

اندازه‌گیری آفت‌کش دیازینون در نمونه‌های سیب و آب زیرزمینی به روش ریزاستخراج مایع - مایع پخشی جفت‌شده با طیف‌سنج تحرک یونی با منبع یونیزاسیون تخلیه کرونا

محمد تقی جعفری*⁺، سید مسعود جعفریان محمدی، حسین شرافتمند

گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

چکیده: در این کار پژوهشی، از روش جفت شده ریزاستخراج مایع-مایع پخشی- طیف سنجی تحرک یونی با منبع یونیزاسیون تخلیه کرونا (DLLME-CD-IMS) برای آنالیز آفت‌کش دیازینون در نمونه‌های حقیقی سیب و آب زیرزمینی استفاده شد. ریز استخراج مایع - مایع پخشی، روشی ارزان، سریع با کارکرد آسان، حد تشخیص پایین و عامل تغلیظ بالا می‌باشد. در این فناوری، مخلوطی از ۶۰ میکرولیتر کربن‌تتراکلرید (حلال استخراج‌کننده) و ۱/۰ میلی‌لیتر متانول (حلال پاشنده) به سرعت به ۵ میلی‌لیتر محلول آبی دارای آنالیت تزریق شد. پس از سانتریفوژ محلول (۳۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۵ دقیقه) قطره‌های ریز کربن‌تتراکلرید 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، به دستگاه تزریق شد. پارامترهای مؤثر بر بازده استخراج مانند نوع و حجم حلال استخراج‌کننده، امکان‌سنجی تزریق مستقیم فاز ته‌نشین شده به دستگاه CD-IMS، نوع و حجم حلال پاشنده، اثر افزایش نمک و pH محلول مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه، عامل تغلیظ ۶۰، بازه‌ی خطی ۰/۵۰-۱۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر، حد تشخیص ۰/۲ میکروگرم بر لیتر و انحراف استاندارد نسبی (RSD) کم‌تر از ۷٪ به دست آمد. نتیجه‌های به دست آمده نشان دهنده مناسب بودن روش مورد استفاده در این کار پژوهشی برای اندازه‌گیری آفت‌کش دیازینون در نمونه‌های حقیقی سیب و آب زیرزمینی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: ریز استخراج مایع - مایع پخشی؛ طیف سنج تحرک یونی با منبع یونیزاسیون تخلیه کرونا؛ آفت‌کش دیازینون؛ سیب و آب زیرزمینی.

KEYWORDS: Dispersive liquid-liquid microextraction; Corona discharge ion mobility spectroscopy; Diazinon; Apple; Under ground water.

مقدمه

در کوتاه مدت الزامی می‌باشد. در بین عامل‌های کاهنده مواد غذایی، آفت‌های گیاهی جایگاه بسیار مهمی را به خود اختصاص می‌دهند، که خسارت زیادی را به فراورده‌های کشاورزی وارد می‌کنند.

با توجه به افزایش سرسام‌آور جمعیت در جهان و نیاز روزافزون به مواد غذایی، بالا بردن میزان تولید فراورده‌های کشاورزی در دراز مدت و همچنین حفظ و نگهداری فراورده‌های موجود

+E-mail: jafari@cc.iut.ac.ir

*عده دار مکاتبات

تلفی کرد. در بیش‌تر موارد، آماده‌سازی نمونه برای آنالیز ترکیب‌های گوناگون شیمیایی در بافت‌های پیچیده ضروری است [۲]. تاکنون فناوری‌های گوناگون آماده‌سازی نمونه شامل استخراج مایع - مایع (LLE) استخراج فاز جامد (SPE)، ریزاستخراج با قطره آویزان (SDME)، ریزاستخراج فاز جامد (SPME) و ریزاستخراج فاز مایع (LPME)، برای آماده‌سازی نمونه‌ها برای ترکیب‌های گوناگون مورد استفاده قرار گرفته است. اما بیش‌تر این روش‌ها پیچیده، هزینه‌بر و وقت‌گیر هستند و در ضمن نرسیدن به حالت تعادل در یک بازه زمانی کوتاه باعث کاربرد محدود این روش‌ها، به‌عنوان یک روش آنالیز ایده‌آل می‌شود. افزون بر این، آماده‌سازی پوشش‌ها، طول عمر کوتاه فیبرهای SPME، حجم بالای مصرف حلال‌های آلی، قیمت بالای دستگاه‌ها و مقدارهای بازیابی کم از مهم‌ترین عیب‌های برخی از این روش‌هاست.

با این وجود، همه این روش‌های آماده‌سازی دارای برتری‌ها و عیب‌هایی هستند، که باعث می‌شود روش‌های آماده‌سازی پیوسته گسترش یابد. روش ریزاستخراج مایع-مایع پخشی در سال ۲۰۰۶ میلادی توسط *اسدی و همکاران* معرفی شد [۳]. از مهم‌ترین برتری‌های این فناوری می‌توان به سادگی کار، سریع بودن، کم هزینه بودن، بازیابی بالا و عامل تغلیظ بالا اشاره کرد. این برتری‌ها باعث شده که بسیاری از پژوهشگران از فناوری DLLME برای آنالیز انواع ترکیب‌ها در بافت‌های گوناگون استفاده کنند [۴-۶]. فقط در سه سال گذشته چندین مقاله مروری در زمینه DLLME به چاپ رسیده است، که نشان‌دهنده اهمیت این روش برای آماده‌سازی نمونه است [۱۱-۳]. در این روش به منظور انجام استخراج، از سه حلال استفاده می‌شود. چند میکرولیتر از یک حلال آلی غیرقابل امتزاج با آب (حلال استخراج‌کننده)^(۴) در یک حلال آلی با امتزاج‌پذیری بالا (حلال پاشنده)^(۵) که در هر دو فاز استخراج‌کننده و آبی، حل می‌شود. سپس مخلوط دو حلال پاشنده و استخراج‌کننده توسط یک سرنگ با سرعت به درون محلول آبی دارای گونه موردنظر تزریق می‌شود. در این صورت یک حالت ابری شکل ناشی از ذره‌های بسیار ریز حلال استخراج‌کننده تشکیل می‌شود، که درون محلول آبی پخش شده‌اند. به‌منظور جداسازی دو فاز آلی و آبی از هم،

یکی از سمومی که برای مقابله با حشره‌ها و آفت‌های گیاهان مورد استفاده قرار می‌گیرد، دیازینون است. اندازه‌گیری این ماده به دلیل داشتن خاصیت سرطان‌زایی و امکان ایجاد جهش ژنتیکی در انسان‌ها از اهمیت زیادی برخوردار است. دیازینون یکی از آفت‌کش‌های اورگانوفسفره پرمصرف بوده که در سال ۱۹۵۲ میلادی به عنوان جایگزینی برای حشره‌کش DDT ساخته شده است. این ترکیب در آب محلول بوده و به سادگی در بیش‌تر الکل‌ها، اترها، ترکیب‌های آروماتیک و کتون‌ها حل می‌شود، اما حلالیت آن در هیدروکربن‌های آلیفاتیک به دلیل تفاوت قطبیت، ناچیز است. دیازینون مانند سایر آفت‌کش‌های اورگانوفسفره بر روی سامانه عصبی اثر می‌گذارد و با بازداری عمل آنزیم استیل کولین استراز^(۱) باعث ایجاد مسمومیت می‌شود. برای جلوگیری از عمل آنزیم یاد شده، دیازینون درون سامانه‌های زیستی به متابولیت^(۲) فعال خود به نام دیازوکسون^(۳) (با اکسایش گروه P=S به گروه P=O) تبدیل می‌شود [۱]. این دو ترکیب (دیازینون و دیازوکسون) می‌توانند تحت تأثیر سوخت و ساز بیش‌تری قرار گیرند و به ترکیب‌های سمی‌تر دیگری چون دی‌اتیل فسفونیک‌اسید و دی‌اتیل فسفونتیویک‌اسید تبدیل شوند. با توجه به سمیت بالای ترکیب‌های ارگانوفسفره و استفاده گسترده از آن‌ها به عنوان آفت‌کش قوی، سالانه مقدارهای زیادی از این ترکیب‌ها به محیط زیست وارد می‌شود و منجر به بروز مشکل‌هایی برای انسان و حیوان‌ها شده است. بنابراین از دهه ۹۰ میلادی تاکنون توجه به مقدارهای این دسته از آفت‌کش‌ها افزایش یافته است. سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا، مقدارهای مجاز برای این سم در نمونه‌های آب و فراورده‌های کشاورزی را تعیین نموده است. به عنوان نمونه حد مجاز ترکیب دیازینون در آب آشامیدنی بایستی کم‌تر از ۰/۱۷ میکروگرم بر لیتر باشد [۱].

با توجه به این مطالب شده، نیاز به یک روش آنالیز حساس، سریع و گزینش‌پذیر برای استخراج اندازه‌گیری دیازینون در نمونه‌های آبی و فراورده‌های کشاورزی ضروری به نظر می‌رسد. روش‌های گوناگون معرفی شده در منابع علمی برای آنالیز این آفت‌کش، اهمیت این موضوع را در سطح جهان نشان می‌دهد. آماده‌سازی نمونه را می‌توان به‌عنوان یکی از مهم‌ترین مرحله‌های انجام اندازه‌گیری آنالیت که شامل پیش تغلیظ و پاکسازی نمونه است،

(۱) Acetylcholinesterase

(۲) Metabolite

(۳) Diazoxon

(۴) Extraction Solvent

(۵) Dispersive Solvent

تحرك يونی با نسبت سرعت يون به شدت میدان الکتریکی که در آن حرکت می‌کند، اندازه‌گیری شده و براساس آن شناسایی صورت می‌گیرد. طیف به دست آمده از این طیف سنج به عنوان طیف تحرك يونی شناخته می‌شود [۲۳]. طیف سنجی تحرك يونی اولین بار در سال ۱۹۷۰ میلادی توسط کاراسک^(۱) به نام پلاσμα کروماتوگرام ابداع و نام‌گذاری شد. علت نام‌گذاری پلاσμα به دلیل محیط عمل دارای یون‌ها و کروماتوگرافی به خاطر این که یون‌ها در طی حرکت خود از یک‌دیگر جدا می‌شوند، می‌باشد. از آن‌جا که در این روش یون‌های گازی تحت تأثیر یک میدان الکتریکی حرکت می‌کنند، به نام الکتروفورز گازی نیز شناخته می‌شود. طیف سنج تحرك يونی، فناوری مناسب برای آنالیز کیفی و کمی مقادیرهای ناچیز ترکیب‌های آلی می‌باشد. این فناوری به دلیل ویژگی‌های خاص از جمله حساسیت و سرعت بالا برای اندازه‌گیری مواد منفجره، مواد مخدر و آلاینده‌های محیط زیست بسیار مناسب است. دستگاه اسپکترومتر تحرك يونی در فشار اتمسفر کار می‌کند. با توجه به این ویژگی به پمپ خلأ و تجهیزات پیچیده نیاز ندارد و به سادگی قابل حمل می‌باشد. این دستگاه کاربرد زیادی در زمینه‌های امنیتی، سیاسی، نظامی و کارهای پژوهشی پیدا کرده است [۲۴].

یکی از برتری‌های شاخص طیف سنج جرمی (MS) و IMS در مقایسه با دیگر سامانه‌های شناسایی در این است، که می‌تواند سیگنال به دست آمده از آنالیت‌ها را بر حسب جرم و تحرك يونی (زمان رانش) نشان دهند. در نتیجه این سامانه‌های شناسایی این امکان را می‌دهند، که از پس زمان رانش برای جداسازی گونه‌ها استفاده کرد. برتری مهم IMS نسبت به MS این است، که IMS توانایی جداسازی یون‌ها را براساس شکل داراست، در نتیجه می‌تواند بین ایزومرها تفاوت قائل شود [۲۵]. همچنین، IMS برخلاف MS هیچ سامانه خلاء نیاز ندارد. از برتری‌های دیگر این دستگاه می‌توان به قابل حمل بودن آن، پاسخ‌دهی سریع، حساسیت بالا و راحت بودن کار با آن، اشاره کرد. یکی از مشکل‌های دستگاه IMS، آنالیز نمونه‌های حقیقی با بافت‌های پیچیده به خصوص در آنالیز نمونه‌های واقعی است [۲۶]. از سوی دیگر، اندازه‌گیری هم‌زمان چند آنالیت و یا ترکیب‌های موجود در بافت نمونه‌ها، بر روی پاسخ IMS به‌دست آمده هر آنالیت تأثیر گذاشته و باعث پیچیدگی داده‌های به‌دست آمده از IMS می‌شود. به همین دلیل انجام یک روش آماده‌سازی نمونه پیش از ورود

محلول ابری تشکیل شده به مدت چند دقیقه سانتریفوژ می‌شود. پس از انجام سانتریفوژ، فاز آلی از فاز آبی جدا شده و در انتهای لوله مخروطی شکل جمع می‌شود. به طور معمول فاز ته‌نشین شده باقی مانده در ته ظرف یا شناور بر روی سطح به دستگاه‌های تجزیه‌ای مانند کروماتوگرافی گازی (GC) [۱۵-۱۲] و کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) با انواع آشکارسازها تزریق می‌شود [۱۸-۱۶]. در روش DLLME به طور معمول از حلال‌های آلی کلره مانند کربن‌تتراکلرید، کلروفرم و دی‌کلرومتان به عنوان حلال استخراج‌کننده و از استون، متانول و استونیتریل به عنوان حلال پاشنده استفاده می‌کنند [۱۰]. نتیجه تبدیل شدن حلال استخراج‌کننده در روش DLLME به صورت ذره‌های بسیار ریز و تشکیل یک حالت ابری شکل، افزایش سطح تماس بین ذره‌های حلال استخراج‌کننده با فاز آبی نمونه است که همین عامل سبب افزایش سرعت فرایند انتقال جرم می‌شود. بنابراین بی‌درنگ تعادل بین دوفاز برقرار شده که موجب انتقال سریع گونه‌های مورد نظر از فاز آبی به درون حلال استخراج‌کننده می‌شود. در نتیجه، زمان استخراج کاهش می‌یابد که در حقیقت برتری اصلی روش DLLME می‌باشد. از دیگر برتری‌های این روش می‌توان به سادگی، کم هزینه بودن، سریع بودن و استفاده از حجم کم نمونه اشاره کرد. از آنجایی که در این روش از مقادیر بسیار کم حلال آلی (به اندازه چند میکرولیتر) استفاده می‌شود و گونه مورد آنالیز وارد این حجم کم می‌شود پس حساسیت روش بالا می‌باشد و در نتیجه DLLME یک روش با پیش‌تغلیظ و بازدهی بالا می‌باشد [۱۰].

روش‌های کروماتوگرافی برای جداسازی در ستون به زمان‌های طولانی نیاز دارند، که منجر به کاهش سرعت در فرایند آنالیز می‌شود. در ضمن یکی از الزامات اصلی HPLC استفاده از حلال‌های شویشی گران با درجه خلوص بالاست. از سوی دیگر، روش‌های شناسایی به‌وسیله GC به آنالیز ترکیب‌های فرار محدود می‌شود و یا نیاز به روش‌های مشتق‌سازی زمان‌بر و پر زحمت پیش از آنالیز نمونه دارند [۲۰، ۱۹]. برای غلبه بر مشکلات روش‌های کروماتوگرافی، روش DLLME با دیگر روش‌های استخراجی مانند SPE [۲۱] و SBSE [۲۲] ترکیب شده که باعث پیچیدگی بیش‌تر این روش هم می‌شود.

طیف‌سنجی تحرك يونی (IMS) یک فناوری الکتروفورزی در فاز گازی است، که در آن امکان جداسازی آنالیت‌ها براساس تفاوت در جرم، بار، اندازه و سطح مقطع وجود دارد. در این فناوری،

(۱) Karasek

در تمامی مرحله‌ها از آب دیونیزه شده (تهیه شده از سامانه تصفیه آب خالص مدل 8L-SDLL، شامل فیلترهای تبادل یون، ساخت شرکت اُرسیز ایکوایپمنت سرویسز^(۲) (OES) آمریکا)، استفاده شده است. بقیه‌ی ترکیب‌ها و حلال‌های استفاده شده نیز از شرکت مرک خریداری شدند.

محفظه تزریق

محفظه تزریق استفاده شده در این کار پژوهشی طراحی شده در دانشگاه صنعتی اصفهان می‌باشد، که برای تزریق نمونه به شکل مستقیم و هم برای اتصال مستقیم سرنگ SPME به دستگاه قابل استفاده می‌باشد. طرح شمایی این محفظه در کار پژوهشی پیشین این گروه نشان داده شده است [۲۷]. در این طراحی، قسمت ورودی گاز، خروجی نشتی سپتوم^(۳)، ورودی نمونه و مجرای المنت در یک قطعه قرار گرفته است، که به دلیل قرار گرفتن یک لاینر باریک در داخل آن حجم مرده کم است. برای این که نمونه بتواند در سل دستگاه به گونه‌های یونی تبدیل شود، لازم است به صورت بخار وارد دستگاه شود. بنابراین یک مجرا با قطر داخلی ۸ میلی‌متر برای قرارگیری المنت طراحی شده است. یک المنت (از نوع فشنگی) ۳۰۰ وات با ابعاد ۵ سانتی‌متر و ۷/۹۸ میلی‌متر در داخل این مجرا قرار می‌گیرد. ۲ سیم متصل به المنت از خروجی بالای مجرا خارج شده و به منبع تغذیه ۱۱۰ ولت متصل می‌شود. به کمک دماسنج متصل به این محفظه دمای آن قابل کنترل می‌شود. مسیر ورود گاز حامل از داخل قطعه به قطر داخلی ۸ میلی‌متر می‌باشد که برای افزایش بازده انتقال گرما به گاز حامل، این مجرا از سیم نازک استیل پر شده است تا گاز با عبور از لابه‌لای این سیم به خوبی تحت تأثیر دمای محفظه قرار گرفته و گرم می‌شود. گرم شدن گاز سرانجام منجر به افزایش قدرت تبخیر نمونه در محفظه می‌شود. آنالیت پس از تزریق توسط گازحامل وارد دستگاه می‌شود. برای این که نشتی‌های سپتوم وارد دستگاه نشده و تولید پیک مزاحم نکنند لازم است به روشی از محفظه تزریق دور شوند برای این منظور از خروجی نشتی سپتوم استفاده می‌شود. بنابراین بخشی از گاز حامل از زیرسپتوم عبور کرده و از خروجی سپتوم خارج می‌شود. قطر مجرای تزریق نمونه ثابت نیست و در ۳ سانتی‌متر اول قطر داخلی برابر ۱۰ میلی‌متر و پس از آن قطر به ۷ میلی‌متر کاهش می‌یابد.

به IMS به منظور امکان آنالیز ترکیب‌ها در حد مقادیر کم و کاهش مزاحمت‌های بافت پیش از آنالیز نیاز است. همان‌گونه که در بالا اشاره شد، فناوری DLLME همه ویژگی‌های یک روش آماده‌سازی ایده‌آل را داراست، با این وجود نیاز است که با IMS ترکیب شود.

در این کار پژوهشی، از روش ریز استخراج مایع-مایع پخشی (DLLME) برای استخراج و پیش تغلیظ دیازینون (از آفت‌کش‌ها ارگانوفسفره) استفاده شده است. دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی با منبع یونیزاسیون تخلیه کرونا به‌عنوان آشکارساز با روش ریز استخراج مایع-مایع پخشی جفت شده است. در این راستا یک محفظه تزریق جدیدی برای واردکردن مستقیم نمونه‌های استخراج شده بدون تبخیر حلال استخراج‌کننده به داخل سل CD-IMS به کار گرفته شد. اثر پارامترهای موثر بر کارایی استخراج، شامل نوع و حجم حلال استخراجی، امکان‌سنجی تزریق مستقیم فاز ته‌نشین شده به دستگاه CD-IMS، نوع و حجم حلال پاشنده، اثر نمک و pH مورد مطالعه قرار گرفت. روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری باقی‌مانده آفت‌کش دیازینون در نمونه‌های سیب و نمونه‌های آبی به کار گرفته شد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و محلول‌های مورد نیاز

سم ارگانوفسفره دیازینون از شرکت اکواستاندارد^(۱) خریداری شد. حلال‌های استون، متانول و استونیتریل با درجه خلوص HPLC از شرکت مرک تهیه شدند. حلال‌های کربن‌تتراکلرید، دی‌کلرومتان و کلروفرم از شرکت مرک با درجه خلوص HPLC تهیه شدند. سدیم کلرید برای تنظیم قدرت یونی، اسید هیدروکلریدریک و سدیم هیدروکسید به منظور تنظیم pH محلول‌ها از شرکت مرک تهیه شدند. محلول مادر دیازینون با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در متانول تهیه شد. قابل ذکر است که این محلول برای جلوگیری از تخریب در دمای ۴ سلسیوس نگهداری می‌شد. محلول‌های حدواسط با غلظت ۱۰۰ و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر با رقیق‌سازی محلول مادر به کمک متانول تهیه شد و محلول‌های رقیق‌تر روزانه تهیه می‌شدند. محلول‌های مورد نیاز مربوط به استخراج، از محلول استاندارد به همراه افزودنی‌هایی به منظور تنظیم قدرت یونی و سپس به حجم رساندن با آب دیونیزه شده تهیه می‌شدند.

(۱) Accustandard

(۲) Overseas Equipment Services

(۳) Septum purge

در لحظه‌هایی کوتاه، پتانسیل اعمالی بین سیم‌های مجاور با پتانسیل مرجع یکسان می‌شود و در نتیجه بازگشته و یون‌ها می‌توانند عبور کنند. همچنین اگر به سیم‌های مجاور پتانسیلی در حد ۸۵ ولت (نسبت به پتانسیل مرجع) اعمال شود، یک میدان الکتریکی با مقدار تقریبی 2200 V/cm به صورت قائم بر میدان رانش اسپکترومتر اعمال می‌شود و در نتیجه برای عبور یون‌ها بسته می‌شود. زمان اعمال پالس بین ۴۰ تا ۹۰۰ میکروثانیه قابل تنظیم است. با کاهش دادن زمان پالس، جداسازی بهتری صورت می‌گیرد، ولی از سوی دیگر حساسیت دستگاه کاهش می‌یابد. پتانسیل شبکه برای لحظه‌هایی کوتاه (۲۰۰ میکروثانیه) از بین می‌رود و اجازه می‌دهد که یک پالس یون وارد ناحیه رانش شود. گاز نیتروژن در دو مسیر جداگانه تقسیم می‌شود. سر راه هر یک از این دو مسیر جریان سنج قرار دارد. مسیر اول، گاز حامل را تأمین می‌کند. این گاز نباید با مولکول‌های نمونه واکنش دهد، همچنین باید انرژی یونیزاسیون بالایی داشته باشد. گاز حامل افزون بر حمل بخارهای نمونه به ناحیه واکنش سبب رقیق سازی نمونه نیز می‌شود. در مسیر دوم گاز نیتروژن به عنوان گاز رانش برای تمیز کردن ناحیه رانش استفاده می‌شود. برای حرکت این گاز خلاف جهت حرکت گونه‌های یونی است و از ورود مولکول‌های نمونه به داخل ناحیه رانش جلوگیری می‌کند. ورود مولکول‌ها به داخل ناحیه رانش ضمن واکنش با گونه‌های یونی سبب پهن شدن پیک‌ها می‌شوند. با وجود این که گاز رانش در جهت خلاف یون‌ها حرکت می‌کند، به دلیل اعمال میدان الکتریکی به این ناحیه یون‌ها به مسیر خود ادامه می‌دهند تا این که به آشکارساز برسند. به منظور کاهش بخارهای آب یا دیگر آلودگی‌های گاز، گازهای رانش و حامل به وسیله یک غربال مولکولی (شرکت مرک) 4°A در یک لوله فولادی به طول ۴۰ سانتی‌متر و قطر داخلی ۲۵ میلی‌متر پیش از وارد شدن به IMS صاف می‌شوند. یون‌هایی که به ناحیه رانش وارد شده‌اند به سمت آشکارساز حرکت می‌کنند. این یون‌ها پیش از رسیدن به آشکارساز بار الکتریکی خود را در آن القا می‌کنند. بر اثر این القا، پیک‌های به دست آمده از نمونه پهن می‌شوند. به منظور رفع این مشکل و به دست آوردن تفکیک بهتر، پیش از آشکارساز یک توری فلزی قرار می‌دهند. این توری، شبکه محافظ^(۳) نامیده می‌شود و در فاصله یک میلی‌متری جلوی آشکارساز قرار دارد. جنس این توری از فولاد ضد زنگ می‌باشد و

پس از آن نیز لاینر شیشه‌ای قرار می‌گیرد. بخار نمونه از داخل آن عبور کرده و وارد دستگاه می‌شود. در بالای لاینر یک پیچ قرار دارد و روی آن سپتوم قرار می‌گیرد. یک لوله تفلونی مجرای نمونه را به سل دستگاه متصل می‌کند و آنالیت از این طریق وارد سل شده و یونیزه می‌شود. جریان گاز حامل توسط یک جریان سنج گازی کنترل می‌شود و توسط لوله‌های تفلونی و استیلی به سمت ورودی گاز هدایت می‌شود.

اسپکترومتر تحرک یونی

دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی مورد استفاده در این پروژه، در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی تجزیه دانشگاه صنعتی اصفهان ساخته شده است، که در آن از منبع یونیزاسیون تخلیه کرنا برای یونیزاسیون استفاده شده است [۲۸]. بخش‌های مهم دستگاه سل IMS شامل یک سوزن تخلیه کرنا، دو منبع تغذیه ولتاژ بالا، یک پالس شبکه الکتریکی، آشکارساز، کارت تبدیل A/D و کامپیوتر می‌باشد. سل دستگاه CD-IMS از یک سری حلقه‌های آلومینیومی، که با یک حلقه عایق‌کننده از جنس PTFE به ضخامت ۲ میلی‌متر از هم جدا شده‌اند، ساخته شده است. حلقه‌های هدایت‌کننده رانش دارای قطر داخلی ۴۰ میلی‌متر، قطر خارجی ۶۰ میلی‌متر و پهنای ۱۰ میلی‌متر می‌باشند. طول ناحیه رانش ۱۳ سانتی‌متر می‌باشد، البته می‌توان با تغییر تعداد حلقه‌ها، طول آن را تغییر داد. ارتباط الکتریکی بین حلقه‌های هدایت‌کننده با استفاده از تعدادی مقاومت‌های ۵/۶ مگا اهمی صورت گرفته است. این طراحی، یک میدان الکتریکی یکنواخت در داخل ناحیه رانش ایجاد می‌نماید. یک منبع تغذیه با ولتاژ بالا ($\pm 0 \text{ kV}$)، ولتاژ لازم برای ایجاد میدان رانش را تأمین می‌نماید. یک آون به حجم ۲۲ لیتر (از شرکت ۱۲ بهمن، ایران) برای گرم کردن و تنظیم دمای سل IMS به کار رفته است. دمای این آون بین 200°C - 25°C می‌تواند انتخاب شود. کار شبکه الکتریکی^(۱) ایجاد یک میدان الکتریکی برای به دام انداختن یون‌ها و جلوگیری از نفوذ آن‌ها به ناحیه رانش است. شبکه‌ای که در این دستگاه به کار برده شده است از نوع دریاچه برادبری و نیلسون^(۲)، با قطر داخلی ۲۱ میلی‌متر می‌باشد. دریاچه مذکور از ۲۶ سیم با قطر ۵۰ میکرومتر که از نظر الکتریکی از هم جدا شده‌اند و فاصله بین آن‌ها ۰/۷۵ میلی‌متر است، ساخته شده است. با استفاده از یک دستگاه مولد پالس

(۱) Shutter grid

(۲) Baradbury and Nielsen's Gate

(۳) Aperture grid

جدول ۱- شرایط اعمالی دستگاه IMS جهت آنالیز آنالیت.

شماره	پارامتر اعمالی	مقدار
۱	ولتاژ اعمالی به ناحیه کرونا (kV)	۲٫۵
۲	ولتاژ اعمالی به ناحیه رانش (kV)	۸٫۰
۳	دمای محفظه تزریق (°C)	۲۰۰
۴	دمای سل (°C)	۱۵۰
۵	جریان گاز رانش (mL/min)	۸۰۰
۶	جریان گاز حامل (mL/min)	۴۰۰
۷	پالس شبکه الکتریکی (ms)	۰٫۲
۸	تعداد طیف‌های متوسط‌گیری شده در هر اسکن	۲۵
۹	تعداد نقاط در هر طیف IMS	۵۰۰

۲٫۰ میلی‌لیتری مخلوط پخشی دارای ۶۰٪ میکرولیتر کربن‌تتراکلرید (حلال استخراج‌کننده)، ۱٫۰ میلی‌لیتر متانول (حلال پاشنده) به درون آن تزریق شد. بی‌درنگ درب لوله آزمایش بسته و محلول داخل آن هم زده شد. سپس محلول با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتریفوژ شد تا فاز آلی استخراج‌کننده ته‌نشین شود. پس از سانتریفوژ، فاز آلی ته‌نشین شده توسط سرنگ ۱۰۰٪ میکرولیتری به لوله کوچک درپوش‌دار با انتهای مخروطی شکل منتقل شد. حجم فاز آلی ته‌نشین شده در حدود ۲۸٫۰ میکرولیتر می‌باشد. سرانجام ۵٫۰ میکرولیتر از آن محلول به صورت مستقیم با سرنگ ۲۵٪ میکرولیتری از طریق محفظه تزریق نمونه به دستگاه IMS تزریق شد.

نظریه ریز استخراج مایع - مایع پخشی

در روش ریزاستخراج مایع-مایع پخشی، فاکتور غنی‌سازی^(۱) (EF) به صورت نسبت غلظت آنالیت در فاز ته‌نشین شده (C_{sed}) به غلظت اولیه آنالیت در نمونه آبی (C_0) تعریف می‌شود:

$$EF = \frac{C_{sed}}{C_0} \quad (1)$$

که C_{sed} از منحنی استاندارد به دست می‌آید.

بازیابی استخراج^(۲) (ER) به صورت درصدی از کل آنالیت (Π_0) که در فاز ته‌نشین شده (Π_{sed}) استخراج می‌شود، تعریف می‌شود:

به کمک یک خازن (۴۰۰ V و ۱۰۰ nF) به زمین متصل می‌شود. در حقیقت شبکه محافظ مانع از القای فضای بار الکتریکی گونه‌های یونی به آشکارساز می‌شود. آشکارساز یون‌ها، که یک صفحه از فولاد ضد زنگ با قطر نزدیک به ۲۱ میلی‌متر، در انتهای سل و به تقریب یک میلی‌متر از پشت شبکه محافظ قرار دارد. هنگامی که گونه‌های یونی به دست آمده از نمونه به آشکارساز برخورد می‌کنند، در اثر تخلیه الکتریکی، باعث به وجود آمدن سیگنال می‌شوند. سیگنال ناشی از برخورد یون‌ها به آشکارساز، جریان الکتریسته بسیار ضعیفی می‌باشد که باید توسط یک تقویت‌کننده مناسب، تقویت شود. سیگنال یاد شده، ابتدا در یک مرحله توسط یک تقویت‌کننده اولیه جریان به ولتاژ، با ضریب 10^9 V/A تقویت می‌شود و سپس در مرحله دیگر به کمک یک تقویت‌کننده دیگر، برحسب نیاز با ضریب‌های گوناگون از ۵ تا ۱۰۰۰ افزایش می‌یافت. با استفاده از یک کارت A/D (Advantec تایوان - PCI-1711) و به کمک نرم‌افزار ویژه طراحی شده در Labview طیف به دست آمده ثبت می‌شود. سایر شرایط اعمالی به دستگاه IMS، در جدول ۱ ارایه شده است.

ریز استخراج مایع - مایع پخشی

برای انجام آزمایش‌های مربوط به روش ریز استخراج مایع - مایع پخشی، ۵٫۰ میلی‌لیتر محلول آبی دیازینون با غلظت معین توسط پیپت ۵٫۰ میلی‌لیتری به لوله آزمایش ۱۰٪ میلی‌لیتری با انتهای مخروطی شکل منتقل شده و سپس توسط سرنگ

(۱) Enrichment Factor

(۲) Extraction Recovery

آنالیز به همان صورتی که در بخش "ریز استخراج مایع - مایع پخشی" آورده شد، می‌باشد.

نتیجه‌ها و بحث

طیف تحرک یونی

در این کار پژوهشی، به کمک محفظه تزریق نمونه، مقدار ۵٫۰ میکرولیتر از محلول متانولی دیازینون با غلظت معین به دستگاه IMS تزریق شد. بخار به دست آمده از تبخیر آنالیت به کمک گاز حامل وارد ناحیه واکنش می‌شود. با ورود نمونه به ناحیه واکنش، واکنش بین آنالیت و یون‌های واکنشگر انجام شده و پیک مربوط به دیازینون در طیف تحرک یونی دیده می‌شود. همان گونه که در شکل ۱ دیده می‌شود ترکیب دیازینون دارای یک پیک مشخص در زمان رانش برابر ۱۱/۲۸ ms می‌باشد. برای محاسبه مقدار تحرک کاهش یافته (K_0) از ترکیب نیکوتین امید استفاده می‌شود. به این منظور محلول استاندارد از نیکوتین امید به دستگاه تزریق و محل ظهور پیک مربوطه مشخص شد.

$$\frac{K_0(\text{unknown})}{K_0(\text{standard})} = \frac{t_d(\text{standard})}{t_d(\text{unknown})} \quad (۴)$$

در معادله بالا، K_0 استاندارد مطابق با مرجع [۳۰]، برای نیکوتین‌امید $1/85 \text{ cm}^2/\text{v.s}$ گزارش شده است. زمان رانش این ترکیب در دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی ۷/۶۰ ms به دست آمد. در صورت ثابت بودن سایر پارامترها، طبق زمان رانش برای پیک دیازینون که در طیف تحرک یونی ظاهر می‌شود ($11/28 \text{ ms}$)، تحرک کاهش یافته یون مربوط به آن قابل محاسبه است. K_0 برای دیازینون برابر با $1/24 \text{ cm}^2/\text{v.s}$ به دست آمد. که این مقدار با عدد گزارش شده در منبع [۳۱] مطابقت دارد. ولی فرمول شیمیایی یون مولکول آن قابل شناسایی نمی‌باشد. درحقیقت با جفت شدن دستگاه IMS به دستگاه طیف‌سنج می‌توان نوع گونه یونی تولید شده را به طور دقیق شناسایی کرد.

بررسی پارامترهای مؤثر بر ریز استخراج مایع - مایع پخشی

در روش ریز استخراج مایع - مایع پخشی گونه‌ها باید از محیط آبی به محیط آلی انتقال پیدا کنند. این وظیفه برعهده حلال آلی غیرقابل امتزاج با آب می‌باشد. به منظور انتخاب شرایط بهینه در این پروژه اثر پارامترهای گوناگون بر روی بازده استخراج بررسی شد.

$$ER = \frac{n_{\text{sed}}}{n_0} \times 100 = \frac{C_{\text{sed}}}{C_0} \times \frac{V_{\text{sed}}}{V_{\text{aq}}} \times 100 \quad (۲)$$

که V_{sed} و V_{aq} به ترتیب حجم فاز ته‌نشین شده و حجم محلول آبی هستند. بازیابی نسبی (RR)^(۱) از معادله زیر به دست می‌آید:

$$RR = \frac{C_{\text{found}} - C_{\text{real}}}{C_{\text{added}}} \quad (۳)$$

که C_{found} ، C_{real} و C_{added} به ترتیب غلظت آنالیت پس از افزایش مقدار معلومی از استاندارد به نمونه حقیقی، غلظت آنالیت در نمونه حقیقی و غلظت مقدار معلومی از استاندارد که به نمونه حقیقی افزوده شده، می‌باشند [۲۹].

آماده‌سازی و آنالیز نمونه‌های حقیقی

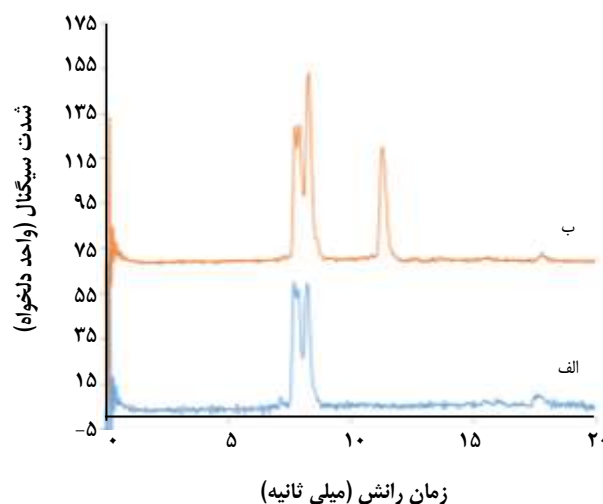
در این کار پژوهشی، به منظور ارزیابی قابلیت روش در آنالیز نمونه‌های حقیقی، دیازینون موجود در سیب و آب زیرزمینی اندازه‌گیری شد. آب زیرزمینی از چاه‌های زمین‌های کشاورزی اطراف دانشگاه صنعتی اصفهان تهیه شد. نمونه آب زیرزمینی بدون انجام مرحله آماده‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. مرحله‌های بعدی آنالیز به همان صورتی که در بخش "ریز استخراج مایع - مایع پخشی" بیان شد، می‌باشد. برای نمونه سیب، با توجه به بافت جامد نمونه، مرحله آماده‌سازی نمونه پیش از استخراج به روش ریزاستخراج مایع - مایع پخشی نیاز است. به همین منظور، با استفاده از استخراج با آب گرم، ترکیب دیازینون از بافت نمونه سیب خارج شد. نمونه سیب، ابتدا با آب شسته شده و سپس با مخلوط‌کن به طور کامل یکنواخت و همگن شد. ۹/۰ گرم از نمونه یکنواخت شده داخل یک لوله سانتریفیوژ شده و حجم مشخصی از محلول استاندارد آبی دارای ترکیب دیازینون به آن اضافه شد. سپس ۱٫۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه شده به نمونه درون لوله افزوده شد و به مدت ۵ دقیقه در دستگاه فراصوت قرار گرفت. در مرحله‌ی بعد لوله آزمایش به مدت ۲۰ دقیقه در حمام آب با دمای ۴۵ درجه‌ی سلسیوس قرار گرفت. گرم کردن محلول آبی دارای سیب، سبب لخته شدن ذره‌های کلروفیل و فیبرهای موجود و افزایش کارایی استخراج می‌شود. پس از اتمام مرحله استخراج با آب گرم، لوله‌ی آزمایش به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد. پس از این عمل ۵/۳ میلی‌لیتر محلول آبی به دست آمد شد. مرحله‌های بعدی

(۱) Relative Recovery

حجم‌های مورد استفاده از حلال‌های استخراج‌کننده دی‌کلرومتان، کلروفرم و کربن‌تتراکلرید به ترتیب برابر ۸۰، ۱۱۰ و ۵۰ میکرولیتر می‌باشد. استخراج با تزریق مخلوط پخشی به ۵/۰ میلی لیتر از محلول آبی دارای دیازینون با غلظت ۲۰/۰ میکروگرم بر لیتر صورت گرفت. پس از سانتریفوژ محلول به مدت ۵ دقیقه و با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه، فاز ته‌نشین شده توسط سرنگ به ویال کوچک درب‌دار با انتهای مخروطی شکل منتقل شد. سرانجام ۵/۰ میکرولیتر از آن به دستگاه IMS تزریق شد. نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌گونه که در شکل ۲ (الف) دیده می‌شود، بازده استخراج باحلال کربن‌تتراکلرید نسبت به کلروفرم و دی‌کلرومتان بیشتر می‌باشد و به دلیل قطبیت کمتر حجم کمتری از آن مورد استفاده قرار می‌گیرد. بنابراین در ادامه این پژوهش از حلال کربن‌تتراکلرید به عنوان حلال استخراج‌کننده در سایر استخراج‌ها استفاده شد.

بررسی اثر نوع حلال پاشنده

حلال پاشنده باید خاصیت اختلاط با هر دو فاز آلی و آبی را داشته باشد. همچنین باید بتواند حلال استخراج‌کننده را به صورت قطره‌های بسیار ریزی در فاز آلی پراکنده کند. حلال‌های متانول، استونیتریل و استون، حلال‌های پاشنده در روش ریز استخراج مایع - مایع پخشی محسوب می‌شوند. از سویی، پروتون‌خواهی حلال پاشنده می‌تواند به عنوان یک متغییر بر شدت سیگنال به دست آمده از نمونه اثر داشته باشد. میزان پروتون‌خواهی سه حلال استون، استونیتریل و متانول به ترتیب برابر ۸۲۳، ۷۸۸ و ۷۶۱ کیلوژول بر مول می‌باشد. بنابراین استون و استونیتریل تمایل به پروتون‌خواهی بالاتری نسبت به متانول دارند. در نتیجه پیک‌هایی با شدت سیگنال بیشتری در IMS ایجاد می‌کنند که باعث کاهش چشم‌گیری در شدت پیک آنالیت می‌شوند و امکان اندازه‌گیری دقیق غلظت آنالیت در فاز استخراجی را نمی‌دهد. به منظور بررسی اثر نوع حلال پاشنده و تأثیر آن بر روی شدت پیک آنالیت، ۵۰ میکرولیتر کربن‌تتراکلرید به یک میلی‌لیتر از هریک از حلال‌های متانول، استونیتریل و استون اضافه شد. عمل استخراج با افزایش محلول پخشی به ۵/۰ میلی‌لیتر محلول آبی دارای دیازینون با غلظت ۲۰/۰ میکروگرم بر لیتر صورت گرفت. پس از سانتریفوژ به مدت ۵ دقیقه و ۳۰۰۰ دور فاز ته‌نشین به ویال منتقل شده و ۵/۰ میکرولیتر از آن به دستگاه IMS تزریق و پاسخ دستگاه محاسبه شد. نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۲ (ب)

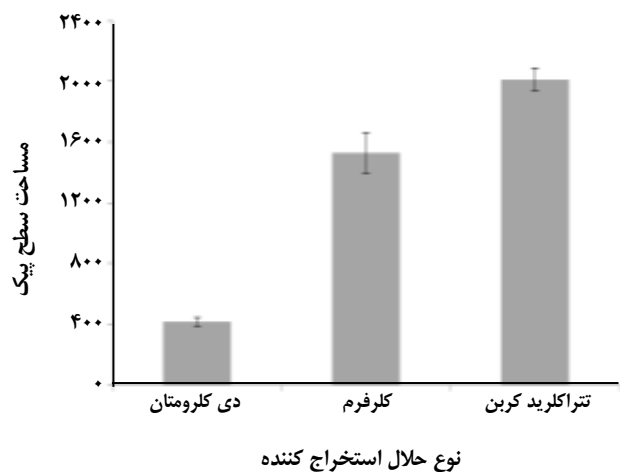
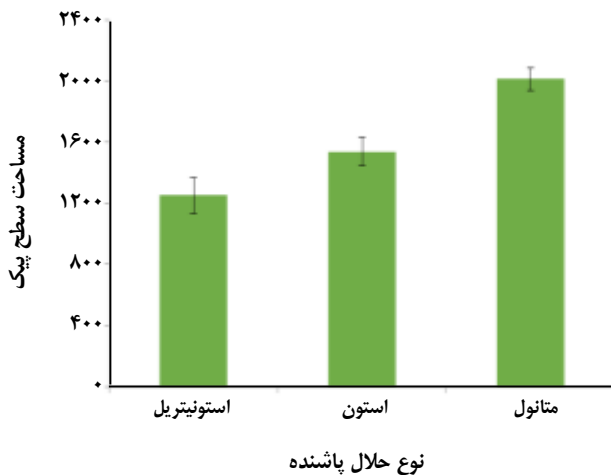


شکل ۱- (الف) طیف تحرک یونی متانول، (ب) طیف تحرک یونی دیازینون در حلال متانول.

نوع و حجم حلال استخراج‌کننده، امکان‌سنجی تزریق مستقیم حلال استخراج‌کننده انتخابی به دستگاه IMS، نوع و حجم حلال پاشنده، اثر افزایش نمک و سرانجام pH محلول از جمله عامل‌هایی هستند که بر روی کارایی استخراج اثرگذار می‌باشند. تأثیر این عامل‌ها با بررسی بازده استخراج مورد ارزیابی قرار گرفتند. تمام آزمایش‌ها ۳ بار تکرار شده و در نمودارها از مقدار میانگین استفاده شده است.

بررسی اثر نوع حلال استخراج‌کننده

یکی از مهمترین عامل‌های مؤثر بر بازده روش ریز استخراج مایع-مایع پخشی، نوع حلال استخراج‌کننده می‌باشد. نوع حلال استخراج‌کننده تأثیر زیادی بر بازیابی، عامل تغلیظ و گزینش‌پذیری گونه‌های مورد آنالیز دارد. حلال استخراج‌کننده در این کار پژوهشی باید دانسیته‌ای بیش‌تر از آب داشته باشد تا پس از سانتریفوژ، ته‌نشین شود. برای انتخاب حلال استخراج‌کننده مناسب برای استخراج دیازینون، حلال‌های دی‌کلرومتان، کلروفرم و کربن‌تتراکلرید انتخاب شدند. به سبب تفاوت حلالیت حلال‌های استخراج‌کننده در آب، برای به‌دست آوردن حجم یکسانی از فاز ته‌نشین شده (در حدود ۳۰/۰ میکرولیتر) لازم است، حجم‌های متفاوتی از این سه حلال مورد استفاده قرار گیرند. برای انجام آزمایش‌های مربوط به استخراج، به حجم‌های متفاوت از حلال‌های استخراج‌کننده مقدار ۱/۰ میلی‌لیتر حلال پاشنده متانول افزوده شد.



شکل ۲- بررسی اثر نوع الف) حلال استخراج کننده (شرایط آزمایش: حجم نمونه: ۵/۰ میلی لیتر، غلظت دیازینون: ۲۰/۰ میکروگرم بر لیتر، حلال پاشنده: متانول، حجم حلال پاشنده: ۱/۰ میلی لیتر، نمک: بدون افزایش نمک، pH محلول: ۷، حجم تزریق: ۵/۰ میکرولیتر) ب) حلال پاشنده بر راندمان استخراج (شرایط آزمایش: حجم نمونه: ۵/۰ میلی لیتر، غلظت دیازینون: ۲۰/۰ میکروگرم بر لیتر، حلال استخراج کننده: تتراکلرید کربن، حجم حلال استخراج کننده: ۵۰/۰ میکرولیتر، حجم حلال پاشنده: ۱/۰ میلی لیتر، نمک: بدون افزایش نمک، pH محلول: ۷، حجم تزریق: ۵/۰ میکرولیتر).

بازده استخراج مشاهده می‌شود [۳۲]. همچنین با افزایش حجم فاز ته‌نشین شده غلظت آنالیت در آن کاهش می‌یابد. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده حجم ۶۰/۰ میکرولیتر از کربن تتراکلرید به عنوان حجم بهینه برای حلال استخراج کننده انتخاب شد.

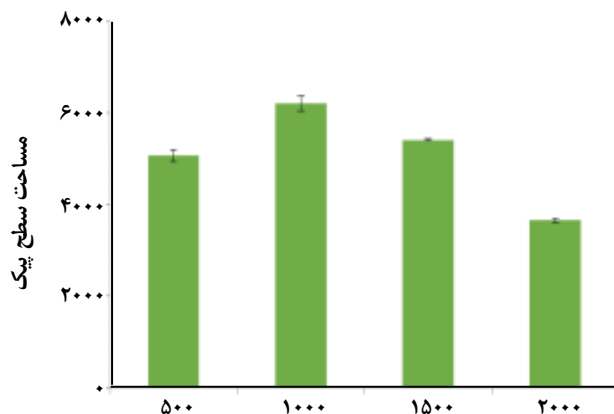
بررسی اثر حجم حلال پاشنده

به منظور بررسی اثر حجم حلال پاشنده بر بازده، استخراج توسط محلول پخشی با نسبت ۶۰/۰ میکرولیتر کربن تتراکلرید به ۰/۵، ۱/۰، ۱/۵ و ۲/۰ میلی لیتر متانول، از محلول آبی دارای دیازینون با غلظت ۵۰/۰ میکروگرم بر لیتر انجام شد. پس از عمل سانتریفوژ با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۵ دقیقه، فاز آلی ته‌نشین شده به ویال منتقل شد. سرانجام ۵/۰ میکرولیتر از آن به دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی تزریق و پاسخ دستگاه محاسبه شد. نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۳ (ب) ارایه شده است. در حجم‌های کم متانول (کمتر از ۰/۵ میلی لیتر)، محلول کلونیدی به خوبی تشکیل نمی‌شود، قطر ذره‌های فاز آلی پخش شده افزایش یافته و سطح تماس با محلول نمونه کاهش می‌یابد و در نتیجه بازده استخراج کم می‌شود. در حجم‌های زیاد متانول، حلالیت گونه در آب افزایش یافته و بازده کاهش می‌یابد [۳۳]. بنابراین حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر به عنوان حجم حلال پخشی بهینه انتخاب شد.

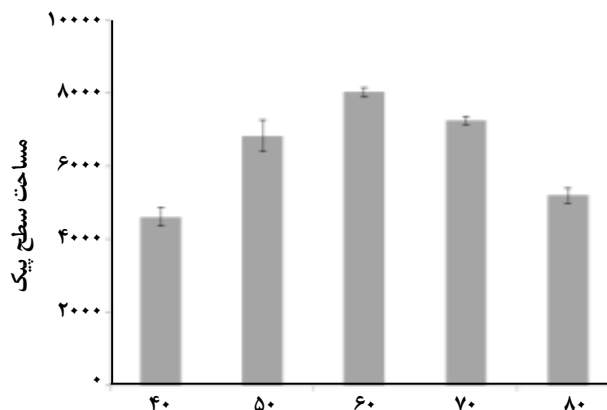
ارایه شده است. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود شدت سیگنال آنالیت با استفاده از حلال‌های پاشنده استونیتریل و استون نسبت به متانول کاهش می‌یابد. حلال‌های استونیتریل و استون در پروتون‌گیری با آنالیت رقابت کرده و سبب کاهش شدت پیک مربوط به آنالیت می‌شوند. بنابراین در ادامه این پژوهش از متانول به عنوان حلال پاشنده در سایر استخراج‌ها استفاده شد.

بررسی اثر حجم حلال استخراج کننده

به منظور بررسی اثر حجم حلال استخراج کننده، استخراج توسط محلول پخشی با نسبت ۱/۰ میلی لیتر متانول به ۴۰/۰، ۵۰/۰، ۶۰/۰ و ۷۰/۰ میکرولیتر کربن تتراکلرید از ۵/۰ میلی لیتر محلول آبی دارای دیازینون با غلظت ۵۰/۰ میکروگرم بر لیتر انجام شد. سپس محلول با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتریفوژ شد. پس از اتمام مرحله سانتریفوژ فاز آلی ته‌نشین شده به ویال منتقل شد. حجم فاز ته‌نشین شده به ترتیب ۱۵/۰، ۱۹/۰، ۲۸/۰، ۳۵/۰ و ۴۶/۰ میکرولیتر به دست آمد. سرانجام ۵/۰ میکرولیتر از فاز ته‌نشین شده به دستگاه IMS تزریق و پاسخ دستگاه محاسبه شد. نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۳ (الف) ارایه شده است. در حجم‌های بالای حلال استخراج کننده، نسبت بین حلال استخراج کننده و حلال پاشنده کاهش یافته و قطر قطره‌های کربن تتراکلرید پخش شده در حضور حلال پاشنده (متانول) افزایش می‌یابد و در نتیجه کاهش



حجم حلال پاشنده (میکرولیتر)



حجم حلال استخراچ کننده (میکرولیتر)

شکل ۳- بررسی اثر حجم الف) حلال استخراچ کننده (حجم نمونه: ۵/۰ میلی لیتر، غلظت دیازینون: ۵۰/۰ میکروگرم بر لیتر، حلال استخراچ کننده: کربن تتراکلرید، حلال پاشنده: متانول، حجم حلال پاشنده: ۱/۰ میلی لیتر، نمک: بدون افزایش نمک، pH محلول: ۷، حجم تزریق: ۵/۰ میکرولیتر) ب) حلال پاشنده بر راندمان استخراچ (حجم نمونه: ۵/۰ میلی لیتر، غلظت دیازینون: ۵۰/۰ میکروگرم بر لیتر، حلال استخراچ کننده: کربن تتراکلرید، حجم حلال استخراچ کننده: ۶۰/۰ میکرولیتر، حلال پاشنده: متانول، pH محلول: ۷، نمک: بدون افزایش نمک، حجم تزریق: ۵/۰ میکرولیتر).

بررسی اثر افزایش نمک

افزایش نمک می تواند سبب افزایش یا کاهش بازده استخراچ شود و در مواردی نیز تأثیری بر بازده استخراچ ندارد. برای بررسی اثر افزایش نمک، استخراچ توسط محلول پخشی دارای ۶۰/۰ میکرولیتر کربن تتراکلرید و ۱/۰ میلی لیتر متانول از محلول آبی دیازینون با غلظت ۵۰/۰ میکروگرم بر لیتر و دارای مقدهای ۰/۱، ۰/۰۵ و ۰/۱۰، ۰/۲۰ و ۰/۱۵ گرم بر میلی لیتر نمک سدیم کلرید انجام شد. سپس محلول با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه به ۵ دقیقه سانتریفوژ شد. پس از سانتریفوژ فاز ته نشین شده توسط سرنگ به ویال مخروطی شکل منتقل شده و سرانجام ۵/۰ میکرولیتر از آن به دستگاه IMS تزریق و پاسخ دستگاه محاسبه شد. با توجه به نتیجه های به دست آمده (داده ها نشان داده نشده اند) با افزایش نمک و تغییر قدرت یونی محلول، عمل Salting out اتفاق افتاده و باعث کاهش حلالیت فاز آلی استخراچ کننده در آب می شود. این عمل موجب افزایش حجم فاز ته نشین شده (یا کاهش غلظت آنالیت استخراچ شده) می شود و بنابراین بازده استخراچ کاهش می یابد. از این رو، در ادامه عملیات استخراچ بدون افزایش نمک انجام شد.

رقم های شایستگی روش

در این مرحله به منظور ارزیابی روش، پارامترهای دقت، خطی بودن، حد تشخیص و توانایی آنالیز نمونه حقیقی در شرایط بهینه برای گونه مورد مطالعه بررسی شد. به منظور

بررسی اثر pH محلول

هنگامی که از یک حلال غیرقطبی برای استخراچ استفاده می شود، برای یک استخراچ موثر باید گونه هایی که در محیط

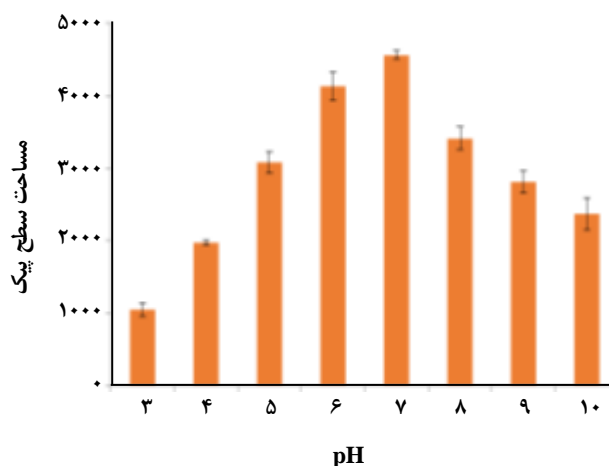
DLLME-CD-IMS، سه مرتبه عمل استخراج تحت شرایط بهینه از محلول استاندارد آبی دیازینون با غلظت‌های ۰٫۵، ۱٫۰ و ۱۰۰٫۰ میکروگرم بر لیتر صورت گرفت و انحراف استاندارد نسبی کم‌تر از ۷٪ به دست آمد. پارامترهای تجزیه‌ای روش ارایه شده در این پژوهش با سامانه DLLME-CD-IMS، برای اندازه‌گیری دیازینون در نمونه‌های سیب و آب زیرزمینی در جدول ۲ تنظیم شده است.

آنالیز نمونه‌های حقیقی

یک روش تجزیه‌ای هنگامی با ارزش است که بتوان آن را به طور موفقیت‌آمیزی در نمونه‌های حقیقی با بافت پیچیده به کار برد. برای بررسی اثر بافت نمونه حقیقی بر روی روش استخراجی، نمونه‌های سیب و آب زیرزمینی مورد مطالعه قرار گرفتند. آنالیز نمونه‌های حقیقی به روش افزایش استاندارد چندتایی صورت گرفت. نمونه آب بدون انجام مرحله آماده‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. برای نمونه سیب با توجه به بافت جامد نمونه، مرحله آماده‌سازی نمونه پیش از استخراج به روش ریزاستخراج مایع پخشی نیاز است. مرحله‌های آماده‌سازی نمونه سیب مطابق با بخش (۲-۶) و مرحله‌های استخراج مطابق بخش "ریز استخراج مایع - مایع پخشی" می‌باشد. نمونه‌های فوق پس از استخراج به دستگاه اسپکترومتر تحرک یونی با منبع تخلیه کرونا تزریق شدند. نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۳ و طیف تحرک یونی مربوط به نمونه سیب و نمونه آب زیرزمینی (الف) بدون افزایش استاندارد (شاهد)، (ب) همراه با افزایش استاندارد دیازینون با غلظت ۲۰ میکروگرم بر لیتر در شکل ۵ نشان داده شده است.

مقایسه پارامترهای تجزیه‌ای روش ارایه شده با دیگر روش‌ها

در این کار پژوهشی، از دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی با منبع یونیزاسیون تخلیه کرونا برای اندازه‌گیری دیازینون مورد استفاده قرار گرفت. در این پروژه با استفاده از روش ریز استخراج مایع - مایع پخشی، دیازینون از بافت‌های نمونه استخراج و به کمک دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی با منبع یونیزاسیون تخلیه کرونا آنالیز شد. جدول ۴ مقایسه رقم‌های شایستگی روش ارایه شده در این پژوهش را با برخی از روش‌های ارایه شده در مقاله‌ها را نشان می‌دهد. در بیش‌تر روش‌ها برای جداسازی و شناسایی آنالیت از دستگاه‌های گران‌قیمت و زمان‌بر استفاده شده است. بسیاری از این روش‌ها گران‌قیمت، پرهزینه و در بسیاری از آزمایشگاه‌ها در دسترس نمی‌باشند. روش‌های HPLC، پر زحمت،



شکل ۴- بررسی pH محلول آبی بر راندمان استخراج دیازینون. (حجم نمونه: ۵٫۰ میلی‌لیتر، غلظت دیازینون: ۲۰٫۰ میکروگرم بر لیتر، حلال استخراج‌کننده: تتراکلریدکربن، حجم حلال استخراج‌کننده: ۶۰٫۰ میکرولیتر، حلال پاشنده: متانول، حجم حلال پاشنده: ۱٫۰ میلی‌لیتر، نمک: بدون افزایش نمک، حجم تزریق: ۵٫۰ میکرولیتر).

رسم منحنی تنظیم، ابتدا محلول‌هایی با غلظت استاندارد از دیازینون در متانول تهیه و به صورت مستقیم به دستگاه IMS تزریق شد. دامنه خطی در بازه‌ی بین ۰٫۱ - ۵٫۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر به دست آمد. سپس محلول‌های آبی با غلظت‌های استاندارد از دیازینون تهیه و پس از استخراج با شرایط بهینه به دستگاه IMS تزریق شد. دامنه خطی روش در بازه‌ی بین ۱۰۰۰ - ۰٫۵ میکروگرم بر لیتر به دست آمد، که از معادله خط با $R^2 = 0.9915$ پیروی می‌کند. حد اندازه‌گیری دیازینون ۰٫۵ میکروگرم بر لیتر به دست آمد، که در این غلظت نسبت سیگنال به نویز ۷ می‌باشد. حد تشخیص روش ۰٫۲ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. در این روش حد تشخیص معادل با غلظتی در نظر گرفته می‌شود، که بتواند نسبت سیگنال به نویز برابر با ۳ را ایجاد کند. عامل تغلیظ به عنوان معیار پیش تغلیظ برای یک گونه محسوب می‌شود. برای محاسبه عامل تغلیظ ابتدا یک منحنی استاندارد بر مبنای پاسخ دستگاه به غلظت‌های ۰٫۵، ۱٫۰، ۲٫۰ و ۵٫۰ میلی‌گرم بر لیتر از محلول دیازینون در حلال متانول ترسیم شد. سپس استخراج مطابق با شرایط بهینه از محلول آبی دیازینون با غلظت ۲۰ میکروگرم بر لیتر صورت گرفت. پس از تزریق، پاسخ دستگاه برای دیازینون در منحنی تنظیم مربوط به آن قرار داده شد و غلظت آن در فاز آلی به دست آمد. عامل تغلیظ برای دیازینون ۶۰ محاسبه شد. برای بررسی دقت و تکرارپذیری آنالیز توسط سامانه

جدول ۲- پارامترهای تجزیه ای روش DLLME-CD-IMS جهت اندازه‌گیری دیازینون.

پارامترها	ترکیب دیازینون
محدوده خطی روش ($\mu\text{g/L}$)	۰٫۵-۱۰۰٫۰
حد تشخیص روش ($\mu\text{g/L}$)	۰٫۲
معادله خط	$S = 79.3 C + 235.0$
ضریب همبستگی (R^2)	۰٫۹۹۱۵
درصد انحراف استاندارد نسبی	۷٫۰
درصد بازیابی	۸۸

جدول ۳- مقدارهای بازیابی دیازینون در نمونه‌های سیب و آب زیر زمین اضافه شده توسط آنالیت.

نمونه	دیازینون افزوده شده ^a	دیازینون به‌دست آمده ^a	درصد بازیابی (%)
سیب	۰٫۷۸	۰٫۶۷	۸۶
	۵٫۵۶	۵٫۰۰	۹۰
	۲۲٫۲۳	۱۷٫۳۴	۷۸
	۵۵٫۶۰	۳۸٫۸۹	۷۰
	۱۱۱٫۱۲	۸۵٫۵۶	۷۷
	۲۲۲٫۲۳	۱۷۷٫۷۸	۸۰
آب زیرزمینی	۰٫۶	۵٫۴	۹۰
	۱٫۰	۹٫۲	۹۲
	۵٫۰	۴٫۴	۸۸
	۲۰٫۰	۱۷٫۸	۸۹
	۱۰۰٫۰	۸٫۹	۸۹
	۲۰۰٫۰	۱۹٫۲	۹۶

(a) واحد غلظت برای نمونه آب زیرزمینی $\mu\text{g/L}$ و برای نمونه سیب $\mu\text{g/Kg}$

یک فناوری جدید و ساده برای اندازه‌گیری دیازینون در نمونه‌های گوناگون است. عامل تغلیظ بالا، حساسیت بالا و سادگی کار با دستگاه IMS از جمله ویژگی‌های این روش در مقایسه با روش‌های دیگر می‌باشد. از برتری‌های دیگر این دستگاه می‌توان به قابل حمل بودن آن، پاسخ‌دهی سریع و راحت بودن کار با آن اشاره کرد به‌طور کلی، نتیجه‌های به‌دست آمده در سامانه تجزیه‌ای DLLME-CD-IMS ارایه شده در این پژوهش، با قابلیت آنالیز دیازینون با حد تشخیص ۰٫۲ میکروگرم بر لیتر، دامنه خطی ۰٫۵-۱۰۰٫۰ میکروگرم بر لیتر، انحراف استاندارد نسبی کمتر از ۷٪، روشی دلخواه ساده، سریع و قابل اعتماد برای اندازه‌گیری ترکیب دیازینون در نمونه‌های سیب و آب زیرزمینی فراهم می‌کند.

همراه با زمان آنالیز طولانی و استفاده از حلال‌های گران می‌باشند. استفاده از دستگاه GC، نیازمند بکارگیری روش‌های مشتق‌سازی می‌باشد، که انجام این کار نه تنها یک روش هزینه‌بر و وقت‌گیر به شمار می‌آید، بلکه امکان آنالیز سریع را نیز از بین می‌برد. به‌طور معمول زمان آنالیز برای GC یا HPLC، حدود ۲۰-۳۰ دقیقه است، در حالی‌که این زمان برای IMS حدود ۵ ثانیه است. در مورد استفاده از دستگاه MS برای آنالیز و اندازه‌گیری ترکیب‌های گوناگون نیز باید توجه داشت، که هزینه‌ی بسیار بالای این دستگاه کاربرد آن را در موارد بسیاری محدود می‌کند. با مقایسه ویژگی‌های تجزیه‌ای روش ارایه شده در این پژوهش، نسبت به موارد موجود در مقاله‌های علمی دیگر دیده می‌شود، که روش ارایه شده

نتیجه‌گیری

در حدود ۱۲ تا ۱۵ دقیقه می‌باشد. استفاده از روش ریز استخراج مایع - مایع پخشی، عامل اصلی در پیش‌تغلیظ و استخراج آنالیت است. همچنین بکارگیری دستگاه CD-IMS برای آنالیز آنالیت، منجر به افزایش حساسیت و کاهش زمان آنالیز می‌شود. نتیجه‌های به‌دست آمده در این پژوهش، برتری‌هایی همچون سادگی، حساسیت و راحتی کار با DLLME-CD-IMS در آنالیز نمونه‌های حقیقی سیب و آب زیرزمینی را نشان می‌دهد.

در این کار پژوهشی، از روش ریز استخراج مایع - مایع پخشی برای استخراج و پیش‌تغلیظ دیازینون استفاده شد. دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی با منبع یونیزاسیون تخلیه کرونا به عنوان آشکارساز با روش ریز استخراج مایع - مایع پخشی جفت شده است. نکته دارای اهمیت در این پروژه تزریق مستقیم نمونه استخراج شده به دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی بدون تبخیرحلال استخراج‌کننده می‌باشد، که زمان آنالیز را به مقدار چشمگیری کاهش می‌دهد. مدت زمان صرف شده برای هر اندازه‌گیری در این روش، شامل استخراج و آنالیز توسط دستگاه در نمونه‌های آبی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۵/۱۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۰/۰۶

مراجع

- [1] Brealy C.Y., Walker G.H., Blodwin B.C., A Estereases Activities in Relation on Different Toxicity of Perimophose-Methyl to Birds Anad Mamals, *Pestic. Sci.*, **11**: 154-155 (1980).
- [2] Ramos L., Critical Overview of Selected Contemporary Sample Preparation Techniques, *J. Chromatogr. A*, **1221**: 84-98 (2012).
- [3] Chamsaz M., Hossein-Poor-Zaryabi M., Arbab-Zavar M.H., Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Based on Solidification of Floating Organic Drop combined with Flame Atomic Absorption Spectrometry for Preconcentration and Determination of Thallium(III) in Water Samples, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **33**(1): 59-66 (2014).
- [4] Bahar S., Zakerian R., Ionic Liquid Based Dispersive Liquid Liquid Microextraction and Enhanced Determination of the Palladium in Water, Soil and Vegetable Samples by FAAS, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **33**(4): 51-58 (2014).
- [5] El-Shahawi M.S., Al-Saidi H.M., Dispersive Liquid-Liquid Microextraction for Chemical Speciation and Determination of Ultra-Trace Concentrations of Metal Ions, *Trends Anal. Chem.*, **44**: 12-24 (2013).
- [6] Nuhu A.A., Basheer C., Saad B., Liquid-Phase and Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Techniques with Derivatization: Recent Applications in Bioanalysis, *J. Chromatogr. B*, **879**:1180-1188 (2011).
- [7] Andruch V., Kocúrová L., Balogh I.S., Škrliková J., Recent Advances in Coupling Single-Drop and Dispersive Liquid-Liquid Microextraction with UV-vis Spectrophotometry and Related Detection Techniques J., *Microchem. J.*, **102**: 1-10 (2012).
- [8] Kocúrová L., Balogh I.S., Šandrejová J., Andruch V., Recent Advances in Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Using Organic Solvents Lighter Than Water. A Review, *Microchem. J.*, **102**:11-17 (2012).

- [9] Rezaee M., Yamini Y., Faraji M., Evolution of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Method, *J. Chromatogr. A*, **1217**: 2342-2357 (2010).
- [10] Zgoła-Grzesikowiak A., Grzeskowiak T., Dispersive Liquid-Liquid Microextraction, *Trend. Anal. Chem.*, **30**: 1382-1399 (2011).
- [11] Andruch V., Balogh I.S., KocurovÁ L., Sandrejová J., Five Years of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **48**: 161-259 (2013).
- [12] Zhao E., Zhao W., Han L., Jiang S., Zhou Z., Application of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction for the Analysis of Organophosphorus Pesticides in Watermelon and Cucumber, *J. Chromatogr. A*, **1175**: 137-140 (2007).
- [13] Farahani H., Norouzi P., Dinarvand R., Ganjali M.R., Development of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Combined with Gas Chromatography-Mass Spectrometry as a Simple, Rapid and Highly Sensitive Method for the Determination of Phthalate Esters in Water Samples, *J. Chromatogr. A*, **1172**: 105-112 (2007).
- [14] Garcia-Loipez, M., Rodriguez, I., Cela, R., Development of a Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Method for Organophosphorus Flame Retardants and Plasticizers Determination in Water Samples, *J. Chromatogr. A*, **1166**: 9-15 (2007).
- [15] Fattahi N., Samadi S., Assadi Y., Hosseini M.R.M., Solid-Phase Extraction Combined with Dispersive Liquid-Liquid Microextraction-Ultra Preconcentration of Chlorophenols in Aqueous Samples, *J. Chromatog. A*, **1169**: 63-69 (2007).
- [16] Farajzadeh M.A., Bahram M., Jonsson J.A., Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Followed by High-Performance Liquid Chromatography-Diode Array Detection as an Efficient and Sensitive Technique for Determination of Antioxidants, *Anal. Chim. Acta*, **591**: 69-79 (2007).
- [17] Xia J., Xiang B., Zhang W., Determination of Metacrate in Water Samples Using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and HPLC with the Aid of Response Surface Methodology and Experimental Design, *Anal. Chim. Acta*, **625**: 28-34 (2008).
- [18] Li Y., Wei G., Hu J., Liu X., Zhao X., Wang X., Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Followed by Reversed Phase-High Performance Liquid Chromatography for the Determination of Polybrominated Diphenyl Ethers at Trace Levels in Landfill Leachate and Environmental Water Samples, *Anal. Chim. Acta*, **615**: 96-103 (2008).
- [19] Chiang J.S., Huang S.D., Simultaneous Derivatization and Extraction of Anilines in Waste Water with Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Followed by Gas Chromatography-Mass Spectrometric Detection, *Talanta*, **75**: 70-75 (2008).
- [20] Luo S., Fang L., Wang X., Liu H., Ouyang G., Lan C., Luan T., Determination of Octylphenol and Nonylphenol in Aqueous Sample Using simultaneous Derivatization and Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Followed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **1217**: 6762-6768 (2010).

- [21] Montes R., Rodriguez I., Ramil M., Rubin E., Cela R., Solid-Phase Extraction Followed by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction for the Sensitive Determination of Selected Fungicides in Wine, *J. Chromatogr. A*, **1216**: 5459-5466 (2009).
- [22] Rezaee M., Yamini Y., Moradi M., Saleh A., Faraji M., Naeeni M.H., Supercritical Fluid Extraction Combined with Dispersive Liquid-Liquid Microextraction as a Sensitive and Efficient Sample Preparation Method for Determination of Organic Compounds in Solid Samples, *J. Supercrit. Fluid.*, **55**: 161-168 (2010).
- [23] Creaser C.S., Griffiths J.R., Bramwell C.J., Noreen S., Hill C.A., Paul C.L., Ion Mobility Spectrometry: A Review. Part 1. Structural Analysis by Mobility Measurement, *Analyst*, **129**: 984- 994 (2004).
- [24] Eiceman G.A., Ion-Mobility Spectrometry as a Fast Monitor of Chemical Composition, *Trend. Anal. Chem.*, **21**: 259-275 (2002).
- [25] Eiceman G.A., Karpas Z., "Ion Mobility Spectrometry", 2th ed., CRC Press, BocaRaton, FL, (2005).
- [26] Saraji M., Jafari M.T., Sherafatmand H., Sol-Gel/Nanoclay Composite as a Solid-Phase Microextraction Fiber Coating for the Determination of Organophosphorus Pesticides in Water Samples, *Anal. Bioanal. Chem.*, 407:1241-1252 (2015).
- [27] Jafari M.T., Riahi F., Feasibility of Corona Discharge Ion Mobility Spectrometry for Direct Analysis of Samples Extracted by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction, *J. Chromatogr. A*, **1188**: 97-107 (2008).
- [28] Jafari M.T., Improved Design for High Resolution Electrospray Ionization Ion Mobility Spectrometry, *Talanta*, **77**: 1632-1639 (2009).
- [29] Saraji M., Boroujeni M.K., Recent Developments in Dispersive Liquid-Liquid Microextraction, *Anal. Bioanal. Chem.*, **406**: 2027-2066 (2014).
- [30] Bota G.M., Harrington P.B., Direct Detection of Trimethylamine in Meat Food Products Using Ion mobility Spectrometry, *Talanta*, **68**: 629-635 (2006).
- [31] Jafari M.T., Saraji M., Sherafatmand H., Design for Gas Chromatography Corona Discharge Ion Mobility Spectrometry, *Anal. Chem.*, **84**: 10077-10084 (2012).
- [32] Saraji M., Boroujeni M.K., Bidgoli A.A.H., Comparison of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Hollow Fiber Liquid-Liquid-Liquid Microextraction for the Determination of Fentanyl, Alfentanil, and Sufentanil in Water and Biological Fluids by High-Performance Liquid Chromatography, *Anal. Bioanal. Chem.*, **400**: 2149-2158 (2011).
- [33] Mirzaei M., Behzadi M., Abadi M.N., Beizaei A., Simultaneous Separation/Preconcentration of Ultratrace Heavy Metals in Industrial Wastewaters by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Based on Solidification of Floating Organic Drop Prior to Determination by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *J. Hard. Mater.*, **186**: 1739-1743 (2011).

- [34] Liu J.F., Chi Y.G., Jiang G.B., Screening the Extractability of Some Typical Environmental Pollutants by Ionic Liquids in Liquid-Phase Microextraction, *J. Sep. Sci.*, **28**: 87-91 (2005).
- [35] Melwanki M.B., Chen W.S., Bai H.Y., Lin T.Y., Fuh M.R., Determination of 7-Aminoflunitrazepam in Urine by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction with Liquid Chromatography-Electrospray-Tandem mass Spectrometry, *Talanta*, **78**: 618-622 (2009).
- [36] Peng J.F., Liu J.F., Jiang G.B., Tai C., Huang M.J., Ionic Liquid for High Temperature Headspace Liquid-Phase Microextraction of Chlorinated Anilines in Environmental Water Samples, *J. Chromatogr. A*, **1072**: 3-6 (2005).
- [37] Soisungnoen P., Burakham R., Srijaranai S., Determination of Organophosphorus Pesticides Using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Combined with Reversed Electrode Polarity Stacking Mode Micellar Electrokineticchromatography, *Talanta*, **98**: 62-68 (2012).
- [38] Wang Y.L., Zeng Z.R., Liu M.M., Yang M., Dong C.Z., Determination of Organophosphorus Pesticides in Pakchoi Samples by Headspace Solid-Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography Using Home-Made Fiber, *Eur. Food Res. Technol.*, **226**: 1091-1098 (2008).
- [39] Sánchez M.E.R., Gómez X., Martín-Villacorta J., Determination of Diazinon and Fenitrothion in Environmental Water and Soil Samples by HPLC, *J. Liq. Chromatogr. Rel. Tech.*, **26**: 483-497 (2003).
- [40] Yu J., Wu C., Xing J., Development of New Solid-Phase Microextraction Fibers by Sol-Gel Technology for the Determination of Organophosphorus Pesticide Multiresidues in Food, *J. Chromatogr. A*, **1036**: 101-111 (2004).
- [41] Ng W.F., Teo M.J.K., Lakso H.Å., Determination of Organophosphorus Pesticides in Soil by Headspace Solid-Phase Microextraction, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **363**: 673-679 (2000).
- [42] Samadi S., Sereshti H., Assadi Y., Ultra-Preconcentration and Determination of Thirteen Organophosphorus Pesticides in Water Samples Using Solid-Phase Extraction Followed by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Gas Chromatography with Flame Photometric Detection, *J. Chromatogr. A*, **1219**: 61-65 (2012).
- [43] Hu X., Zhang M., Ruan W., Zhu F., Ouyang G., Determination of Organophosphorus Pesticides in Ecological Textiles by Solid-Phase Microextraction with a Siloxane-Modified Polyurethane Acrylic Resin Fiber, *Anal. Chim. Acta*, **736**: 62-68 (2012).
- [44] CIUCU, A. Organic Phase Amperometric Biosensor for Detection of Pesticides, *Roum. Biotechnol. Lett.*, **7**: 667-676 (2002).