

اندازه‌گیری مقدار ناچیز متیل پاراتیون با استفاده از روش میکرواستخراج تشکیل حلال درجا (ISFME) بر پایه مایع‌های یونی در نمونه‌های آبی توسط کروماتوگرافی گازی-فتومتر شعله‌ای

مهدی حسینی*

آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت الله بروجردی، بروجرد، ایران

چکیده: روشی ساده، سبز، دقیق و حساس برای اندازه‌گیری مقدار ناچیز آلاینده متیل پاراتیون در نمونه‌های آبی به کار برده شد. روش ریزاستخراج تشکیل حلال درجا (ISFME) بر پایه سامانه استخراج حلالی دو جزئی شامل فاز آلی و آبی می‌باشد. فاز آلی شامل مایع یونی آبدوست ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید با نام اختصار [Hmim][Cl] و فاز آبی دارای آنالیت متیل پاراتیون می‌باشد. پس از اختلاط دو فاز امتزاج پذیر، انتقال جرم بالای آنالیت از فاز آبی به فاز آلی اتفاق افتاده و در پایان برای جداسازی فازها از یون مخالف لیتیم (بیس تری فلئورومتان سولفونیل) ایمید استفاده شده است. با اضافه شدن یون مخالف، مایع یونی آب دوست [Hmim][Cl] به علت تعویض آنیون به مایع یونی آبگریز ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم (بیس تری فلئورومتان سولفونیل) ایمید [Hmim][NTF₂] تبدیل شده و جداسازی فازها امکان پذیر می‌شود. آنالیت تغلیظ شده در فاز آلی پس از واجد گرمایی به کمک فناوری کروماتوگرافی گازی-آشکارساز فتومتری شعله‌ای (GC-FPD) اندازه‌گیری می‌شود. پارامترهای مؤثر بر استخراج شامل pH فاز آبی، مقدار مایع یونی، مقدار یون مخالف بررسی و بهینه شده است. ارقام شایستگی روش مانند دقت به صورت درصد خطای نسبی (RSD) برای ۷ اندازه‌گیری برابر ۱/۲٪، حد تشخیص کمی (LOD) برابر ۰/۳۹ μg/L، فاکتور تغلیظ برابر ۱۲۵ و گسترده خطی برابر ۱۵۰-۱۰ μg/L به دست آمد. در پایان روش به طور موفقیت آمیزی برای اندازه‌گیری مقدارهای متیل پاراتیون در نمونه‌های گوناگون آبی و آبی دارای نمک به کار برده شده است.

واژگان کلیدی: میکرواستخراج تشکیل حلال درجا، اندازه‌گیری، مایع یونی، متیل پاراتیون، کروماتوگرافی گازی-آشکارساز-فتومتری شعله‌ای.

KEYWORDS: *In situ solvent formation microextraction, Determination, Ionic liquid, Methyl parathion, Gas-chromatography-flame photometric detector.*

مقدمه

می‌شود ولی بحث کاهش کیفی فرآورده‌های کشاورزی در اثر استفاده مداوم و زیاد و در نتیجه ورود به بدن جانداران و انسان‌ها به وسیله

هر چند استفاده از آفت‌کش‌ها و حشره‌کش‌ها در بخش کشاورزی و باغ‌ها رایج و سودمند است و منجر به افزایش تولید کمی فرآورده‌ها

*E-mail: Hosseini.mih@gmil.com, Hosseini.mehdi@abru.ac.ir

*عهده‌دار مکاتبات

عیب‌های روش‌های ماکرو و میکرو را تا حدود قابل پذیرشی رفع کرده است. از جمله ویژگی‌های این روش می‌توان به اختلاط سریع دو فاز و انتقال کامل جرم از فاز آبی به آلی، تعادل سریع، کم بودن مدت زمان فرایند و قابلیت استخراج در محلول‌های با غلظت نمک بالا (قدرت یونی زیاد) اشاره کرد [۱۵]. در این روش به علت نبود مرز بین دو فاز آبی و آلی در ابتدا (به دلیل امتزاج پذیر بودن فاز آلی آب‌دوست در فاز آبی) تعادل سریعاً برقرار شده و انتقال جرم آنالیت از فاز آبی به فاز آلی در بیش‌ترین مقدار ممکن رخ می‌دهد. پس از انتقال جرم، با افزوده شدن آنیون مخالف، فاز آلی (که به‌طور عمده مایع‌های یونی هستند) به‌صورت قطره‌های مایع یونی آبگریز تشکیل شده و سبب تشکیل سامانه دو فازی و ایجاد مرز بین فاز آبی-آلی می‌شود. در نتیجه آنالیت استخراج شده به فاز آلی را به سادگی با دکانته کردن فاز آبی جداسازی کرد و سپس مقدار آنالیت را به کمک دستگاه‌های گوناگون اندازه‌گیری، تعیین مقدار کرد. ویژگی اصلی و یگانه این روش نسبت به دیگر روش‌های استخراجی، ضروری بودن استفاده از مایع‌های یونی به عنوان فاز آلی یا ثانویه می‌باشد زیرا ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی این ترکیب‌ها براحتی قابل تغییر می‌باشد. طبق تعریف، مایع‌های یونی ترکیب‌هایی هستند که از دو جزء آنیونی و کاتیونی تشکیل شده است. نوع مرسوم این ترکیب‌ها به مایع‌های یونی مایع در دمای اتاق^{۱۴} (RTILs) معروف هستند. RTILs تماماً در دمای کمتر از ۱۰۰°C مایع می‌باشند. به دلیل متفاوت بودن اندازه کاتیون و آنیون موجود در مایع‌های یونی، نیروی جاذبه الکترواستاتیک ضعیف‌تری نسبت به ترکیب‌های یونی متداول مانند سدیم کلرید که اندازه یون‌های آن‌ها اختلاف چندانی ندارد، برقرار است و همین امر سبب مایع بودن بیش‌تر آن‌ها می‌باشد. کاربرد مایع‌های یونی روز به روز در حال گسترش است زیرا دارای ویژگی‌هایی همچون نقطه جوش بالا (فشار بخار کم) یا فراریت کم، پایداری گرمایی، جایگزین مناسب برای حلال‌های آلی مضر و قابل تغییر بودن ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها می‌باشد [۱۶]. به دلیل پائین بودن فراریت و پایداری بالا حتی در صورت آزاد شدن در محیط زیست تبخیر و تجزیه نشده و به آسانی وارد جو نمی‌شود، به همین دلیل به آن‌ها حلال سبز

آب و خاک و سرانجام به وسیله مواد غذایی مطرح می‌باشد. این ترکیب‌ها جزء سموم محسوب شده و ورود سم‌هایی مانند آفت‌کش‌هایی همچون متیل پاراتیون در بدن می‌تواند باعث بروز مشکل‌هایی مانند سوزش چشم، مشکل‌های دستگاه تنفسی با مسمومیت سیستماتیک شود [۱]. مصرف فراورده‌های دارای آفت‌کش‌ها می‌تواند باعث افزایش مواد سمی در بدن و اثرهای آن در دراز مدت می‌تواند منجر به بیماری‌های گوناگون چشمی و تنفسی و همچنین در موارد حاد منجر به مسمومیت و مرگ شود. بنابراین وجود روش‌های تجزیه‌ای حساس و دقیق به منظور اندازه‌گیری میزان متیل پاراتیون و سایر آفت‌کش‌ها در مواد غذایی مورد مصرف جانداران و انسان‌ها و نمونه‌های آبی لازم و حیاتی است [۲]. به طور معمول اندازه‌گیری متیل پاراتیون در نمونه‌های محیطی و زیستی توسط روش-دستگاه‌هایی همچون کروماتوگرافی گازی-طیف سنج جرمی^۱ (GC-MS)، کروماتوگرافی گازی-آشکارساز فوتومتر نوری پالسی^۲ (GC-PFPD)، کروماتوگرافی مایعی با کارایی بالا-آشکارساز آرایه دیودی^۳ (HPLC-DAD) و انواع روش‌هایی الکتروشیمیایی انجام می‌گیرد [۲]. امروزه از روش‌های متداول ماکرو استخراج مانند استخراج مایع-مایع^۴ (LLE) [۳]، استخراج فاز جامد^۵ (SPE) [۴،۵]، استخراج نقطه ابری^۶ (CPE) [۶]، استخراج به کمک غشا^۷ (HFE) [۷] و همچنین روش‌های میکرو استخراج مانند میکرو استخراج مایع-مایع^۸ (DLLME) [۸]، میکرو استخراج مایع-مایع همگن^۹ (HLLME) [۹]، میکرو استخراج فاز جامد^{۱۰} (SPME) [۱۰]، میکرو استخراج فاز مایع - فیبر توخالی^{۱۱} (HF-MPE) [۱۱]، میکرو استخراج تجمعی القایی - سرد^{۱۲} (CIAME) [۱۲] برای تغلیظ، استخراج و جداسازی آلایندهای گوناگون آلی و معدنی در نمونه‌های گوناگون استفاده می‌شود. روش‌های ماکرو به طور کلی دارای عیب‌هایی همچون مصرف زیاد حلال، دقت و سرعت پائین می‌باشند. روش‌های میکرو نیز به طور کلی از عیب‌هایی همچون راندمان پائین استخراج به علت اختلاط نیافتن دو فاز آبی و آلی و در نتیجه انتقال جرم کم رنج می‌برند [۱۳]. نوع جدید و مشتق شده از روش استخراجی مایع - مایع همگن به نام ریز استخراج تشکیل حلال درجا^{۱۴} (ISFME) اخیراً کاربرد فراوانی پیدا کرده است [۱۴]. این روش همه

(۱) Gas chromatography-mass spectroscopy

(۳) High performance liquid chromatography-diode array detection

(۵) Solid phase extraction

(۷) Hollow fiber extraction

(۹) Homogeneous liquid-liquid extraction

(۱۱) Hollow fiber-micro phase extraction

(۱۳) In situ solvent formation microextraction

(۲) Gas chromatography-pulsed flame photometer detector

(۴) Liquid-liquid extraction

(۶) Cloud-point extraction

(۸) Dispersive liquid-liquid microextraction

(۱۰) Solid phase micro extraction

(۱۲) Cold-induced aggregation microextraction

(۱۴) Room temperature ionic liquids

ذره‌های Gas-chrom Q ۱۰۰-۱۲۰ پر شده بود. زمان بازداری نسبی برای متیل پاراتیون بر روی ستون معرفی شده OV-I برابر با ۱۰/۰۰ min می‌باشد. سرعت جریان گاز حامل نیتروژن در مقدار ۱۰۰ mL/min تنظیم شد. به منظور جداسازی فازهای آلی و آبی پس از انجام عمل استخراج، از دستگاه سانتریفیوژ آلمانی (Hettich centrifuge-model HERMLE Z 360) استفاده شد. به منظور انجام عمل استخراج و اختلاط فازها از همزن مغناطیسی (مدل MR 3001 K) استفاده شد و از دستگاه ورتکس (HshX1) از شرکت امید پژوهش) به منظور همزدن اجزاء مخلوط دو فاز استفاده شد.

عملکرد دستگاه کروماتوگرافی گازی-آشکارساز فتومتر شعله‌ای (GC-FPD)

اندازه‌گیری‌های مقدارهای متیل پاراتیون به کمک دستگاه کروماتوگرافی گازی-مجهز به آشکارساز فتومتر نشر شعله‌ای انجام شد. جداسازی با استفاده از یک ستون HP-5 با اندازه (۳۰ متر در طول $\times 0.32$ میلی‌متر قطر بیرونی $\times 0.25$ میکرومتر قطر درونی) با برنامه ریزی دمایی نخست پس از تزریق نمونه، دمای 140°C به مدت ۱ min اعمال شد، سپس با سرعت روبش $30^\circ\text{C}/\text{min}$ به دمای 180°C رسید و این دما به مدت ۱ min اعمال شد) انجام شد. کل مدت زمان عملیات جداسازی برای هر دفعه حدود $8/33$ min به طول انجامید. نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹٪ به عنوان گاز حامل با سرعت بهینه شده استفاده شد. عملکرد آشکارساز فتومتر شعله‌ای در دمای 220°C انجام شد. گاز هیدروژن به عنوان سوخت در سرعت جریان 75 mL/min و جریان هوا به عنوان اکسنده با سرعت 100 mL/min برای روشن کرده فتومتر استفاده شد.

مواد شیمیایی مورد استفاده

متیل پاراتیون با فرمول مولکولی $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ و جرم مولکولی $263/2$ g/mol با درجه خلوص آزمایشگاهی از نمایندگی شرکت مرک آلمان خریداری و استفاده شد [۲]. مایع یونی آب‌دوست [Hmim][Cl] به‌طورمستقیم با خلوص زیاد ($\sim 96\%$) از شرکت اطلس شیمی سبز (زنجان) خریداری شد. همه حلال‌ها و نمک‌ها و آنالیت‌های مورد استفاده در این کار شامل متانول با خلوص بالا از نمایندگی شرکت مرک تهیه شدند. برای ساخت محلول‌های

گفته می‌شود. در کارهای پیشین انجام شده توسط حسینی و همکاران [۱۹، ۱۷-۱۴] از این روش (ISFME) برای اندازه‌گیری آلاینده‌های معدنی فلزی مانند سرب، کبالت، روی و همچنین آلاینده آلی متیل ترشیو بوتیل اتر به کمک دستگاه‌های جذب اتمی و کروماتوگرافی گازی استفاده و نتیجه‌های قابل‌پذیرشی به دست آمد. پژوهشگران دیگری به کمک این روش آلاینده‌های زیادی مانند حشره‌کش‌های بنزویلی [۲۰]، آرسنیک [۲۱]، جیوه (II) [۲۲] و غیره را تغلیظ و سپس اندازه‌گیری کردند. تاکنون روش‌هایی بسیاری برای اندازه‌گیری مقدارهای متیل پاراتیون در نمونه‌های گوناگون به کار رفته است. ژاو و همکاران^۱ [۲۳] برای اولین بار از روش الکتروشیمیایی برای اندازه‌گیری متیل پاراتیون^۲ با استفاده از کامپوزیت دارای پلیمر و مایع یونی نشانده شده بر روی الکتروود استفاده کردند. دشیاند و همکاران^۳ [۱] برای اندازه‌گیری و حذف متیل پاراتیون از روش لومینسانس شیمیایی استفاده کردند.

ونتر و همکاران^۴ [۲۴] از روش استخراج فاز جامد و مایع‌های یونی برای تغلیظ و اندازه‌گیری متیل پاراتیون استفاده کردند. ژو و همکاران^۵ [۲۵] با ساخت حسگر حساس مولکولی بر روی بستر گرانی مقدارهای ناچیز متیل پاراتیون را اندازه‌گیری کردند. تاکنون هیچ گزارشی به منظور به کار بردن روش ریز استخراج تشکیل حلال درجا به کمک مایع یونی [Hmim][NTF₂] برای تغلیظ و اندازه‌گیری متیل پاراتیون ارائه نشده است. در این کار همانند کارهای همانند پیشین توسط حسینی و همکاران [۱۹-۱۳] توانایی روش ریز استخراج تشکیل حلال درجا و کروماتوگرافی گازی-آشکارساز فتومتری شعله‌ای^۶ (GC-FPD) برای تغلیظ و اندازه‌گیری مقدارهای ناچیز متیل پاراتیون به کمک مایع یونی ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم (بیس تری فلئورومتان سولفونیل) ایمید [Hmim][NTF₂] مطالعه و بررسی شد.

بخش تجربی

دستگاه‌های مورد استفاده

اندازه‌گیری‌ها به کمک دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) مدل (Micro-Tec GC 2500-R) مجهز به آشکارساز فتومتری شعله‌ای (FPD) به منظور استفاده در مدهای گوگردی و فسفوری انجام شد. دستگاه مجهز به ستون شیشه‌ای به طول ۱ m و قطر ۶ mm بود. ستون با استفاده از پرکن ۵٪ OV-1 (Supelco Inc.) با اندازه متوسط

(۱) Zhao

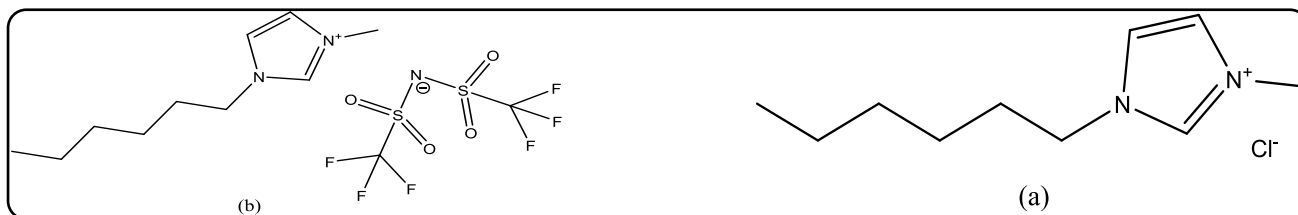
(۳) Deshpande

(۵) Xue

(۲) Methyl parathion

(۴) Wenzhi

(۶) Gas chromatography-flame photometric detector



شکل ۱ - ساختار شیمیایی (a) مایع یونی آب دوست [Hmim][Cl] و (b) مایع یونی آب گریز [Hmim][NTF₂]

کرده تا مقدار متیل پاراتیون اندازه گیری شود. آون دارای ستون دستگاه در دماهای بین ۱۴۰ تا ۱۷۰ °C تنظیم شد.

نتیجه ها و بحث

اندازه گیری مقدار متیل پاراتیون با توجه به زمان بازداری آن نسبت به سایر اجزای نمونه مشخص شده و در آشکارساز فتومتر شعله ای تعیین مقدار می شود.

بهینه سازی شرایط استخراج و واجذب متیل پاراتیون

فرایند کلی میکرو استخراج به منظور استخراج/تغلیظ و اندازه گیری متیل پاراتیون تحت تأثیر پارامترهای گوناگونی مانند pH محلول نمونه دارای متیل پاراتیون، مقدار مایع یونی به عنوان فاز آلی استخراج کننده، حجم محلول نمونه دارای متیل پاراتیون، قدرت یونی محلول (اثر نمک)، مقدار یون مخالف، مدت زمان اختلاط دوفاز و همچنین سرعت و مدت سانتریفیوژ قرار می گیرد که این پارامترها بررسی و بهینه شد. همچنین پس از انجام فرایند استخراج در بهترین حالت، فرایند واجذب آنالیت از روی فاز آلی نیز بهینه شد.

بررسی مکانسیم جذب متیل پاراتیون

در فرایند استخراج حاضر، سازوکار جذب آنالیت متیل پاراتیون بر روی فاز آلی دارای مایع یونی به عنوان استخراج کننده به دلیل وجود جاذبه واندروالسی بین زنجیره کربنی و حلقه ایمیدازول موجود در مایع یونی [Hmim][Cl] با حلقه بنزنی و گروه های اتوکسی متیل پاراتیون می باشد. همچنین پس از تبدیل مایع یونی [Hmim][Cl] به [Hmim][NTF₂] وجود جاذبه دوقطبی بین اتم های گوگرد مایع یونی با متیل پاراتیون سبب افزایش بیش تر جذب آنالیت بر روی فاز آلی دارای مایع یونی می شود.

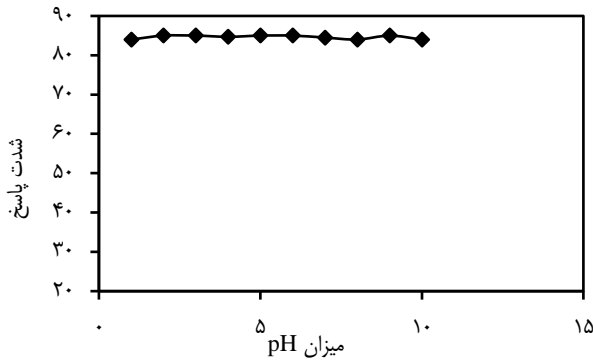
بررسی اثر pH محلول نمونه بر استخراج متیل پاراتیون

اولین و مهم ترین پارامتر قابل بررسی در فرایندهای استخراج، معمولاً تأثیر pH محلول آبی دارای نمونه بر میزان استخراج است.

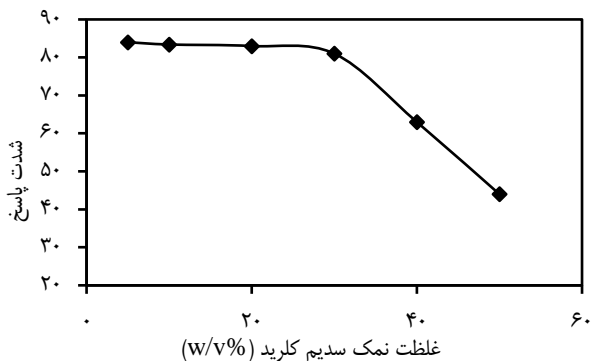
مورد نیاز آنالیت متیل پاراتیون و انجام آزمون های آزمایشگاهی، محلول مادر با غلظت ۱۰۰۰ mg/L از محلول اصلی در حلال متانول تهیه شد و سایر محلول های با غلظت کم تر (رقیق تر) مورد نیاز با رقیق سازی محلول مادر در آب دو بارتقطیر تهیه شدند. گاز نیتروژن به عنوان فاز متحرک از شرکت رهام گاز تهران خریداری شد.

روش انجام فرایند میکرو استخراج تشکیل حلال درجا

مقدار ۱۰ mL از محلول نمونه دارای آنالیت متیل پاراتیون یا محلول استاندارد با غلظت اولیه ۲۰ µg/L به درون یک لوله ته مخروطی شکل که پیش تر دارای ۷۵ mg از مایع یونی [Hmim][Cl] (شکل ۱- a) بود، افزوده شد و محلول به تقریب ناهمگن کدر رنگ تشکیل شد. لوله سپس به درون دستگاه ورتکس قرار داده و به مدت ۴ min به شدت همزده شد و محلولی همگن با رنگ یکنواخت شیری رنگ تشکیل شد. پس از اختلاط فازها و انتقال جرم آنالیت از فاز آبی به فاز آلی در اثر برهمکنش با مایع یونی، مقدار ۵۰ mg از یون مخالف نمک لیتیم (بیس تری فلئورومتان سولفونیل) ایمید (LiNTF₂) به مخلوط افزوده شده تا مایع یونی در برگیرنده آنالیت از حالت آبدوست [Hmim][Cl] در اثر جانشینی آنیون Cl⁻ با آنیون NTF₂⁻ به مایع یونی آب گریز [Hmim][NTF₂] (شکل ۱- b) تبدیل شده و محلول به شدت ابری شده زیرا فاز آلی آب گریز [Hmim][NTF₂] به سرعت در حال تشکیل شدن است چون یون Cl⁻ ترک شونده خوبی است و به سرعت جای خود را به آنیون NTF₂⁻ در ساختار مایع یونی می دهد. به کمک دستگاه سانتریفیوژ در مدت ۴ min و سرعت ۴۰۰۰ rpm فازها جداسازی شدند. در پایان فاز آبی دکانته شده و دور ریخته می شود و فاز آلی ته نشین شده در انتهای لوله ته مخروطی شکل باقی می ماند. فاز آلی ته نشین شده به درون ظرف شیشه ای (دارای ۲۵۰ µL اتانول) منتقل شده، ظرف شیشه ای پیرکس (شیشه درب دار ویژه نگهداری نمونه های HPLC) بر روی گرمکن در دمای ۱۵۰ °C قرار داده شده تا واجذب گرمایی صورت بگیرد و اندکی پس از سرد شدن آن، و سپس مقدار ۲۰ µL از آن را به کمک میکروسرنج به دستگاه GC-FPD تزریق



شکل ۳ - تأثیر میزان pH محلول نمونه بر میزان استخراج شرایط استخراج: pH محلول نمونه متغییر، غلظت متیل پاراتیون $20 \mu\text{g/L}$ ، حجم محلول نمونه 10 mL ، مدت زمان اختلاط دو فاز 4 min ، مقدار مایع یونی 75 mg ، مقدار یون مخالف 50 mg ، مدت زمان سانتریفیوژ 4 min و سرعت سانتریفیوژ برای جداسازی فازها 4000 rpm



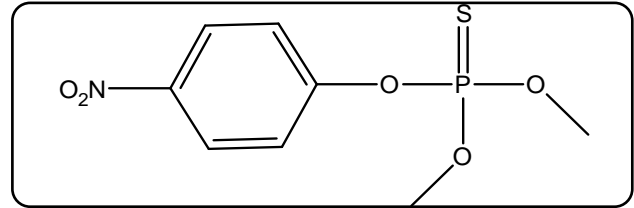
شکل ۴ - تأثیر میزان نمک (قدرت یونی) محلول نمونه بر میزان استخراج. شرایط استخراج: pH محلول نمونه برابر $6/5$ ، غلظت متیل پاراتیون $20 \mu\text{g/L}$ ، حجم محلول نمونه 10 mL ، مدت زمان اختلاط دو فاز 4 دقیقه، مقدار مایع یونی 75 mg ، مقدار یون مخالف 50 mg ، مدت زمان سانتریفیوژ 4 min و سرعت سانتریفیوژ برای جداسازی فازها 4000 rpm

بررسی اثر حجم فاز آبی بر استخراج متیل پاراتیون

به منظور بررسی تأثیر حجم محلول نمونه دارای متیل پاراتیون بر روی میزان استخراج آن و همچنین بیش‌ترین میزان فاکتور تغلیظ قابل حصول، حجم‌های 10 تا 250 میلی‌لیتری از نمونه دارای غلظت $20 \mu\text{g/L}$ از متیل پاراتیون بررسی شد. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که تا حجم 100 mL از محلول نمونه، میزان استخراج همانند حجم 10 mL بالاترین مقدار ممکن بوده ولی در حجم 250 mL از محلول نمونه کاهش 35% در میزان استخراج دیده شد.

بررسی اثر مقدار فاز آلی (مایع یونی) بر استخراج متیل پاراتیون

به منظور بررسی تأثیر میزان فاز آلی که نقش استخراج کننده

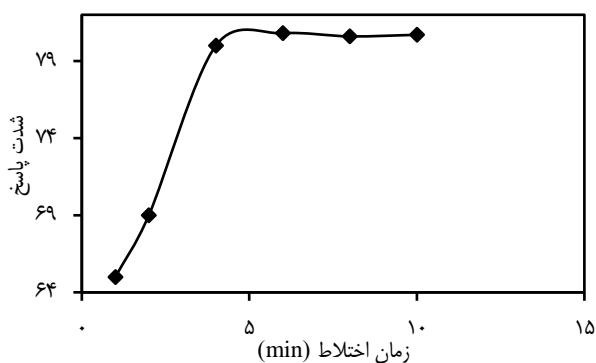


شکل ۲ - ساختار شیمیایی متیل پاراتیون

با توجه به ساختار شیمیایی متیل پاراتیون در (شکل ۲)، pH تأثیر چشمگیری بر میزان استخراج آن ندارد زیرا فاقد گروه‌های عاملی قابل یونش می‌باشد [۲۶] و در صورتی pH تأثیرگذار می‌باشد که دمای 95°C و محیط با ویژگی بازی با pH برابر 9 قرار گیرد و منجر به تجزیه آن شود [۲۷]. اثر pH بر میزان استخراج متیل پاراتیون با غلظت $20 \mu\text{g/L}$ در بازه بین 1 تا 10 بررسی شد. تنظیم و تثبیت pH در بازه بین 1 تا 4 توسط بافر فرمات $0/1 \text{ mol/L}$ ، 4 تا 6 توسط بافر استات $0/1 \text{ mol/L}$ ، 6 تا 7 آب دوبار تقطیر بافری نشده و 7 تا 10 توسط بافر فسفات $0/1 \text{ mol/L}$ تنظیم شده، انجام شد. طبق نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۳ دیده می‌شود که استخراج متیل پاراتیون در بازه pH مورد بررسی ثابت بوده در نتیجه به منظور سادگی و تسریع در کار و همچنین نیازنداشتن به محلول‌های بافر، از pH برابر $6/5$ به عنوان مقدار بهینه استفاده شد.

بررسی اثر قدرت یونی محلول (اثر نمک) بر استخراج متیل پاراتیون

قدرت یونی محلول نمونه که به علت حضور یون‌های گوناگون مثبت و منفی در ماتریس دارای آنالیت است تعیین می‌شود. همان‌گونه که پیش از این هم گفته شد یکی از برتری‌های اصلی روش ISFME توانایی آن در استخراج آنالیت از محیط دارای غلظت بالای نمک است [۱۴ و ۲۱]. در نتیجه به منظور بررسی اثر قدرت یونی محلول بر میزان استخراج متیل پاراتیون، مقدارهای متفاوتی از نمک سدیم کلرید در بازه غلظتی $(\text{w/v}) 5-50\%$ به محتویات آنالیت افزوده شد و سپس عملیات استخراج بر روی آن انجام شد. طبق نتیجه‌های به دست آمده، تا میزان 30% از نمک افزوده شده، کاهش محسوسی در میزان استخراج آنالیت دیده نشد ولی با افزایش بیشتر نمک، کاهش چشمگیری در میزان استخراج دیده شد (شکل ۴). بهمین منظور دو نمونه از آب شهر و مقطر دارای 30% وزنی از نمک سدیم کلرید دارای آنالیت متیل پاراتیون مورد آزمایش قرار گرفت و نتیجه‌های به طور کامل رضایت بخش به علت تأثیر نداشتن حضور نمک بر میزان استخراج متیل پاراتیون دیده شد (بخش تجزیه نمونه‌های حقیقی).

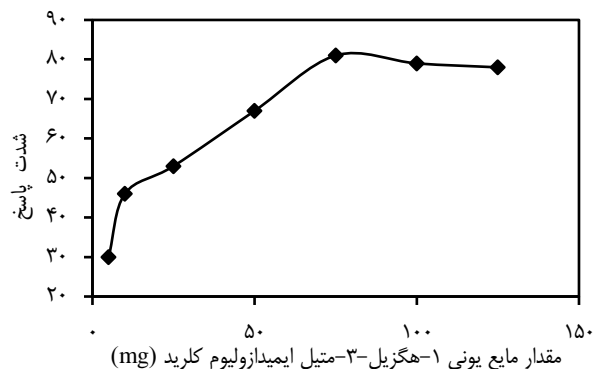


شکل ۶ - تأثیر مدت زمان اختلاط دو فاز بر میزان استخراج شرایط استخراج: pH محلول نمونه برابر ۶/۵، غلظت متیل پاراتیون $20 \mu\text{g/L}$ ، حجم محلول نمونه 10 mL ، مدت زمان اختلاط دو فاز 4 min ، مقدار مایع یونی 75 mg ، مقدار یون مخالف 50 mg ، مدت زمان سانتریفیوژ 4 min و سرعت سانتریفیوژ برای جداسازی فازها 4000 rpm

با افزودن یون مخالف و سانتریفیوژ و همچنین پس از واجذب گرمایی، میزان آنالیت موجود در فاز آلی استخراج شده، اندازه‌گیری شد. نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۶ نشان می‌دهد که با افزایش مدت زمان اختلاط دو فاز، روند افزایشی در میزان استخراج متیل پاراتیون دیده می‌شود که این امر به علت افزایش تعداد برخوردهای مولکول‌های آنالیت حل شده در فاز آبی با سایت‌های فعال در فاز آلی می‌باشد [۲۸]. در نتیجه مدت زمان 4 min برای دستیابی به بیش‌ترین میزان استخراج کافی به نظر می‌رسد.

بررسی اثر مقدار یون مخالف NTF_2 بر استخراج متیل پاراتیون

یون مخالف بیس (تری فلئوئورومتان سولفونیل) ایمید در فرایند استخراج آنالیت متیل پاراتیون توسط فاز آلی مایع یونی تأثیر مستقیمی ندارد. بلکه هدف از افزودن این گونه، تبدیل فاز آلی-مایع یونی آب‌دوست $[\text{Hmim}][\text{Cl}]$ پس از انجام فرایند استخراج به مایع یونی آبریز $[\text{Hmim}][\text{NTF}_2]$ می‌باشد. سازوکار تبدیل هم به صورت جانشین شدن آنیون NTF_2^- به جای آنیون Cl^- به علت ترک کنندگی بهتر گروه کلر می‌باشد. زیرا اگر چنین اتفاقی نیفتد، حتی در صورت کامل بودن فرایند استخراج و انتقال کامل آنالیت از فاز آبی به آلی، به دلیل امتزاج پذیر بودن فاز آلی-مایع یونی آب‌دوست در فاز آبی دارای محلول نمونه امکان جداسازی وجود ندارد. بنابراین به منظور انجام فرایند جداسازی دو فاز پس از انجام فرایند استخراج، یون مخالف به مخلوط اضافه شده و امکان جداسازی فراهم می‌شود. به منظور رسیدن به شرایط بهینه از نظر مقدار یون مخالف مورد نیاز، ضمن ثابت نگه داشتن شرایط پیشین، مقدارهای گوناگون بین



شکل ۵ - تأثیر مقدار مایع یونی $[\text{Hmim}][\text{Cl}]$ بر میزان استخراج شرایط استخراج: pH محلول نمونه برابر ۶/۵، غلظت متیل پاراتیون $20 \mu\text{g/L}$ ، حجم محلول نمونه 10 mL ، مدت زمان اختلاط دو فاز 4 min ، مقدار مایع یونی متغییر، مقدار یون مخالف 50 mg ، مدت زمان سانتریفیوژ 4 min و سرعت سانتریفیوژ برای جداسازی فازها 4000 rpm را نیز دارد.

مقدارهای گوناگونی از مایع یونی $[\text{Hmim}][\text{Cl}]$ در گستره 5 mg تا 125 mg لوله‌های آزمایش مخروطی شکل دارای 10 mL محلول نمونه با غلظت $20 \mu\text{g/L}$ از متیل پاراتیون و pH برابر ۶/۵ افزوده شد. پس از انجام فرایند استخراج و واجذب گرمایی آن، مقدار سیگنال جذبی به کمک دستگاه GC-FPD اندازه‌گیری شد که نتیجه‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است.

طبق شکل ۵ دیده می‌شود که با افزایش مقدار مایع یونی تا میزان 75 mg ، میزان استخراج متیل پاراتیون به درون فاز آلی افزایش می‌یابد. با افزودن مقدار بیش‌تری از مایع یونی، تغییری دیده نشد. با توجه به این که مقدار اولیه غلظت آنالیت نخست در درون فاز آبی ثابت بوده بنابراین با افزایش مقدار فاز آلی، تعداد سایت‌های فعال قابل دسترس برای مایع یونی به منظور جذب آنالیت افزایش می‌یابد. پس در مقدار 75 mg از مایع یونی، همه توان برای جذب آنالیت به کار گرفته شده که با افزایش بیش‌تر مایع یونی تأثیری در سیگنال به علت ثابت بودن غلظت آنالیت دیده نشده است [۱۸].

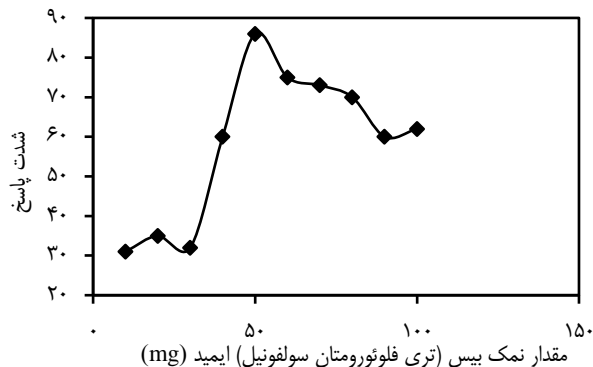
بررسی اثر مدت زمان اختلاط بر استخراج متیل پاراتیون

با توجه به اینکه یکی از محاسن روش ذکر شده ISFME بیش‌ترین اختلاط فاز آبی و آلی به دلیل امتزاج‌پذیر بودن دو فاز می‌باشد [۱۸، ۱۹]، برای افزایش بیش‌تر و اطمینان از انتقال جرم بالا، دو فاز آبی و آلی برای زمان‌های گوناگون با هم مخلوط شدند. بدین صورت که به کمک دستگاه ورتکس پس از افزودن محلول دارای آنالیت به مقدار بهینه شده مایع یونی امتزاج‌پذیر $[\text{Hmim}][\text{Cl}]$ ، برای زمان‌های گوناگون از 1 min تا 10 min ، اختلاط انجام شد و سپس بی‌درنگ

تشکیل دهنده هر فاز ناکافی بوده بنابراین دو فاز شدن محلول کامل اتفاق نمی‌افتد زیرا قسمتی از فاز آلی دارای آنالیت به درون فاز آبی به صورت پراکنده شده وجود دارد. زمان‌های زیاد برای سانتریفیوژ نیازی نیست زیرا سبب طولانی تر شدن فرایند خواهد شد ولی سرعت‌های خیلی بالای سانتریفیوژ امکان هدر رفت نمونه در اثر شکسته شدن لوله آزمایش را افزایش داده و سرعت باید اندازه‌ای باشد که جداسازی کامل و قابل قبولی را ایجاد کند بنابراین طبق نتیجه‌های به دست آمده زمان ۴ min و سرعت ۴۰۰۰ rpm مناسب‌ترین شرایط می‌باشد.

بررسی اثر شرایط واجذب متیل پاراتیون

به منظور دستیابی به حساسیت مناسب، باید فرایند واجذب آنالیت از روی فاز آلی پس از استخراج بهینه شود. واجذب آنالیت از فاز آلی و انتقال به دستگاه GC-FPD با استفاده از سه پارامتر کنترل می‌شود که شامل دمای واجذب، مدت زمان واجذب و سرعت جریان گاز حامل است. دمای واجذب بر اساس میزان نقطه جوش آنالیت درون ظرف شیشه‌ای متصل به قسمت ورودی به کروماتوگرافی گازی انتخاب می‌شود زیرا در درون ورودی نمونه^۱ دستگاه پس از تزریق، باید به حالت گازی در آمده تا به کمک جریان گاز حامل به منظور جداسازی و شناسایی از درون ستون عبور کند. با توجه به نقطه جوش متیل پاراتیون (۱۴۳ °C) ویژگی‌های ستون مورد استفاده در دستگاه و پایداری گرمایی مایع یونی به عنوان فاز آلی، بازه دمایی واجذب ۱۴۰ تا ۱۷۰ °C انتخاب شد. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که در بازه دمایی ۱۶۵-۱۷۰ °C بیشترین میزان واجذب مشاهده شد. زیرا به دلیل برهمکنش متیل پاراتیون با فاز آلی مقدار انرژی گرمایی بیش تری مورد نیاز است که آنالیت هم از فاز آلی جدا شود و هم تبخیر شود. افزون بر دمای واجذب، مدت زمانی که نیاز است تا بیشترین مقدار واجذب اتفاق بیفتد نیز مطالعه و بررسی شده است. به کارگیری زمان‌های ۱-۱۰ min نشان داد که در مدت زمان ۵ min بیشترین میزان سیگنال به علت واجذب آنالیت، در شرایط بهینه ذکر شده به دست می‌آید که دلیل این امر می‌تواند به علت برهمکنش قوی بین آنالیت و فاز آلی باشد. در صورتی که برهمکنش بین آنالیت با فاز آلی ضعیف باشد، واجذب آن تند و در مدت زمان‌های کم می‌تواند اتفاق بیفتد و در صورتی که این برهمکنش خیلی قوی باشد، به زمان‌های بیش تری نیاز است تا آنالیت واجذب شده و همچنین امکان واجذب



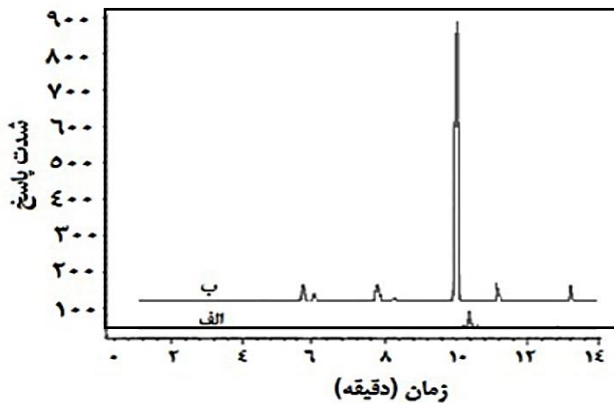
شکل ۷- تأثیر میزان یون مخالف بر میزان استخراج شرایط استخراج: pH محلول نمونه برابر ۶/۵، غلظت متیل پاراتیون ۲۰ μg/L، حجم محلول نمونه ۱۰ mL، مدت زمان اختلاط دو فاز ۴ min، مقدار مایع یونی ۷۵ mg، مقدار یون مخالف متغییر، مدت زمان سانتریفیوژ ۴ min و سرعت سانتریفیوژ ۴۰۰۰ rpm برای جداسازی فازها

۱۰ mg تا ۱۰۰ mg از نمک لیتیم بیس (تری فلوئورومتان سولفونیل) ایمید به مخلوط اضافه شد. نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۷ نشان می‌دهد که در مقدارهای کم‌تر از ۵۰ mg از یون مخالف LiNTf₂ میزان استخراج متیل پاراتیون کم بوده که به دلیل جداسازی ناقص فازها مربوط می‌شود. در مقدارهای کم از یون مخالف، همه مایع یونی آبدوست [Hmim][Cl] به مایع یونی آگریز [Hmim][NTf₂] تبدیل نشده در نتیجه جداسازی فازهای با مشکل رو به رو شده و اصطلاحاً ناقص انجام می‌گیرد. در مقدارهای خیلی زیاد از یون مخالف، قدرت یونی محلول به‌خاطر افزایش یون‌های مثبت لیتیم و منفی بیس(تری فلوئورومتان سولفونیل ایمید) افزایش یافته و بنابراین مایع یونی [Hmim][NTf₂] تمایل به انحلال بیش تر دارد که موجب کاهش میزان جداسازی فازها می‌شود.

بررسی اثر شرایط سانتریفیوژ بر استخراج متیل پاراتیون

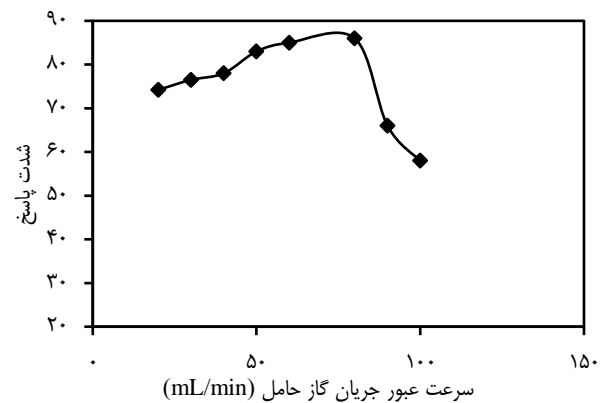
به منظور رسیدن به کارکرد مناسب و بیش تر سانتریفیوژ برای جداسازی مناسب فازها بدون اتلاف نمونه سرعت (۱۰۰۰ rpm تا ۵۰۰۰) و زمان‌های گوناگون کارکرد (۱ min تا ۵) دستگاه بررسی شدند. پس از افزودن یون مخالف، به طور خود به خودی جداسازی فازها تا حدود کمی انجام می‌شود، ولی کامل نیست و بنابراین نیاز به استفاده از نیروی گریز از مرکز سانتریفیوژ می‌باشد تا مولکول‌های تشکیل دهنده هر فاز جمع آوری شود. اگر سرعت و زمان سانتریفیوژ کم باشد، مدت زمان و نیروی گریز از مرکز برای انباشتگی مولکول‌های

(۱) Injector



شکل ۹ - کروماتوگرام متیل پاراتیون در غلظت $20 \mu\text{g/L}$ (الف): حالت استاندارد و (ب): آنالیت پس از استخراج در شرایط بهینه واجذب

کمی روش به صورت کمترین میزان غلظت قابل تشخیص توسط روش، که دارای دقت مناسبی باشد، تعریف می‌شود و برای هفت بار اندازه‌گیری (از نمونه شاهد) و به کمک معادله $\text{LOD} = 3S_b/m$ که در آن S_b نشان دهنده میزان انحراف استاندارد شاهد و m شیب منحنی درجه بندی پس از استخراج می‌باشد (شکل ۸)، مقدار $0.39 \mu\text{g/L}$ به دست آمد. دقت روش که به طور معمول به صورت انحراف استاندارد نسبی RSD بیان می‌شود برای اندازه‌گیری بر روی هفت نمونه دارای غلظت‌های 10 ، 20 و $100 \mu\text{g/L}$ از متیل پاراتیون در شرایط بهینه استخراج با روش به طور کامل یکسان انجام و مقدارهای $1/8$ ، $1/2$ و $1/10$ ٪ به دست آمد. میزان گستره خطی (LDR) که نشان دهنده معادله خطی بین شدت پاسخ و غلظت، برای رسم منحنی درجه بندی به منظور محاسبه دقیق غلظت‌های ویژه نمونه طبق سیگنال، شدت پاسخ به دست آمده می‌باشد، برابر $10-150 \mu\text{g/L}$ به دست آمد (شکل ۱۰). فاکتور تغلیظ^۳ (EF) که به عنوان یکی از معیارهای ارزیابی کارایی روش‌های استخراج مطرح می‌باشد برای این روش نیز مورد بررسی قرار گرفت. با در نظر گرفتن غلظت آنالیت در فاز آلی ته‌نشین شده پس از جداسازی فازها (V_{sed} و C_{sed}) غلظت متیل پاراتیون و حجم فاز آلی تغلیظ شده) نسبت به غلظت آنالیت در فاز آبی اولیه (V_{aq} و C_{aq}) غلظت متیل پاراتیون و حجم آن در فاز آبی اولیه تغلیظ نشده) طبق معادله (۱)، فاکتور تغلیظ برابر ۱۲۵ به دست آمد. یعنی روش قابلیت افزایش غلظت آنالیت را تا ۱۲۵ برابر غلظت اولیه خود را دارد که برای اندازه‌گیری متیل پاراتیون در محلول‌های خیلی رقیق بسیار مناسب



شکل ۸ - تأثیر میزان سرعت جریان گاز حامل بر استخراج شرایط استخراج: pH محلول نمونه برابر $6/5$ ، غلظت متیل پاراتیون $20 \mu\text{g/L}$ ، حجم محلول نمونه 10 mL ، مدت زمان اختلاط دو فاز 4 min ، مقدار مایع یونی 75 mg ، مقدار یون مخالف متغیر، مدت زمان سانتریفیوژ 4 min و سرعت سانتریفیوژ برای جداسازی فازها 4000 rpm

ناکامل آنالیت در این شرایط وجود دارد.

سرعت عبور جریان گاز حامل به درون ظرف شیشه‌ای قرار گرفته در مسیر ورودی نمونه دستگاه GC نیز بر میزان واجذب و کیفیت گاز حامل عبوری از درون ظرف شیشه‌ای خیلی زیاد باشد، هم سبب کاهش لحظه‌ای دمای واجذب و در نتیجه کم شدن میزان واجذب آنالیت از روی فاز آلی شده و هم سبب کاهش میزان پهنای پیک‌ها و همچنین ایجاد فشار مضاعف^۱ خواهد شد. از سویی کاهش سرعت جریان گاز عبوری نیز سبب افزایش پهنای کروماتوگرام‌ها خواهد شد. بنابراین گاز حامل با سرعت‌های گوناگون از 20 تا 100 mL/min به کار گرفته شد. نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۸ نشان می‌دهد که با افزایش سرعت جریان گاز، میزان واجذب افزایش می‌یابد و در مقدار 80 mL/min به بیش‌ترین مقدار می‌رسد. تصویری از کروماتوگرام متیل پاراتیون در حالت استاندارد با غلظت $20 \mu\text{g/L}$ (شکل ۹-الف) و در حالت تغلیظ شده پس از استخراج و واجذب در شرایط بهینه (شکل ۹-ب) نشان داده شده است.

ارقام شایستگی روش

به منظور ارزیابی شایستگی روش برای اندازه‌گیری مقدارهای ناچیز متیل پاراتیون در نمونه‌های آبی، پارامترهای حد تشخیص کمی^۲، دقت و گستره خطی روش محاسبه شدند. حد تشخیص

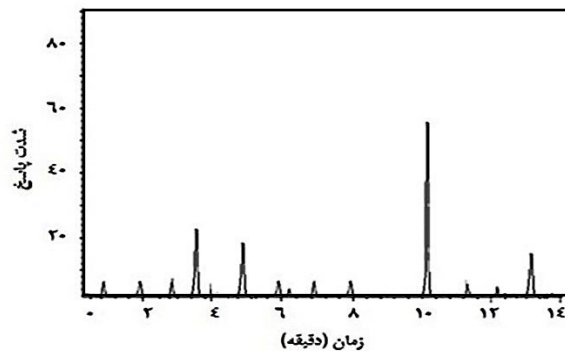
(۱) Overpressure

(۳) Enrichment factor

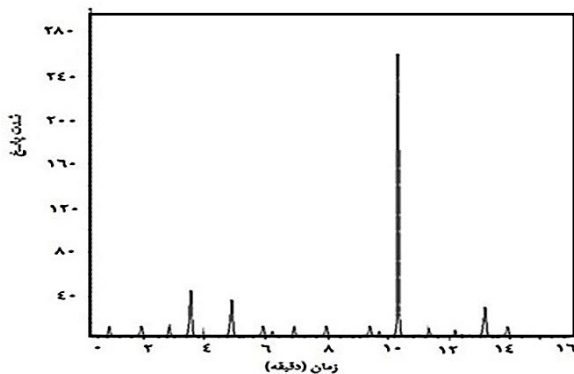
(۲) Limit of detection

جدول ۲ - بررسی اثر مزاحمت گونه‌های گوناگون در اندازه‌گیری متیل پاراتیون

حد تحمل ($\mu\text{g/L}$)	گونه مزاحم
۴۰۰	آترازین
۳۰۰	حشره کش کرباماتی
۱۰۰	فورات
۲۰۰	فسفات و استات
۵۰	فنل
۵	اندوسولفان مالاتیون



شکل ۱۱ - کروماتوگرام نمونه آب شهر بدون افزایش استاندارد

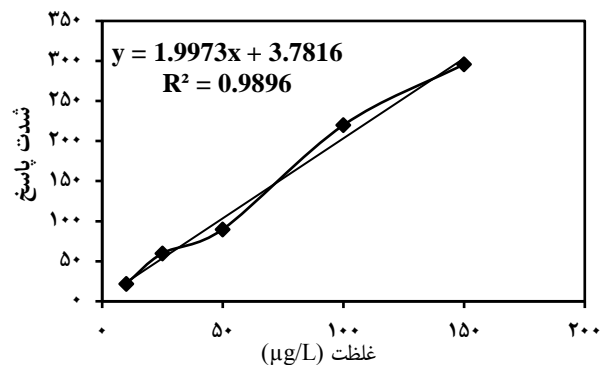
شکل ۱۲ - کروماتوگرام نمونه آب شهر با افزایش $50 \mu\text{g/L}$ از محلول استاندارد

توانایی بالای روش در آنالیز نمونه‌های حقیقی نمکی می‌باشد. در شکل ۱۱ و ۱۲ به ترتیب کروماتوگرام نمونه آب لوله‌کشی پیش و پس از افزایش استاندارد ($50 \mu\text{g/L}$) نشان داده شده است.

پاراتیون در محلول‌های آبی، ارقام شایستگی روش با برخی روش‌های مورد استفاده مقایسه شده و نتیجه‌ها در جدول ۴ ذکر شده است. در بیش‌تر اندازه‌گیری‌های انجام شده بر روی متیل پاراتیون همه ارقام شایستگی به گزارش نشده است ولی ارقام گزارش شده بیانگر از این است که کار حاضر از نظر حد تشخیص قادر است مقدارهای

جدول ۱ - ارقام شایستگی روش در اندازه‌گیری متیل پاراتیون

نام پارامتر	میزان
حد تشخیص (LOD)	$0.39 \mu\text{g/L}$
گستره خطی (LDR)	$10-150 \mu\text{g/L}$
انحراف استاندارد نسبی (RSD)	$1/2 \%$
فاکتور تغلیظ (EF)	۱۲۵



شکل ۱۰ - منحنی درجه بندی برای متیل پاراتیون در شرایط بهینه استخراج و واجذب

و کاربردی می‌باشد. تمامی ارقام شایستگی روش در جدول ۱ ذکر شده‌اند.

$$EF = \frac{C_{sed} \times V_{sed}}{C_{aq} \times V_{aq}} \quad (1)$$

بررسی اثر مزاحمت

گزینش‌پذیری روش و همچنین بررسی حد تحمل روش در اندازه‌گیری متیل پاراتیون (با غلظت $20 \mu\text{g/L}$) در حضور گونه‌های مزاحم گوناگون بررسی شد و نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۲ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که روش دارای حد تحمل خوبی در حضور گونه‌های گوناگون بررسی شده دارد.

آنالیز نمونه‌های حقیقی

به منظور بررسی میزان صحت روش در آنالیز کمی نمونه‌های آبی دارای متیل پاراتیون، چند نمونه حقیقی شامل آب لوله‌کشی (شهر زنجان)، آب دریاچه گاوازنگ و آب چاه زنجانرود (برای مصرف‌های کشاورزی)، آب لوله‌کشی دارای نمک و آب مقطر دارای مقداری نمک انجام و نتیجه‌ها در جدول ۳ ذکر شده است. میزان متیل پاراتیون موجود در هر نمونه در شرایط بهینه استخراج و سپس واجذب شد. نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۲ نشان می‌دهد که میزان بازیابی متیل پاراتیون در گستره $97/9$ تا $101/6 \%$ می‌باشد که نشان دهنده

جدول ۳ - آنالیز نمونه‌های حقیقی آغشته با غلظت‌های گوناگون در شرایط بهینه

نوع نمونه	غلظت اولیه MPT ($\mu\text{g/L}$)	غلظت افزوده شده ($\mu\text{g/L}$)	غلظت قرائت شده ($\mu\text{g/L}$)	بازیابی (%)
آب لوله‌کشی	$15/5 (\pm 1/5)^b$	۰	$15/6 (\pm 1/2)$	۱۰۰/۶
آب لوله‌کشی+نمک ^c	$14/8 (\pm 1/5)$	۵۰	$14/5 (\pm 1/5)$	۱۰۱/۴
آب مقطر+نمک	یافت نشد	۰	یافت نشد	۹۷/۹
آب دریاچه گاوانگ	$245/5 (\pm 1/5)$	۵۰	$242/4 (\pm 1/5)$	۱۰۰/۳
آب چاه زنجانرود	$414/8 (\pm 1/5)$	۵۰	$417/0 (\pm 1/5)$	۱۰۰/۵

^a MPT علامت اختصاری برای متیل پاراتیون، ^b میزان انحراف استاندارد برای سه اندازه‌گیری، ^c نمک مورد استفاده، سدیم کلرید با غلظت ۳۰٪ (w/v)

جدول ۴ - مقایسه کارایی روش ISFME مورد استفاده با سایر روش‌ها در استخراج و اندازه‌گیری متیل پاراتیون

نام روش	حد تشخیص ($\mu\text{g/L}$)	انحراف استاندارد نسبی (%)	فاکتور تغلیظ	زمان استخراج (min)	گستره خطی ($\mu\text{g/L}$)	نوع جاذب	نوع دستگاه اندازه‌گیری	مرجع
میکرو استخراج فاز جامد-فضای فوقانی ^۱	۰/۰۲۶	۶/۱	-	-	-	فیبر پلی دی متیل سیلوکسان	طیف سنج جرمی	۲۹
اسپکتروسکوپی	۹	۲/۶	-	۵	۲۵-۳۰۰	-	طیف سنج فرابنفش مرئی	۲
الکتروشیمیایی/الکتروود اصلاح شده	۵۰	-	-	-	۱۰۰-۱۴۰	پالادیوم/نانولوله چند دیواره اصلاح شده	ولتامتری چرخه‌ای	۳۰
استخراج فاز جامد	۸	۳/۶	-	-	۱۰۰-۲۵۰۰	نانولوله کربنی تک دیواره اصلاح شده با مایع یونی	ولتامتری پویش خطی	۲۴
میکرواستخراج تشکیل حلال درجا	۰/۳۹	۱/۲	۱۲۵	۴	۱۰-۱۵۰	مایع یونی	فتمتر نشر شعله	کار حاضر

استفاده از مایع‌های یونی به عنوان حلال سبز بنا نهاده شده است. مایع یونی مورد استفاده هم نقش فاز آلی یا ثانویه و هم نقش استخراج کننده را دارد. طبق نتیجه‌های به دست آمده، روش مورد نظر قابلیت اندازه‌گیری متیل پاراتیون در نمونه‌های گوناگون آبی و حقیقی با غلظت بالای نمک و قدرت یونی زیاد را دارد. به علت بالا بودن نقطه جوش (کم بودن فشار بخار) و پایداری گرمایی (دمای تجزیه شدن بالا) مایع یونی، فرایند و اجذب آنالیت به آسانی برای ورود به دستگاه شناسایی کروماتوگرافی گازی انجام شد. روش به کاررفته در این پژوهش در مقایسه با بسیاری از روش‌های مرسوم مانند روش‌های

بسیار ناچیزتری را نسبت با سایر روش‌های مقایسه شده را اندازه‌گیری کند. زمان استخراج آن تقریباً قابل قیاس و کم‌تر از روش‌های گزارش شده می‌باشد که سبب صرفه جویی زمان در اندازه‌گیری‌ها می‌شود. و همچنین روش حاضر نتیجه‌های دقیق‌تری را به دست می‌دهد. همچنین گستره خطی روش و یا شاید فاکتور تغلیظ نیز قابل مقایسه با سایر روش‌های گزارش شده باشد.

نتیجه‌گیری

روش تجزیه‌ای میکرو استخراج تشکیل حلال درجا بر اساس

(۱) Head space solid phase microextraction

الکتروشیمیایی، طیف سنجی و استخراج فاز جامد روشی دقیق تر بوده که قابلیت اندازه‌گیری مقدار متیل پاراتیون را در حد بسیار ناچیز (نمونه‌های خیلی رقیق) داشته و از نظر زمانی کم‌تری قابل انجام است. روش معرفی شده قابلیت کاربرد با کارایی و درستی بالا برای اندازه‌گیری متیل پاراتیون در نمونه‌های آبی حقیقی را دارد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۵/۱۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۸/۲۶

مراجع

- [1] Deshpande K., Mishra R.K., Bhand S., [Determination of Methyl Parathion in Water and its Removal on Zirconia using Optical Enzyme Assay](#), *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **164**: 906–917 (2011).
- [2] Tiwari N., Asthana A., Upadhyay K., [Kinetic-Spectrophotometric Determination of Methyl Parathion in Water and Vegetable](#), *Spectrochim. Acta Part A*, **101**: 54–58 (2013).
- [3] Pahlavanzadeh H., Khayati G., Ghaemi N., Vasheghani-Farahani E., [Liquid-Liquid Extraction of 2,3-Butanediol from Fermentation Broth](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **31(2)**: 59–63 (2012).
- [4] Hosseini M., Dalali N., Karimi A., Dastanra K., [Solid Phase Extraction of Copper, Nickel, and Cobalt in Water Samples after Extraction using Surfactant Coated Alumina Modified with Indane-1,2,3-trione 1,2-Dioxime and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry](#), *Turk. J. Chem.*, **34**: 805–814 (2010).
- [5] Hosseini M., Dalai N., Mohammadnejad S., [Preconcentration of Trace Amounts of Copper\(II\) on Octadecyl Silica Membrane Disks Modified with Indane-1,2,3-trione 1,2-dioxime Prior to Its Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry](#), *Int. J. Ind. Chem.*, **3**: 1–6 (2012).
- [6] Xiang G., Wen S., Jiang X., Liu x., He L., [Determination of Trace Copper \(II\) in Food Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Cloud Point Extraction](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **30(3)**: 101–107 (2011).
- [7] Prasad R., Sirkar K.K., [Hollow Fiber Solvent Extraction: Performances and Design](#), *J. Member. Sci.*, **50(2)**: 153–175 (1990).
- [8] Fouladvandi B., Elhami S., [Ultra-Trace Determination of Silver in Water, Soil and Radiology Film Samples using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Microvolume UV–Vis Spectrophotometry](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **36(6)**: 163–170 (2017).
- [9] Berijani S., Sadigh M., Pournamdari E., [Homogeneous Liquid-Liquid Microextraction for Determination of Organophosphorus Pesticides in Environmental Water Samples Prior to Gas Chromatography-Flame Photometric Detection](#), *J. Chromatogr. Sci.*, **54(6)**: 1061–1067 (2016).
- [10] Anbia M., Khazaei M., [Ordered Nanoporous Carbon based Solid-Phase Microextraction for the Analysis of Nitroaromatic Compounds in Aqueous Samples](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **33(4)**: 29–39 (2014).
- [11] Ide A.H., Nogueira J.M.F., [Hollow Fiber Microextraction: A New Hybrid Microextraction Technique for Trace Analysis](#), *Anal. Bioanal. Chem.*, **410(12)**: 2911–2920 (2018).

- [12] Baghdadi M., Shemirani F., Cold-Induced Aggregation Microextraction: A Novel Sample Preparation Technique Based on Ionic Liquids, *Anal. Chim. Acta*, **613(1)**: 56–63 (2008).
- [13] Lopez-Darias J., Germ an-Hernandez M., Pino V., Afonso A.M., Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Versus Single-Drop Microextraction for the Determination of Several Endocrine-Disrupting Phenols From Seawaters, *Talanta*, **80(5)**: 1611–1618 (2010).
- [14] Hosseini M., Dalali N., Mohammad-Nejad S., A New Mode of Homogeneous Liquid–Liquid Microextraction (HLLME) Based on Ionic Liquids: In Situ Solvent Formation Microextraction (ISFME) for Determination of Lead, *J. Chin. Chem. Soc.*, **59**: 872–878 (2012).
- [15] Jamali M.R., Soleimani B., Rahnama R., Rahimi S.H.A, Development of an In Situ Solvent Formation Microextraction and Preconcentration Method based on Ionic Liquids for the Determination of Trace Cobalt (II) in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Arabian J. Chem.*, **10**: 321–327 (2017).
- [16] Berthod A., Ruiz-Angel M.J., Carda-Broch S., Ionic Liquids in Separation Techniques, *J. Chromatogr. A*, **1184**: 6–18 (2008).
- [17] Hosseini M., Dalali N., Moghadasifar S., Ionic Liquid for Homogeneous Liquid–Liquid Microextraction Separation/Preconcentration and Determination of Cobalt in Saline Samples, *J. Anal. Chem.*, **69**: 1141–1146 (2014).
- [18] Hosseini M., Dalali N., Mohammadnejad S., Jamali R., In Situ Solvent Formation Microextraction based on Ionic Liquids and 1-(2-Hydroxynaphtalene-1-yl)ethane Oxime for Determination of Zinc, *J. Braz. Chem. Soc.*, **23(1)**: 78–84 (2012).
- [19] Hosseini M., Dalali N., Use of Ionic Liquids for Trace Analysis of Methyl Tert-Butyl Ether in Water Samples using In Situ solvent Formation Microextraction Technique and Determination by GC/FID, *Sep. Sci. Technol.*, **49**: 1889–1894 (2014).
- [20] Zhang Y., Yang X., Wang J., Zhou W., Lu R., Gao H., Zhang S., In Situ Solvent Formation Microextraction Combined with Magnetic Dispersive Micro Solid Phase Extraction for the Determination of Benzoylurea Insecticides in Water Samples, *J. Sep. Sci.*, **40(2)**: 442–448 (2017).
- [21] Majidi B., Shemirani F., In Situ Solvent Formation Microextraction in the Presence of Ionic Liquid for Preconcentration and Speciation of Arsenic in Saline Samples and Total Arsenic in Biological Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Biol. Trace Elem. Res.*, **143(1)**: 579–90 (2011).
- [22] Baghdadi M., Shemirani F., In Situ Solvent Formation Microextraction Based on Ionic Liquids: A Novel Sample Preparation Technique for Determination of Inorganic Species in Saline Solutions, *Anal. Chim. Acta*, **634(2)**: 186–91 (2009).
- [23] Zhao L., Zha F., Zeng B., Electrochemical Determination of Methyl Parathion Using a Molecularly Imprinted Polymer–Ionic Liquid–Graphene Composite Film Coated Electrode, *Sens. Actuators B*, **176**: 818–824 (2013).
- [24] Wenzhi T., Jiazheng Z., Qunqing Y., Qiqi Z., Jian W., Determination of Methyl Parathion by Solid-Phase Extraction on an Ionic liquid–Carbon Nanotube Composite Electrode, *Anal. Methods*, **6**: 5886–5890 (2014).

- [25] Huddleston, J.G., Visser A.E., Reichert W.M., Willauer H.D., Broker G.A., Rogers R.D., [Characterization and Comparison of Hydrophilic and Hydrophobic Room Temperature Ionic Liquids Incorporating the Imidazolium Cation](#), *Green Chem.*, **3**: 156–164 (2001).
- [26] Xue X., Wei Q., Wu D., Li H., Zhang Y., Feng R., Du B., [Determination of Methyl Parathion by a Molecularly Imprinted Sensor Based on Nitrogen Doped Graphene Sheets](#), *Electrochim. Acta*, **116**: 366–371 (2014).
- [27] Doumandji L., Moussiden A., Ihdene Z., Hamada B., [Hydrolytic Decontamination of Methyl Parathion in the Presence of 2-aminoethanol: Kinetics Study](#), *J. Pestic. Sci.*, **43(1)**: 41–46 (2018).
- [28] Govindasamy M., Mani V., Chen S.M., Chen T.W., Sundramoorthy A.K., [Methyl Parathion Detection in Vegetables and Fruits using Silver@Graphene Nanoribbons Nanocomposite Modified Screen Printed Electrode](#), *Sci. Rep.*, **7**: 46471–46482 (2017).
- [29] Da Silva D.F., Paiva Silva F.E., Silva F.G., Nunes G.S., Badea M., [Direct Determination of Methyl Parathion Insecticide in Rice Samples by Headspace Solid-phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry](#), *Pest. Manag. Sci.*, **71(11)**: 1497–502 (2015).
- [30] Huang B., Zhang W.D., Chen C.H., Yu Y.X., [Electrochemical Determination of Methyl Parathion at a Pd/MWCNTs-Modified Electrode](#), *Microchim. Acta*, **171**: 57–62 (2010).