال اتیل استات/متانول (۱:۲) صورت گرفت. 2,4-D ترکیبی با فراریت پایین و از نظر حرارتی پایدار است، لذا جهت آنالیز با GC باید مشتق سازی شود. بعد از استخراج، مشتق سازی درون لوله موئین با استفاده از پنتافلورو بنزیل برماید (PFBBBr) انجام شد. تری اتیل آمین (TEA) به منظور کاتالیزور واکنش به کار رفت. تأثیر مقدار عامل مشتق ساز، زمان و دمای مشتق سازی، مقدار کاتالیزور و نوع حلال بر راندمان مشتق سازی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، تأثیر عوامل مختلف بر استخراج، از جمله انتخاب حلال شویس، حجم شویس، pH نمونه، افزایش نمک و سرعت جریان، مطالعه شد. پارامترهای تجزیه ای از قبیل فاکتور تغلیظ (EF)، حد تشخیص (LOD) و دقت روش (RSD) نیز تعیین شدند. LOD، EF

و RSD به ترتیب ۱۳۱/۵، ۶/۱ و ۴/۰٪ برای 2,4-D و ۱۳۳/۸، ۶/۳ و ۳/۶٪ برای تری فلورالین حاصل شد. راندمان علف کش ها با استفاده از اجرای این روش برای نمونه های حقیقی ۹۴٪ تا ۱۱۲٪ به دست آمد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	۱. مقدمه
۲	۱-۱ مقدمه
۳	۲-۱ تاریخچه بکارگیری آفت کش ها
۴	۳-۱ طبقه بندی آفت کش ها
۴	۱-۳-۱ علف کش ها
۴	2,4-D ۱-۱-۳-۱
۵	۲-۱-۳-۱ تری فلورالین
۶	۴-۱ اندازه گیری آفت کش ها
۷	۱-۴-۱ استخراج با فاز جامد
۸	۱-۱-۴-۱ مراحل استخراج با فاز جامد
۱۰	۲-۱-۴-۱ شیوه های استخراج با فاز جامد
۱۱	۳-۱-۴-۱ اشکال مختلف جاذب های مورد استفاده در SPE
۱۲	۴-۱-۴-۱ جاذب های متداول در RP-SPE
۱۳	۵-۱-۴-۱ نقش pH در RP-SPE
۱۴	۶-۱-۴-۱ شویش جاذب در شیوه RP-SPE
۱۴	۷-۱-۴-۱ برخی مفاهیم
۱۵	۲-۴-۱ اندازه گیری آفت کش ها به روش کروماتوگرافی گازی (GC)
۱۵	۱-۲-۴-۱ مشتق سازی و اهداف آن
۱۶	۲-۲-۴-۱ مشتق سازی در کروماتوگرافی گازی
۱۶	۳-۲-۴-۱ دستگاه کروماتوگراف گازی
۱۸	۴-۲-۴-۱ آشکارساز ربایش الکترون (ECD)

۲۰	۲. مروری بر تحقیقات گذشته
۲۱	۲-۱ مروری بر تاریخچه
۲۱	۲-۱-۱ 2,4-D
۲۷	۲-۱-۲ تری فلورالین
۳۲	۳. بخش تجربی
۳۳	۳-۱ مواد شیمیایی
۳۳	۳-۱-۱ ترکیبات مورد مطالعه
۳۴	۳-۱-۲ سایر ترکیبات و حلال های مورد استفاده
۳۶	۳-۲ تجهیزات و دستگاه های مورد استفاده
۳۶	۳-۳ نرم افزارهای مورد استفاده
۳۷	۳-۴ تهیه محلول ها
۳۷	۳-۵ روش کار
۳۷	۳-۵-۱ نمونه برداری
۳۸	۳-۵-۲ آماده سازی نمونه به روش استخراج با فاز جامد
۳۹	۳-۵-۳ اندازه گیری نمونه ها توسط تکنیک GC-ECD
۳۹	۳-۵-۳-۱ مشتق سازی
۴۰	۳-۵-۳-۲ مقایسه زمان های بازداری و برنامه ریزی دمایی
۴۲	۳-۵-۳-۳ بررسی آنالیز همزمان
۴۲	۳-۵-۳-۴ آنالیز کمی
۴۴	۴. بحث و نتیجه گیری
۴۵	۴-۱ گستره خطی
۴۶	۴-۲ بهینه سازی عوامل مؤثر بر مشتق سازی

۴۶	۱-۲-۴ مقدار عامل مشتق ساز
۴۷	۲-۲-۴ بهینه سازی شرایط دما و زمان
۴۸	۳-۲-۴ بررسی اثر کاتالیزور
۴۹	۴-۲-۴ بررسی مکانیسم واکنش
۵۱	۵-۲-۴ مطالعه اثر حلال
۵۲	۳-۴ بهینه سازی عوامل مؤثر بر فرآیند استخراج
۵۲	۱-۳-۴ انتخاب حلال
۵۳	۲-۳-۴ اثر نمک
۵۵	۳-۳-۴ اثر pH
۵۷	۴-۳-۴ اثر سرعت جریان
۵۹	۵-۳-۴ مقدار حلال شویش
۶۱	۴-۴ منحنی درجه بندی
۶۳	۵-۴ حد تشخیص
۶۴	۶-۴ بررسی دقت روش (RSD)
۶۵	۷-۴ تعیین حجم رسوخ
۶۶	۸-۴ ظرفیت دیسک
۶۹	۹-۴ آنالیز نمونه حقیقی
۶۹	۱-۹-۴ نمونه آب رودخانه شرا
۷۰	۲-۹-۴ نمونه آب شهر
۷۱	۱۰-۴ نتیجه گیری
۷۲	فهرست منابع
	چکیده انگلیسی

فهرست جداول

صفحه	عنوان
	۱. مقدمه
۱۱	جدول ۱-۱. برخی جاذب های معمول در SPE
	۳. بخش تجربی
۳۳	جدول ۱-۳. برخی مشخصات ترکیبات مورد مطالعه
۳۵	جدول ۲-۳. مشخصات برخی ترکیبات مورد استفاده
۳۵	جدول ۳-۳. مشخصات حلال های مورد استفاده
۴۰	جدول ۴-۳. برنامه ریزی دمایی آون
۴۱	جدول ۵-۳. زمان های بازداری ترکیبات
	۴. بحث و نتیجه گیری
۵۱	جدول ۱-۴. مطالعه اثر حلال بر پیشرفت واکنش
۵۲	جدول ۲-۴. تأثیر نوع حلال بر راندمان استخراج
۵۴	جدول ۳-۴. اثر نمک بر راندمان استخراج
۵۶	جدول ۴-۴. اثر pH بر راندمان استخراج
۵۸	جدول ۵-۴. اثر سرعت جریان عبور نمونه بر راندمان استخراج
۵۹	جدول ۶-۴. تأثیر حجم حلال شویش بر راندمان استخراج
۶۳	جدول ۷-۴. مشخصات منحنی درجه بندی و حدتشخیص
۶۴	جدول ۸-۴. بررسی دقت روش
۶۵	جدول ۹-۴. حجم نمونه و راندمان استخراج
۶۸	جدول ۱۰-۴. بررسی فاکتور تغلیظ
۶۹	جدول ۱۱-۴. نتایج حاصل از آنالیز نمونه آب رودخانه شرا

فهرست تصاویر

صفحه	عنوان
	۱. مقدمه
۸	شکل ۱-۱. مراحل استخراج با فاز جامد
۱۲	شکل ۱-۲. اشکال مختلف جاذب های مورد استفاده در SPE
۱۳	شکل ۱-۳. انتخاب مکانیسم و جاذب در SPE
	۳. بخش تجربی
۳۲	شکل ۱-۳. 2,4-D
۳۲	شکل ۲-۳. تری فلورالین
۳۳	شکل ۳-۳. پنتاکلرو نیترو بنزن
۳۳	شکل ۳-۴. پنتا فلورو بنزیل برماید
۳۴	شکل ۳-۵. تری اتیل آمین
۴۰	شکل ۳-۶. GC-ECD کروماتوگرام
	۴. بحث و نتیجه گیری
۴۴	شکل ۱-۴. گستره خطی 2,4-D
۴۵	شکل ۲-۴. گستره خطی تری فلورالین
۴۶	شکل ۳-۴. نمودار بهینه سازی مقدار عامل مشتق ساز
۴۷	شکل ۴-۴. نمودار بهینه سازی اثر دما و زمان
۴۸	شکل ۵-۴. نمودار بهینه سازی اثر کاتالیزور
۵۳	شکل ۶-۴. نمودار اثر نوع حلال بر راندمان استخراج

- ۵۵ شکل ۴-۷. نمودار اثر افزایش نمک بر راندمان استخراج
- ۵۷ شکل ۴-۸. نمودار اثر pH بر راندمان استخراج
- ۵۸ شکل ۴-۹. نمودار اثر سرعت جریان بر راندمان استخراج
- ۶۰ شکل ۴-۱۰. نمودار تأثیر حجم حلال شویش بر راندمان استخراج
- ۶۰ شکل ۴-۱۱. نمودار تأثیر حجم حلال شویش بر راندمان استخراج
- ۶۱ شکل ۴-۱۲. منحنی درجه بندی 2,4-D
- ۶۲ شکل ۴-۱۳. منحنی درجه بندی تری فلورالین
- ۶۲ شکل ۴-۱۴. GC-ECD کروماتوگرام حاصل از استخراج نمونه های ۲۵ تا ۹۰۰ $\mu\text{g/L}$
- ۶۶ شکل ۴-۱۵. نمودار تأثیر حجم نمونه بر راندمان استخراج
- ۶۷ شکل ۴-۱۶. نمودار پاسخ دستگاه بر حسب جرم 2,4-D استخراج شده
- ۶۸ شکل ۴-۱۷. نمودار پاسخ دستگاه بر حسب جرم تری فلورالین استخراج شده
- ۶۹ شکل ۴-۱۸. GC-ECD کروماتوگرام حاصل از آنالیز نمونه آب رودخانه شراة
- ۷۰ شکل ۴-۱۹. GC-ECD کروماتوگرام حاصل از آنالیز نمونه آب شهر

فصل اول

مقدمه

۱-۱ مقدمه

آب یکی از مهمترین و بنیادی ترین عوامل حیات موجودات زنده است، از این رو جلوگیری از آلودگی آب نیز به همان نسبت مهم و مورد توجه می باشد. عوامل آلوده کننده آب بسیار گوناگون هستند و می توانند منابع آب های زیرزمینی و آب های سطحی را آلوده کنند.

آلاینده های آب های سطحی سه بخش می باشند:

- آلاینده های صنعتی

- فاضلاب خانگی

- آلاینده های کشاورزی [۱].

آلودگی منابع آب توسط آفت کش ها یک موضوع شایع، با اهمیت بین المللی است. در دهه های اخیر، آفت کش ها جزء ضروری دنیای کشاورزی بوده اند. به منظور بهبود کیفیت محصولات کشاورزی، تقاضای تولید و توزیع آفت کش ها افزایش یافته است، اما احتمال بکارگیری نادرست آنها بسیار زیاد می باشد. به دنبال رشد روز افزون جمعیت، مصرف مواد غذایی به ویژه تولیدات کشاورزی نیز افزایش یافته است، در نتیجه این امر کشاورزان را بر آن داشته که میزان محصولات خود را افزایش دهند. افزایش کشت محصولات، متعاقباً "افزایش مصرف سموم آفت کش را به همراه داشته است. به دلیل عدم توجه و آگاهی کشاورزان در بکارگیری صحیح سموم و همچنین بارندگی های جوی و ... سموم کشاورزی وارد آب رودخانه ها و دریا ها می شوند. در این رابطه افزایش آگاهی عموم افراد از خطرات جبران ناپذیر این آلاینده ها ضروری است. تماس کوتاه مدت و دراز مدت با سموم عواقب زیانباری، شامل سرطان زایی، بیماری های پوستی، سیستم عصبی، تنفسی و ... به دنبال دارد.

تعریفی که آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا (EPA)^۱ در مورد آفت کش ها ارائه داده، بدین صورت است که: آفت کش^۲ ماده یا مخلوطی از مواد است که به منظور پیشگیری، نابودی، دفع، یا کاهش هر گونه آفت به کار می رود و یا هر عامل فیزیکی-شیمیایی یا بیولوژیکی که بتواند یک آفت گیاهی یا جانوری را از بین ببرد [۲].

1- Environmental Protection Agency
2- Pesticide

۲-۱ تاریخچه بکار گیری آفت کش ها

بشر کشاورزی را ۸۰۰۰ سال قبل از میلاد شروع کرد. سومریان ۲۵۰۰ سال قبل از میلاد مبارزه با حشرات مزاحم را با بکار بردن ترکیبات سولفوردار آغاز کردند. ۱۲۰۰ سال قبل از میلاد چینی ها نیز از ترکیبات جیوه و آرسنیک استفاده می کردند. در نتیجه اولین نسل آفت کش ها ترکیباتی بودند بسیار سمی، همچون آرسنیک و سیانید هیدروژن که استفاده از آنها به دلیل سمیت فوق العاده حذف گردید. دومین نسل از آفت کش ها به صورت سنتزی و ارگانیک بودند. د.د.ت به عنوان اولین حشره کش^۱ سنتزی، در سال ۱۸۷۴ توسط Zidler سنتز شد و Muller در اواخر دهه ۱۹۳۰ خواص حشره کشی آن را کشف نمود. این حشره کش طی جنگ جهانی دوم در کنترل مالاریا و تیفوس به شدت کاربرد داشته است. پس از آن در سال ۱۹۴۴ اولین علف کش^۲، به نام 2,4-D^۳ مورد استفاده قرار گرفت. آفت کش های آلی کلردار^۴ به زودی گسترش پیدا کردند. سپس آفت کش های آلی فسفر دار^۵ و کاربامات-ها^۶ در طول سال های ۱۹۴۵ تا ۱۹۵۵ توسعه یافتند. تری آزین ها^۷ در فاصله سال های ۱۹۵۵ تا ۱۹۶۰ به بازار عرضه شدند. دسته ای دیگر از آفت کش ها پایروترئوئیدها^۸ بودند که در دهه ۱۹۷۰ ظاهر شدند. به این ترتیب به منظور محافظت محصولات کشاورزی از خطر آفات، هر روز آفت کش های جدید تری به بازار عرضه می شود. بعد از جنگ جهانی دوم، استفاده از آفت کش ها به سرعت افزایش یافته و در حال حاضر بیش از ۱۶۰۰ نوع آفت کش در دسترس است. سالیانه حدود ۴/۴ میلیون تن آفت کش مورد استفاده قرار می گیرد که ارزشی بیش از ۲۰ بیلیون دلار را در بر می گیرد [۳].

- 1- Insecticide
- 2- Herbicide
- 3- 2,4-Dichlorophenoxy Acetic Acid
- 4- Organochlorinated Pesticide
- 5- Organophosphorous Pesticide
- 6- Carbamate
- 7- Triazine
- 8- Pyrethroid

۱-۳ طبقه بندی آفت کش ها

آفت کش ها را می توان به طرق مختلف تقسیم بندی نمود. یکی از مناسب ترین تقسیم بندی ها بر حسب نوع استفاده آنها در آفات مختلف است که می توان به حشره کش ها، قارچ کش ها^۱، علف کش ها و ... تقسیم نمود. با توجه به این که ترکیبات مورد بررسی در این مطالعه از دسته علف کش ها می باشد، بنابراین توضیحات مختصری در این رابطه در بخش های بعدی آورده می شود.

۱-۳-۱ علف کش ها

علف کش ها را می توان به چند روش تقسیم بندی کرد:

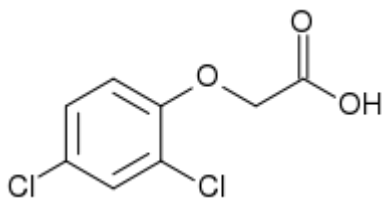
الف- طبقه بندی شیمیایی، که خود به دو دسته آلی و معدنی تقسیم می شود. به عنوان مثال دی نیتروآنیلین ها^۲ و فنوکسی اسیدها^۳ از دسته ترکیبات آلی و مس سولفات و سولفوریک اسید از دسته ترکیبات معدنی می باشند.

ب- طبقه بندی بر اساس نحوه مصرف، که بر اساس مصرف بر روی برگ ها و مصرف بر روی خاک تقسیم می شود. برای مثال نیتروفن^۴ و پاراکوات^۵ بر روی برگ و آلاکلر^۶ و متازول^۷ بر روی خاک مصرف می شوند [۴].

۱-۳-۱-۱ 2,4-D

نام آیوپاک: 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid

فرمول مولکولی: $C_8H_6Cl_2O_3$



- 1- Fungicide
- 2- Dinitroaniline
- 3- Phenoxy Acid
- 4- Nitrofen
- 5- Paraquat
- 6- Alachlor
- 7- Metazole

جرم مولی: ۲۲۱/۰۳۹۶ g/mol

نقطه جوش: (۰/۴mmHg) ۱۶۰°C

حلالیت در آب: ۸۹۰ mg/l در ۲۵ °C

pK_a: ۲/۸

علف کشی از گروه فنوکسی استیک اسید (اکسین) می باشد. علف کش های اسیدی از دهه ۱۹۵۰ بطور گسترده برای کنترل علف های هرز پهن برگ استفاده می شوند. نسبتاً ارزان هستند و حتی در غلظت های پایین، بسیار قوی می باشند [۵]. 2,4-D از نظر شیمیایی کاملاً پایدار است، اما استرهای آن به سرعت هیدرولیز می شوند. تجزیه میکروبی 2,4-D به تجزیه سریع آن در آب کمک می کند (نیمه عمر ۱ هفته). همچنین نور یا اشعه ماورای بنفش سبب تجزیه محلول های آبی این علف کش می شود. فنوکسی اسیدها بدلیل حلالیت بالایی که در آب دارند، توسط زهکشی^۱ یا نفوذ طبیعی وارد آب های سطحی می شوند [۶،۷].

۲-۱-۳-۱ تری فلورالین^۲

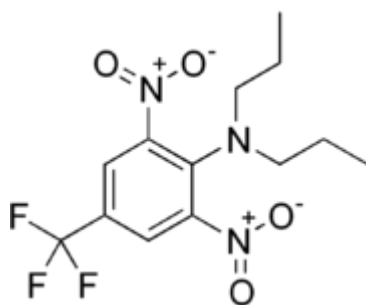
نام آیوپاک: 2,6-dinitro-N,N-dipropyl-4-(trifluoromethyl)aniline

فرمول مولکولی: C₁₃H₁₆F₃N₃O₄

جرم مولی: ۳۳۵/۲۸۵۳ g/mol

نقطه جوش: ۱۳۹ °C

حلالیت در آب: ۰/۲-۰/۴ mg/l در ۲۵ °C



یک علف کش دی نیترو آنیلین است. این ترکیب به طور گسترده از دهه ۱۹۷۰ به منظور کنترل علف های هرز در کشاورزی استفاده می شود و یک آلاینده مهم برای منابع آب های سطحی می باشد.

1- Drainage
2- Trifluralin

به دلیل حضور تری فلورالین در غلظت های کم^۱ در محیط زیست، توسعه روش هایی با حساسیت بالا برای اندازه گیری این علف کش حائز اهمیت است [۸]. این ترکیب شدیداً^۲ جذب خاک می شود و تقریباً^۳ نامحلول در آب است. پایداری این علف کش در خاک بسته به شرایط محیط متوسط تا زیاد است. توسط میکروارگانیسم های^۴ خاک تجزیه می شود. ممکن است پس از استفاده، در سطح خاک باقی مانده و به وسیله اشعه ماورای بنفش تجزیه شود و یا تبخیر گردد. نیمه عمر این علف کش در خاک ۱/۵ تا ۶ ماه می باشد. بسته به خشکی یا شرایط آب و هوایی ممکن است تا ۱۲ ماه افزایش یابد. تجزیه نوری، تبخیر شدن و تجزیه میکروبی باعث رفع تری فلورالین از آب های سطحی می شوند که هر فرآیند نیمه عمری بین چند روز تا چند هفته دارد [۹، ۱۰].

۱-۴ اندازه گیری آفت کش ها

اندازه گیری باقی مانده آفت کش ها در آب مشکل است، چرا که این ترکیبات در سطوح غلظتی بسیار پایین واقع شده اند. آفت کش ها معمولاً^۵ با تنوع زیاد و تحت ویژگی های فیزیکی- شیمیایی مختلف وجود دارند و با غلظت های بالایی از ترکیبات مزاحم همراه هستند.

مراحل آنالیز آفت کش ها عبارتند از:

نمونه برداری^۶، آماده سازی نمونه^۴، آنالیز^۵ و جمع آوری اطلاعات.

آماده سازی نمونه، شامل جداسازی و پیش تغلیظ آنالیت می باشد که معمولاً^۷ نیمی از کل زمان آنالیز را در بر می گیرد [۱۱]. آفت کش ها در نمونه های آب معمولاً^۷ توسط استخراج مایع- مایع (LLE)^۶ یا استخراج با فاز جامد (SPE)^۷ تغلیظ می شوند [۱۲].

-
- 1- Trace
 - 2- Microorganism
 - 3- Sampling
 - 4- Pre-treatment
 - 5- Analysis
 - 6- Liquid-Liquid Extraction
 - 7- Solid-Phase Extraction

از دهه ۱۹۷۰، استخراج با فاز جامد به عنوان یک تکنیک جایگزین با غلبه بر معایب استخراج مایع-مایع مورد استفاده قرار گرفت. از معایب استخراج با فاز مایع، مصرف مقادیر زیاد حلال سمی، خطرات زیست محیطی، استفاده از ظروف شیشه ای متعدد و در نتیجه افزایش هزینه است. این شیوه، اغلب با تشکیل امولسیون^۱ همراه است که عمل استخراج را مشکل می سازد و از معایب دیگر روش، به آسانی اتوماتیک نشدن آن می باشد. این معایب در استخراج با فاز جامد بر طرف شده است. از مزایای استخراج با فاز جامد، مقادیر بالای بازیابی آنالیت ها، آسانی اتوماسیون، کم شدن مصرف حلال ها و در نهایت ساده و سریع بودن آن است. به همین دلیل این روش کاربردهای زیادی در آماده سازی نمونه های زیست محیطی، کلینیکی و دارویی دارد [۱۳].

علف کش ها در آب معمولاً توسط کروماتوگرافی گازی (GC)^۲ و یا کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC)^۳ اندازه گیری می شوند، که اغلب GC به دلیل مزایایی از قبیل تفکیک بالا، جداسازی سریع، هزینه پایین و اتصال آسان با آشکارسازهای حساس و گزینش پذیر ترجیح داده می شود [۱۲].

۱-۴-۱ استخراج با فاز جامد

استخراج با فاز جامد روشی برای آماده سازی نمونه قبل از ورود آن به مرحله تجزیه دستگاهی می-باشد که در آن تغلیظ و خالص سازی آنالیت به کمک جذب آن بر فاز جامد جاذب صورت می گیرد، به دنبال آن شویش آنالیت با حلال مناسب انجام می شود. هدف این روش، جداسازی کمی آنالیت از محلول نمونه و سپس بازیابی کامل آن با حلال مناسب می باشد. بدین ترتیب آنالیت از ترکیبات مزاحم جدا شده و در حجم کمی از حلال تغلیظ می گردد. به عنوان مثال، به کمک این روش، آفت کش ها از نمونه آب به حجم کوچکی از حلال آلی تغلیظ می شوند سپس با استفاده از GC-MS تجزیه کمی بر روی آنها صورت می گیرد.

1- Emulsion

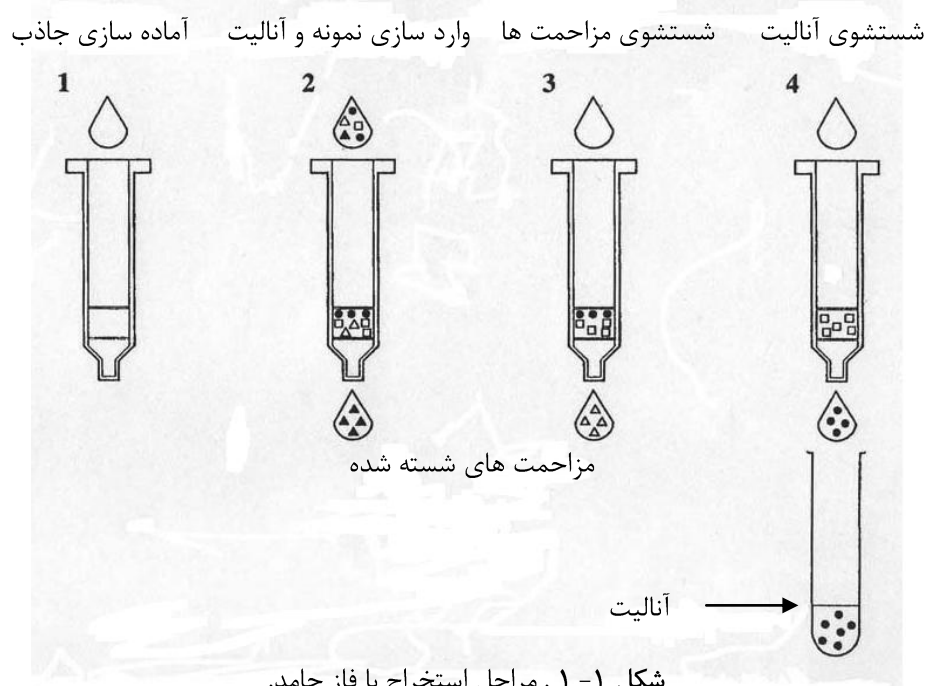
2- Gas Chromatography

3- High Performance Liquid Chromatography

۱-۴-۱-۱ مراحل استخراج با فاز جامد

همانطور که در شکل ۱-۱ نشان داده شده است، روش اجرای SPE فرایندی چهار مرحله ای است:
الف- آماده سازی جاذب^۱

در این مرحله حلال از جاذب عبور داده می شود تا ضمن خیس کردن ماده پرکننده آن، گروه های عاملی موجود در فاز جامد را حلال پوشی کند. به علاوه هوای درون فاز جامد با حلال جایگزین شده و



فضای خالی آن با حلال پر می گردد. حلال در این مرحله به طور معمول متانول می باشد که پس از آن آب و یا بافر آبی نیز از جاذب عبور داده می شود. در این مرحله ستون فعال می شود تا مکانیسم های جذب به خوبی بر نمونه های آبی اعمال شوند. طی این مرحله، فاز جامد نباید بیش از چند دقیقه تحت اثر خلاء خشک شود. در صورت خشک شدن جاذب، مرحله آماده سازی باید تکرار شود تا از به دست آمدن نتایج ضعیف بازبایی و کارایی پایین استخراج جلوگیری شود. در طی آماده سازی جاذب،

1- Conditioning

پاکسازی جاذب نیز صورت می گیرد. بدین منظور حلال شویش برای حذف ناخالصی ها از این فاز عبور داده می شود و پس از آن متانول و آب یا بافر آبی از ستون عبور می کند.

ب- وارد سازی نمونه^۱

دومین مرحله، افزایش نمونه در برگیرنده آنالیت به ستون می باشد. بسته به نوع نمونه، حجم نمونه - ای که می توان به کار برد بین ۱ تا ۱۰۰۰ میلی لیتر تغییر می کند. عبور نمونه به کمک نیروی جاذبه، پمپ شدن، استفاده از خلاء و یا سیستم های اتوماتیک صورت می گیرد. مکانیسم بازداری آنالیت بر جاذب، در حالی که نمونه اضافه می شود مهم است. مکانیسم بازداری شامل برهم کنش - های واندروالسی^۲، پیوند هیدروژنی^۳، نیروهای دوقطبی- دوقطبی^۴، اندازه طردی^۵ و تعویض یون^۶ می باشد. طی این مرحله آنالیت در فاز جامد تغلیظ می شود.

ج- پاکسازی^۷

در این مرحله به کمک حلال ترکیبات مزاحم در ماتریکس نمونه که به همراه آنالیت جذب شده اند، حذف می شوند و تنها آنالیت در سطح جاذب باقی می ماند. باید دقت شود حلالی که به این منظور به کار می رود سبب واجذب آنالیت نشود.

د- شستشوی آنالیت^۸

شویش آنالیت جذب شده بر روی فاز جامد، توسط حلال مناسبی که قادر به غلبه بر برهم کنش های بین آنالیت و جاذب باشد، صورت می گیرد. چنین حلالی باید قادر باشد حتی کمترین مقدار ممکن از آنالیت را از سطح جاذب جدا کند.

-
- 1- Loading
 - 2- Van der Waals
 - 3- Hydrogen bonding
 - 4- Dipole-dipole forces
 - 5- Size Exclusion
 - 6- Ion Exchange
 - 7- Clean-up
 - 8- Elution