

کاربرد روش میکرواستخراج فاز جامد با فیبر پوششی کورکومین/پلی پیرول برای اندازه‌گیری سموم کشاورزی به‌وسیله سوانگاری گازی

عاطفه نورا^۱، حمید احمر^{۲*}، مصطفی جعفری^۳ و سیدمحمدحسین بنی‌طبا^۴

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه زابل، زابل، ایران.

۲. دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه زابل، زابل، ایران.

۳. استادیار دانشکده علوم شیمی و نفت، دانشگاه شهیدبهشتی، تهران، ایران.

۴. استادیار موسسه تحقیقات واکسن و سرم‌سازی رازی، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج، ایران.

دریافت: بهمن ۱۴۰۲ بازنگری: خرداد ۱۴۰۳ پذیرش: خرداد ۱۴۰۳



<https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1044815>

چکیده

در این پژوهش، امکان به‌کارگیری روش میکرواستخراج فاز جامد به‌روش مستقیم با یک فیبر جدید برای پیش‌تغلیظ سم بوتاکلر و اندازه‌گیری آن به‌روش سوانگاری گازی بررسی شده است. برای استخراج این آفت‌کش از نمونه‌های آبی از کورکومین و پلی‌پیرول به‌عنوان جاذب برای تهیه فیبر میکرواستخراج فاز جامد استفاده شد و برای این منظور بسپارش الکتروشیمیایی به‌روش ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای به‌کارگرفته شد. ویژگی‌های فیبر جدید مانند چسبندگی، استحکام مکانیکی و پایداری گرمایی ارزیابی و ریخت‌شناسی آن با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، بررسی شد. در ادامه، عامل‌های موثر بر مقدار استخراج بوتاکلر از نمونه‌های آبی شامل زمان استخراج، دمای استخراج، pH و اثر افزودن نمک ارزیابی شد. در شرایط بهینه، اعداد شایستگی روش پیشنهادی شامل حد تشخیص، گستره خطی، تکرارپذیری در یک روز و بین چند روز ارزیابی شد. حد تشخیص روش برابر با ۱ نانوگرم بر لیتر، گستره خطی ۰/۰۶۷ تا ۴۰ میکروگرم بر لیتر، تکرارپذیری در یک روز ۲/۹ درصد و تکرارپذیری بین چند روز برابر با ۵/۰ درصد به‌دست آمد. روش توسعه داده شده برای تجزیه نمونه‌های آب شالیزارهای منطقه شمال ایران (گنبد کاووس) به‌عنوان نمونه حقیقی به‌کارگرفته شد.

واژه‌های کلیدی: میکرواستخراج فاز جامد، کورکومین، سموم کشاورزی، بوتاکلر، سوانگاری گازی.

یک فیبر از جنس سیلیکای جوش خورده معرفی شد. در روش SPME، مقدار کمی از فاز جاذب که بر یک بستر جامد تثبیت شده است، برای مدت زمانی معین و در شرایط واپایش شده از نظر دما، سرعت هم‌زدن، pH و ... در معرض نمونه قرار می‌گیرد تا فرایند استخراج آنالیت انجام بگیرد [۷]. در مقایسه با روش‌های کلاسیک استخراج، SPME دارای مزایایی مانند سادگی، سازگاری با محیط‌زیست به دلیل عدم نیاز به حلال استخراجی، نیاز به حجم کم از نمونه، کوتاه‌شدن زمان استخراج، انجام مراحل متفاوت نمونه‌برداری، آماده‌سازی نمونه و پیش‌تغلیظ در یک مرحله، است [۸]. با این وجود، به برخی از معایب این روش مانند تکرارپذیری پایین، تعادلی بودن استخراج که موجب کاهش حساسیت روش می‌شود، گران‌قیمت بودن، عدم تنوع فیبرهای تجاری در دسترس، طول عمر محدود فیبرهای استخراجی به دلیل عدم استحکام مکانیکی، شیمیایی و گرمایی می‌توان اشاره کرد [۹]. با توسعه پژوهش‌ها در زمینه SPME، راهکارهای متفاوتی برای رفع نقایص این روش در کاربردهای گوناگون ارائه شده است. یکی از مهم‌ترین راهکارها، معرفی جاذب‌ها و یا روش‌های پوشش‌دهی جدید برای تهیه جاذب‌های جدید مناسب برای SPME است [۱۰].

پوشش‌دهی الکتروشیمیایی، روشی است که برای تهیه فیبرهایی از ترکیب‌های الکتروفعال مانند اکسیدهای فلزی و بسپارهای رسانا به کار گرفته می‌شود [۱۱ و ۱۲]. انواع متفاوتی از فیبرهای مبتنی بر بسپارهای رسانا مانند پلی‌پیرول، پلی‌تیوفن و پلی‌آنیلین و مشتق‌های آن‌ها به‌عنوان جاذب SPME به‌روش الکتروشیمیایی تهیه شده‌اند [۱۳ تا ۱۵]. آسانی تهیه فیبر، چسبندگی مناسب، قابلیت واپایش ضخامت فیبر تهیه‌شده در طی فرایند پوشش‌دهی، استحکام شیمیایی و تا حدودی پایداری گرمایی، از مزایای تهیه فیبرهای مبتنی بر بسپارهای رسانا با روش‌های الکتروشیمیایی است [۱۲].

طراحی ساختار شیمیایی بسپارهای رسانا و همچنین، فرایند تهیه و واپایش ریخت سطح جاذب‌های تهیه‌شده از این

همه‌ساله مقدار زیادی آفت‌کش مصرف و در محیط پخش می‌شوند که از راه‌های متفاوت به محیط‌زیست و منابع آبی راه پیدا می‌کنند. بسیاری از آفت‌کش‌ها که امروزه برای مبارزه با انواع آفات، به‌ویژه در بخش کشاورزی استفاده می‌شوند، برای سلامتی انسان و سایر موجودات مضر هستند. ورود آن‌ها به رودخانه‌ها، دریاچه‌ها و آب‌های زیرزمینی، موجب آلوده‌شدن منابع آبی می‌شود [۱ و ۲]. بوتاکلر به دلیل قیمت ارزان و گستره کاربردها، یکی از آفت‌کش‌های پرمصرف در قاره آسیا و کشور ایران است. میزان مصرف سالانه این آفت‌کش در قاره آسیا در سال ۲۰۲۱ میلادی حدود ۴۵۰۰۰۰ تن برآورد شده است [۳]. بوتاکلر علف‌کشی سامانمند و انتخابی از گروه استانیلیدها است که برای واپایش علف‌های هرز کشت جو، برنج و گندم به صورت پیش‌کاشت یا پس از کاشت استفاده می‌شود. از این علف‌کش به‌طور گسترده برای جلوگیری از رویش علف‌های هرز در مزارع برنج استان‌های شمالی کشور استفاده می‌شود که با ممانعت از سنتز پروتئین از رشد علف‌های هرز جلوگیری می‌کند [۳]. راهیابی بوتاکلر به منابع آبی، حیات جانداران آبی و همچنین، سلامت انسان را به مخاطره می‌اندازد [۲ و ۴]. بنابراین، به دلیل ایجاد برخی مسمومیت‌ها و احتمال سرطان‌زا بودن این ترکیب و همچنین، ماهیت چربی‌دوستی و مقاومت در برابر تخریب در محیط‌زیست و تمایل به تجمع زیستی، پایش مقادیر کم این آفت‌کش در نمونه‌های آبی حائز اهمیت است [۵]. با وجود حلالیت کم این ترکیب در آب (۲۰ ppm) و غلظت بسیار اندک آن در نمونه‌های حقیقی، نیاز به پیش‌تغلیظ و جداسازی بوتاکلر از نمونه‌های آبی پیش از تجزیه دستگاهی وجود دارد.

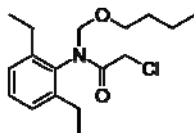
روش میکرواستخراج فاز جامد (SPME^۱) برای نخستین بار در سال ۱۹۹۰ توسط آرتور و پائولزین [۶] برای استخراج برخی از آلاینده‌های زیست‌محیطی از نمونه‌های آبی به کمک

1. Solid Phase Microextraction

کاربرد روش میکرواستخراج فاز جامد با فیبر پوششی کورکومین ...

واندروالسی، پیوند هیدروژنی و $\pi-\pi$ می‌شود. در مطالعه‌ای دیگر، رضوی و اسحاقی [۲۲]، از گرافن اکسید مغناطیسی اصلاح‌شده با کورکومین برای استخراج فاز جامد پارابن‌ها از نمونه‌های خمیردندان و دهان‌شویه استفاده کردند. آن‌ها گزارش کردند که استفاده از کورکومین در جذب، افزون بر ایجاد گروه-های عاملی و برهم‌کنش‌های مناسب برای استخراج آنالیت‌ها، سطح موثر جاذب را نیز افزایش می‌دهد و به این وسیله بازده استخراج را افزایش می‌دهد.

در این پژوهش، یک روش جدید برای استخراج و تجزیه بوتاکلر از نمونه‌های آبی با روش میکرواستخراج فاز جامد-سوانگاری گازی معرفی شده است. در این روش، از فیبر جدید کورکومین/پلی‌پیرول که به روش الکتروشیمیایی تهیه شده بود، استفاده شد. وجود کورکومین و پلی‌پیرول در ساختار فیبر موجب وجود برهم‌کنش‌های متنوع قطبی و غیرقطبی با مولکول آنالیت می‌شود. بوتاکلر در ساختار خود بخش‌های قطبی و غیرقطبی شامل قسمت‌های آروماتیک و آلیفاتیک دارد (شکل ۱). با توجه به قطبیت پوشش پلی‌پیرول، وارد کردن کورکومین با قطبیت کمتر به ساختار فیبر به بهبود استخراج بوتاکلر کمک می‌کند. در این مطالعه، برهم‌کنش‌های متفاوت قطبی و غیرقطبی به‌ویژه برهم‌کنش $\pi-\pi$ و پیوند هیدروژنی میان گروه‌های عاملی بوتاکلر با ساختارهای پلی‌پیرول و کورکومین در استخراج آنالیت موردنظر موثر هستند. در این مطالعه، ویژگی‌های فیبر از دید پایداری گرمایی، ریخت سطح و قابلیت استفاده در روش‌های تجزیه‌ای بسیار، ارزیابی شد. بهینه‌سازی شرایط استخراج با بررسی عامل‌های موثر بر مقدار استخراج بوتاکلر انجام شد. روش توسعه داده‌شده برای تجزیه نمونه‌های آبی جمع‌آوری‌شده از شالیزارهای مناطق شمالی کشور، به‌کارگرفته شد.



شکل ۱ ساختار شیمیایی بوتاکلر

مواد و در نتیجه تنظیم ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی فاز جاذب با عامل‌های متفاوتی مانند زمان و میزان ولتاژ اعمال-شده، به‌کارگیری حلال‌ها و محیط‌های شیمیایی متفاوت در هنگام سنتز فیبر، استفاده از عامل‌های دوپه‌شونده متنوع آلی و معدنی امکان‌پذیر است. برای مثال، نشان داده شده است که استفاده از یک آنیون آلی و حجیم به جای آنیون‌های معدنی در سنتز یک بسیار رسانا موجب بهبود پایداری گرمایی آن خواهد شد [۱۶ و ۱۷]. همچنین، شرایط سنتز این بسیارها بر مقدار تخلخل و تشکیل یا عدم تشکیل نانو ساختارها نیز تاثیرگذار است [۱۸]. شو^۱ و همکارانش با استفاده از فیبرهای تجاری متفاوت و دستگاه سوانگاری گازی-طیف سنج جرمی، استخراج و آنالیز سه علف‌کش از دسته کلرواستانیلید شامل بوتاکلر، استوکلر و متولاکلور را انجام دادند [۱۹]. بهترین نتیجه‌ها با فیبر تجاری PDMS به‌دست آمد. با این وجود، در شرایط بهینه روش توسعه‌داده‌شده، کمترین بازیابی و بالاترین مقدار حد تشخیص برای بوتاکلر به‌دست آمد. هو^۲ و همکارانش پوششی از یک بسیار قالب مولکولی بر سیم فولاد زنگ‌زن را به‌عنوان یک فیبر SPME جدید برای استخراج کلرواستانیلیدهایی مانند بوتاکلر از دانه سویا و ذرت به‌کارگرفتند [۲۰].

کورکومین یک ترکیب آلی غیرقطبی و نامحلول در آب است که این ویژگی‌ها در کنار وجود برخی گروه‌های عاملی در ساختار آن (حلقه بنزنی، گروه کربونیل، هیدروکسیل و کربوکسیلی) برای توسعه و بهبود روش‌های استخراج در مطالعه‌های متفاوت به‌کارگرفته شده است. سیاهی شادباد و همکارانش [۲۱] از جاذب نانوپندسازه مبتنی بر کورکومین و چارچوب آلی-فلزی (MOF) برای استخراج فاز جامد داروی تاکرولیموس از نمونه‌های زیستی استفاده کردند. آن‌ها در این مطالعه نشان دادند که اصلاح چارچوب آلی-فلزی با کورکومین موجب بهبود استخراج آنالیت از راه ایجاد برهم‌کنش‌های متنوع

1. Xu
2. Hu

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال هجدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۳

NaCl، کورکومین، پلی‌پیرول، فلئوئوریک اسید از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

سنتر فیبر کورکومین/پلی‌پیرول

در ابتدا سیم‌های فولادی زنگ‌زن به قطر ۲۵۰ میکرومتر و به طول ۴ سانتی‌متر بریده شد. برای پیش‌تیمار و آماده‌سازی سیم‌ها و رفع آلودگی به منظور ایجاد چسبندگی بهتر پوشش بسیار بر سیم و ایجاد تخلخل روی سطح سیم، ۳ سانتی‌متر از سیم، در محلول غلیظ HF به مدت ۲۰ دقیقه در حمام ۴۰ درجه سلسیوس تیمار شد. پس از آن، سیم با آب مقطر پس از چندین مرحله آب‌کشی برای تهیه فیبرهای میکرواستخراج به کار گرفته شد.

الکترونهشت^۲ کورکومین/پلی‌پیرول

سنتر فیبر مورد نظر با توجه به ویژگی بسیار شندگی پیرول در طی فرایند اکسایش الکتروشیمیایی با روش ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای انجام شد و به منظور وارد شدن کورکومین به ساختار بسیار، سنتر الکتروشیمیایی پلی‌پیرول در محلول حاوی کورکومین و تکپار پیرول انجام شد. انتخاب گستره پتانسیل و تعداد و سرعت چرخه‌های ولت‌آمپرسنجی با توجه به تجربه مطالعه‌های پیشین از مقدار پتانسیل الکتروشیمیایی مورد نیاز برای انجام واکنش بسیار، ویژگی‌های چسبندگی مکانیکی و ضخامت لایه بسیار انجام شد. برای این منظور، ۱۴۰ میکرولیتر پیرول تقطیر شده و ۴۰ میلی‌گرم سدیم دودسیل سولفات در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر ۱۰ به مدت دقیقه تحت فراصوت قرار داده شد. سپس، ۴۰ میلی‌گرم کورکومین به آن افزوده و ۵ دقیقه دیگر تحت فراصوت قرار داده شد. در مرحله بعد، فیبر جاذب با یک سامانه سه الکترودی (پلاتین مقابل، نقره مرجع و فولاد زنگ‌زن متخلخل شده با فلئوئوریک اسید به عنوان الکتروکاتود کار و بستر فیبر) در محلول مربوط سنتر شد (شکل ۱). سنتر به روش

بخش تجربی

وسایل و تجهیزات

برای تهیه و سنتر فیبر SPME کورکومین/پلی‌پیرول از روش اسپارش الکتروشیمیایی (ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای) استفاده شد. از دستگاه OrigaFlex 500 (origalys فرانسه) به عنوان پتانسیواستات/گالوانواستات و یک سامانه سه الکترودی شامل: الکتروکاتود فیبر (SPME)، الکتروکاتود کمکی (سیم پلاتین)، الکتروکاتود مرجع (Ag/AgCl/KCl) به عنوان سل الکتروشیمیایی به کار برده شد. تجزیه بوتاکلر با دستگاه سوانگاری گازی مجهز به آشکارساز یونش شعله‌ای (GC-FID) مدل A7890 ساخت شرکت Agilent آمریکا، انجام شد. این دستگاه مجهز به سامانه تزریق انشعابی/ غیرانشعابی و ستون HP5 با طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر و با ضخامت فیلم فاز ساکن ۰/۲۵ میکرومتر بود. نیتروژن (>۹۹٫۹۹۹٪) به عنوان گاز حامل استفاده شد. دمای محفظه تزریق ۲۸۰ درجه سلسیوس، دمای آشکارساز ۳۰۰ درجه سلسیوس و جریان‌های هوا، هیدروژن و نیتروژن (گاز کمکی) به ترتیب برابر با ۳۵، ۳۵ و ۳۰ میلی‌لیتر بر دقیقه بود. برنامه گرمادهی بدین صورت بود: ابتدا، دما در ۱۵۰ درجه سلسیوس به مدت دو دقیقه تثبیت شد. سپس با سرعت ۱۵ درجه سلسیوس بر دقیقه به دمای ۲۸۰ درجه سلسیوس رسید و در این دما ۵ دقیقه متوقف شد. برای ریخت‌شناسی سطح فیبر، میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل MIRA II ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک به کار گرفته شد. طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه با دستگاه BOMEM MB-101 (کانادا) انجام شد. حمام فراصوت Sonorex ساخت Bandelin آلمان برای همگن‌سازی محلول سنتری استفاده شد.

مواد شیمیایی و محلول‌های استاندارد

مواد شیمیایی مورد نیاز از شرکت مرک و سیگما آلدریج تهیه و بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند. بوتاکلر، متانول،

2. Electrodeposition

1. Flame ionization detector

کاربرد روش میکرواستخراج فاز جامد با فیبر پوششی کورکومین ...

خروج احتمالی آنالیت‌ها جلوگیری شود. ظرف شیشه‌ای درون یک حمام آب بر روی یک گرم‌کن/هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت. ظرف استخراج ۵ دقیقه پیش از شروع استخراج در این شرایط قرار گرفت تا به تعادل همه‌جانبه برسد. استخراج با وارد کردن فیبر به درون محلول (روش مستقیم) شروع و با خارج کردن فیبر پس از گذشت زمان معین، پایان می‌یافت. فیبر پیش از تزریق به دستگاه سوانگاری گازی، از محفظه سرنگ خارج می‌شد تا هرگونه قطره آب از آن زدوده شود. سپس فیبر به دستگاه تزریق می‌شد. فیبر ۵ دقیقه در محفظه تزریق دستگاه باقی بود تا همه آنالیت از آن واجذب شوند و اثر حافظه نیز باقی نگذارد.

تجزیه نمونه حقیقی

بوتاکلر سمی است که در کشاورزی و به‌ویژه درکشت شالی کاربرد زیادی دارد. به‌همین علت، سه نمونه آب شالیزار از مزارع استان گلستان (منطقه گنبدکاووس) به‌عنوان نمونه حقیقی مطالعه شد.

نتیجه‌ها و بحث

در این پژوهش، ابتدا ویژگی‌های فیبر SPME معرفی شده، بررسی شد. سپس، مطالعه‌ها و آزمایش‌هایی برای پیدا کردن روش بهینه تجزیه با GC-FID انجام شد. در ادامه، تأثیر برخی از عامل‌ها مانند اثر دما، نمک، زمان بر مقدار استخراج بوتاکلر از نمونه‌های آبی بررسی و در نهایت در شرایط بهینه، ارقام شایستگی روش مطالعه شد.

شناسایی و بررسی پایداری گرمایی فیبر کورکومین/پلی پیرول
طیف‌سنجی فرورسرخ تبدیل فوری

طیف‌های فرورسرخ تبدیل فوریه پلی‌پیرول، کورکومین و پلی‌پیرول به‌همراه کورکومین در شکل ۲ دیده می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود پلی‌پیرول تعداد کمی نوار در گستره پیش از 1650 cm^{-1} و بالاتر از 3000 cm^{-1} دارد. طیف

ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای و با ثبت ۵۰ چرخه در گستره پتانسیلی ۰/۵ تا ۱/۲ ولت انجام شد. سل الکتروشیمیایی پس از هر ۷ بار سنتز فیبر به‌صورت دوره‌ای برای مدت ۳۰ ثانیه برای یکنواخت ماندن مخلوط تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سنتز منجر به تشکیل یک‌لایه تیره بر روی سیم فولادی شد. پوشش تهیه‌شده از محلول خارج و با آب مقطر شسته و سپس در هوای اتاق به آرامی خشک شد.

بررسی ویژگی‌های فیبر سنتز شده

پایداری گرمایی فیبر سنتز شده در محفظه تزریق نمونه دستگاه سوانگاری گازی بررسی شد. برای این منظور سرنگ وارد محفظه تزریق در جو نیتروژن شد. سپس فیبر از حفاظ خارج و وارد محفظه تزریق شد. دماهای مورد مطالعه ۱۸۰، ۲۴۰، ۲۸۰ و ۳۰۰ درجه سلسیوس بود. نتیجه‌ها نشان دادند که فیبر سنتزی از پایداری بسیار خوبی برخوردار بوده، به‌طوری که در دماهای یادشده هیچ پیکری در اثر تخریب فیبر دیده نشد. همچنین، برای بررسی ساختار و ریخت فیبر سنتز شده، میکروسکوپ الکترونی روبشی به‌کاربرده شد.

آماده‌سازی فیبر برای استخراج

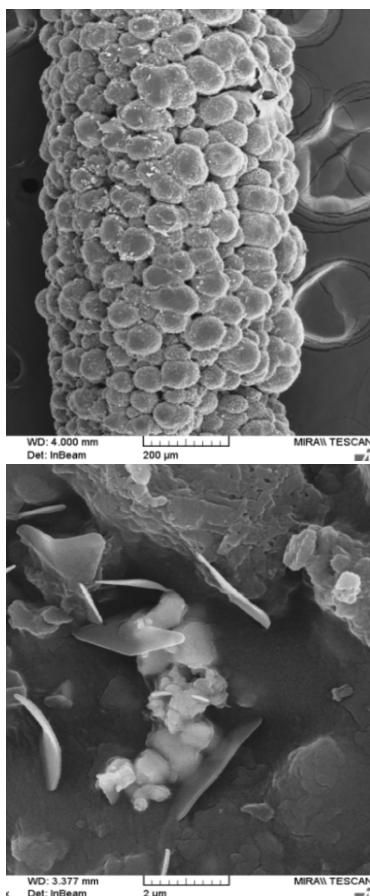
فیبر سنتزی ممکن است آلودگی‌ها، مواد سنتز نشده و پوشش‌هایی با چسبندگی ضعیف داشته باشد. به این دلیل باید پیش از استفاده آماده‌سازی شود. به این خاطر فیبر پیش از شروع استخراج درون محفظه تزریق سوانگاری گازی در جو نیتروژن در دماهای ۲۴۰ و ۲۸۰ درجه سلسیوس به‌ترتیب برای ۲۰ و ۱۵ دقیقه قرار گرفت.

روش انجام میکرواستخراج

۹ میلی‌لیتر محلول آبی شامل آب، مقدار مناسبی از نمک (۱/۵ درصد وزنی/حجمی) و مقدار مناسبی از بوتاکلر همراه با یک آهنربا مناسب درون ظرف‌های شیشه‌ای ۱۰ میلی‌لیتر قرار داده شد. سپتم دهانه ظرف شیشه‌ای با نوار فلزی سفت شد تا از

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال هجدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۳

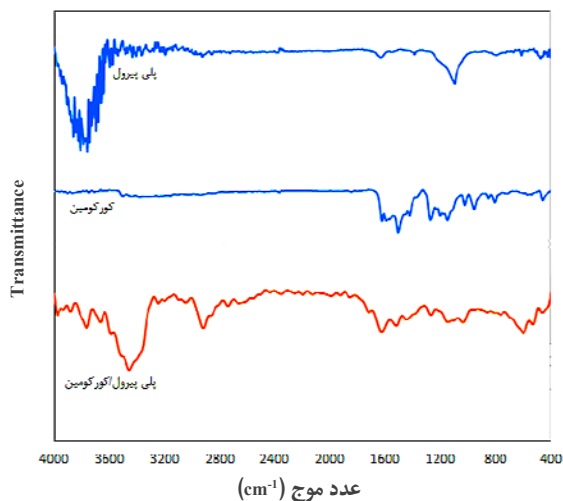


شکل ۳ تصویرهای SEM فیبر کورکومین پلی‌پیرول با بزرگنمایی‌های متفاوت

پایداری گرمایی

پایداری گرمایی فیبر سنتز شده در محفظه تزریق نمونه دستگاه سوانگاری گازی بررسی شد. دماهای مورد مطالعه ۱۸۰، ۲۴۰، ۲۸۰ و ۳۰۰ درجه سلسیوس بود. نتیجه‌ها نشان دادند که فیبر سنتزی از پایداری بسیار خوبی برخوردار بودند به طوری که در دماهای یاد شده هیچ قله‌ای که بیانگر تخریب فیبر باشد، دیده نشد.

کورکومین تعداد زیادی نوار در گستره پیش از 1700 cm^{-1} دارد و طیف آن به طور تقریبی نواری در گستره بالاتر دیده نمی‌شود. همچنین، در طیف فیبر سنتزی تعداد زیادی نوار در گستره پیش از 1700 cm^{-1} و تک نواری در بالاتر از 3000 cm^{-1} دیده می‌شود. طیف مذکور نمایانگر حضور هر دو ترکیب در ساختار فیبر سنتزی است.



شکل ۲ طیف‌های FTIR نمونه‌ها

میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)

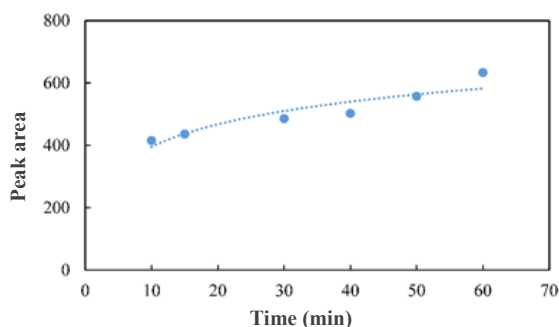
شکل ۳ تصویرهای SEM از فیبر سنتز شده را با بزرگنمایی‌های متفاوت نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، فیبر کورکومین/پلی‌پیرول به صورت پوششی یکنواخت و با ابعاد نانومتری سنتز شده است که به صورت ورقه‌های برگ‌مانند به نظر می‌رسد.

کاربرد روش میکرواستخراج فاز جامد با فیبر پوششی کورکومین ...

بررسی تأثیر عامل‌های مؤثر بر میکرواستخراج فاز جامد

اثر زمان

SPME یک فرایند تعادلی استخراج آنالیت‌ها بین پوشش فیبر و محلول نمونه است و زمان کافی برای دستیابی به این تعادل و جذب آنالیت‌ها بر فیبر لازم است. در این پژوهش، در گستره زمانی ۱۰ تا ۶۰ دقیقه عمل استخراج انجام گرفت. شکل ۴ تأثیر زمان استخراج بر بازدهی استخراج را نشان می‌دهد. برپایه این شکل، با افزایش زمان، استخراج با شیب ملایمی افزایش می‌یابد. بنابراین، با وجود اینکه بیشترین استخراج در ۶۰ دقیقه صورت گرفته است، زمان استخراج ۱۵ دقیقه انتخاب شد تا در هزینه و زمان استخراج صرفه جویی شود.

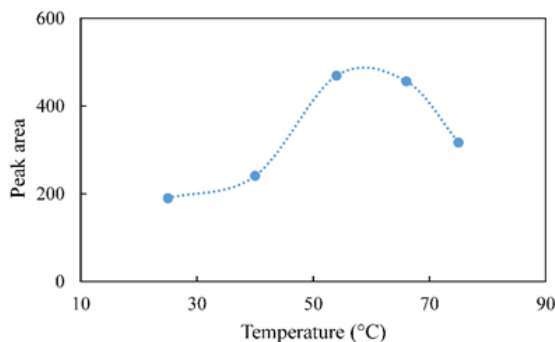


شکل ۴ تأثیر زمان بر استخراج

اثر دما

به‌طور کلی دمای بالا می‌تواند سرعت انتشار آنالیت را افزایش دهد و سبب تسریع روند استخراج شود. با این حال جذب یک فرایند گرمازا است و مقدار آنالیت جذب‌شده با افزایش دمای محلول نمونه کاهش می‌یابد. بنابراین این دو اثر با یکدیگر رقابت می‌کنند و بازده استخراج را تحت تأثیر قرار می‌دهند. در این مطالعه دمای استخراج برای SPME در گستره ۲۰ تا ۸۰ درجه سلسیوس بررسی شد. نتیجه‌ها (شکل ۵) نشان داد که افزایش دما تا حدود ۶۰ درجه سلسیوس موجب افزایش استخراج و پس از آن سبب کاهش استخراج شده است.

بنابراین، دمای ۶۰ درجه سلسیوس به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.



شکل ۵ تأثیر دما بر استخراج

اثر مقدار نمک

نتیجه‌های به‌دست آمده از تأثیر مقدار نمک افزوده‌شده بر مقدار استخراج در شکل ۶ ارائه شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش نمک بیشتر از مقدار ۱/۵ درصد وزنی/حجمی موجب کاهش بازده استخراج و کاهش حلالیت آنالیت‌ها می‌شود. کاهش غیرمنتظره بازده استخراج با افزایش قدرت یونی برای بیشتر آنالیت‌ها وجود دارد که برای آنالیت‌های قطبی کمتر مشخص است. وقتی نمک به محلول افزوده شد مولکول‌های آب می‌توانند کره‌های آبپوشی اطراف مولکول‌های نمک یونی را تشکیل دهند. این کره‌ها مقدار آب برای حل شدن مولکول‌های آنالیت را کاهش می‌دهند. بنابراین، آنالیت‌های آلی را به داخل فاز استخراج‌کننده آلی سوق می‌دهند [۲۳]. با افزایش بیشتر غلظت نمک، مولکول‌های نمک شروع به تعامل با مولکول‌های آنالیت می‌کنند. بنابراین، هنگامی که غلظت نمک بیشتر افزایش می‌یابد، افزایش اولیه مقدار آنالیت‌های استخراج‌شده با افزودن نمک با یک کاهش همراه است. در این بررسی مقدار نمک ۱/۵ % w/v به‌عنوان مقدار بهینه نمک افزوده‌شده به نمونه آبی انتخاب شد.

معادله ۱ قرار داده شد و مقدار RSD% در یک روز کاری به- دست آمد.

$$RSD\% = (s/x_m) \times 100 \quad (1)$$

که در آن s انحراف استاندارد و x_m میانگین داده‌ها است. نتیجه‌ها در جدول ۱ آورده شده‌اند.

تعیین حد تشخیص

حد تشخیص یک روش را می‌توان از دو راه نظری و تجربی تعیین کرد. برای به‌دست‌آوردن حد تشخیص از راه نظری لازم است برپایه معادله ۲، انحراف استاندارد نشانک شاهد محاسبه و سه برابر آن بر شیب نمودار واسنجی تقسیم شود.

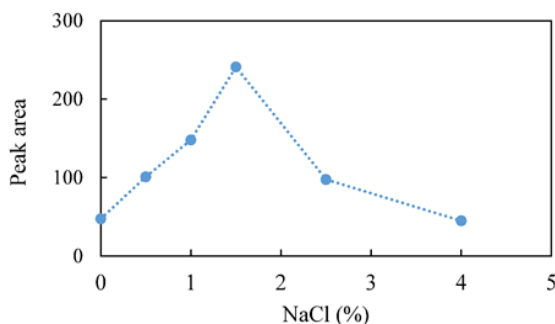
$$LOD = 3 s_b/m \quad (2)$$

که در آن s_b انحراف نشانک زمینه یا شاهد است. این مقدار با محاسبه انحراف استاندارد زمینه حول نقطه موردنظر یا انحراف استاندارد شاهد به‌دست می‌آید. m شیب نمودار واسنجی است.

در روش تجربی، غلظت هرگونه که قله قابل‌رؤیته به‌اندازه ۳ تا ۴ برابر نوفه ایجاد کند، به‌عنوان پایین‌ترین حد تشخیص (LOD) انتخاب می‌شود. در کار حاضر، روش تجربی برای تعیین حد تشخیص بوتاکلر به‌کاربرده شده است که نتیجه‌ها در جدول ۱ آورده شده‌اند.

تعیین گستره خطی

برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده از تجزیه و تحلیل عامل‌های تجزیه‌ای برای استخراج بوتاکلر، گستره خطی برای این ترکیب از ۰/۰۶۷ تا ۴۰ میکروگرم بر لیتر است (جدول ۱).



شکل ۶ تأثیر مقدار نمک بر استخراج

اثر pH

pH محلول نمونه، بر فرم‌های موجود و پایداری آنالیت‌ها تأثیر می‌گذارد و یک عامل بسیار مهم است که می‌تواند موجب جذب آنالیت‌ها از محلول بر جاذب شود. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از مطالعه‌های پیشین نشان داده است که بیشترین بازده استخراج برای بوتاکلر در pHهای ۶ تا ۷ به‌دست می‌آید. به علت اینکه بوتاکلر در شرایط قلیایی یا اسیدی ناپایدار است و تخریب می‌شود. بنابراین، با توجه به این نتیجه‌ها و همچنین، آسانی کار ادامه بررسی‌ها در pH ۷ انجام شد [۲۴].

ارزیابی روش

پس از رسم نمودار واسنجی در شرایط بهینه، عامل‌های تجزیه‌ای آن شامل تکرارپذیری در یک روز و بین روزها، پایداری گرمایی، دامنه خطی و درستی روش بررسی شدند که نتیجه‌های آن در جدول ۱ آمده است.

تکرارپذیری روش

تکرارپذیری روش که معیاری از دقت روش است، با عاملی به نام درصد انحراف نسبی RSD% بیان می‌شود. برای محاسبه انحراف نسبی در یک روز و بین روزهای استخراج در شرایط بهینه غلظت (۵/۳ میلی‌گرم بر لیتر از آنالیت) انجام شد. سپس، انحراف استاندارد سطح زیر قله‌های به‌دست‌آمده در

کاربرد روش میکرواستخراج فاز جامد با فیبر پوششی کورکومین ...

جدول ۱ عامل‌های تجزیه‌ای روش

مرجع	دقت		LOD ($\mu\text{g l}^{-1}$)	LR ($\mu\text{g l}^{-1}$)	روش تشخیص	نوع فیبر
	RSD% برای $5.3 \mu\text{g l}^{-1}$	در یک روز				
کار حاضر	۲.۸	۵.۰	۰.۰۰۱	۰.۰۶۷-۴۰	GC-FID	کورکومین

تشخیص روش پیشنهادی با وجود به کارگیری آشکارساز FID در مقایسه با سایر روش‌ها پایین‌تر است. هر چند گستره خطی گزارش شده در سایر مطالعه‌ها گسترده‌تر است، ولی گستره خطی و تکرارپذیری روش پیشنهادی نیز در مقدار قابل قبولی قرار دارد.

جدول ۲ نتیجه‌های به دست آمده برای تجزیه نمونه حقیقی

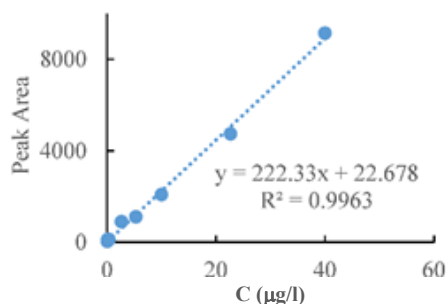
نمونه	۱	۲	۳
C_a ($\mu\text{g l}^{-1}$)	۰.۶۹	۰.۷۵	۰.۴۷
افزوده شده ($\mu\text{g l}^{-1}$)	۲.۷	۲.۰	۱.۷
به دست آمده ($\mu\text{g l}^{-1}$)	۳.۶	۲.۸	۲.۳
R_b (%)	۱۰.۷	۱۰.۲	۱۰.۸
افزوده شده ($\mu\text{g l}^{-1}$)	۴.۰	۲.۷	۲.۷
به دست آمده ($\mu\text{g l}^{-1}$)	۴.۶	۳.۴	۳.۰
R_b (%)	۹.۸	۹.۸	۹.۴

a: Concentration

b: Recovery

تجزیه نمونه‌های حقیقی

روش پیشنهادی برای تعیین مقدار بوتاکلر در نمونه آب حقیقی به کار برده شد. استخراج بوتاکلر از نمونه آب حقیقی در شرایط بهینه در سه غلظت بررسی شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که جذب درصد بازیابی خوبی برای تعیین بوتاکلر در نمونه‌های آب حقیقی دارد (جدول ۲). همچنین، شکل ۷ نمودار واسنجی مربوط به بوتاکلر را نشان می‌دهد.



شکل ۷ نمودار واسنجی بوتاکلر

جدول ۳، مقایسه ارقام شایستگی مطالعه حاضر با سایر مقاله‌های منتشر شده در مورد میکرواستخراج فاز جامد بوتاکلر را نشان می‌دهد. همان‌طور که از داده‌های جدول مشخص است، حد

جدول ۳ مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش‌های گزارش شده میکرواستخراج فاز جامد برای استخراج و تعیین بوتاکلر

مرجع	دقت		LOD ($\mu\text{g l}^{-1}$)	LR ($\mu\text{g l}^{-1}$)	روش تشخیص	نوع فیبر
	در یک روز	بین روزها				
کار حاضر	۲٫۸	۵٫۰	۰٫۰۰۱	۰٫۰۶۷-۴۰	GC-FID	PPY/Curcumine
[۱۹]	۸٫۱	-	۰٫۰۰۳	۰٫۰۱۰-۱۰۰۰	GC-MS	PDMS
[۲۵]	۱۲٫۰	-	۰٫۰۰۴	۰٫۰۵۰-۱۵۰	GC-ECD	PDMS/Carboxen
[۲۶]	۱٫۴	-	۱۰	-	GC-ECD	CW/DVB

از مزایای دیگر روش پیشنهادی، سادگی روش، ارزان بودن، سببودن به دلیل استفاده کم از حلال‌های آلی، آسانی نسبی و سرعت بالا را می‌توان ذکر کرد. همچنین، این روش از تکرارپذیری، درستی و دقت خوبی برخوردار است. در نهایت، به‌کارگیری این روش برای نمونه‌های حقیقی نتیجه‌های کمی خوبی را فراهم می‌کند.

سپاسگزاری

از معاونت پژوهشی دانشگاه زابل برای کمک‌های مالی ایشان سپاسگزاریم (کد پژوهانه UOZ-GR-3770).

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، یک روش جدید برای استخراج و تجزیه بوتاکلر از نمونه‌های آبی با روش میکرواستخراج فاز جامد-سوانگاری گازی معرفی شد. در این روش از یک فیبر جدید پوششی کورکومین/پلی‌پیرول که به‌روش الکتروشیمیایی تهیه و برای اندازه‌گیری ناچیز بوتاکلر استفاده شد. با روش SPME ارائه شده، می‌توان غلظت کم آفت‌کش‌ها را در نمونه‌های آب به حدی رساند که با دستگاه سوانگاری گازی قابل تشخیص باشد تا به‌راحتی آن را اندازه‌گیری کرد. بنابراین، روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری آفت‌کش‌ها مناسب و عملی است.

مراجع

- [1] Kim KH, Kabir E, Jahan SA. Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Sci Total Environ*. 2017;575:525. doi: **10.1016/j.scitotenv.2016.09.009**
- [2] Haq Au, Saeed M, Usman M, Muneer M, Adeel S, Abbas S, Iqbal A. Removal of butachlor from aqueous solution using cantaloupe seed shell powder: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Int J Environ Sci Technol*. 2019;16:6029. doi: **10.1007/s13762-018-1992-4**
- [3] Kaur R, Goyal D, Agnihotri S. Chitosan/PVA silver nanocomposite for butachlor removal: Fabrication, characterization, adsorption mechanism and isotherms. *Carbohydr Polym*. 2021;262:117906. doi: **10.1016/j.carbpol.2021.11790**
- [4] Watanabe H, Nguyen MHT, Souphasay K, Vu SH, Phong TK, Tournebize J, Ishihara S. Effect of water management practice on pesticide behavior in paddy water. *Agri Water Manag*. 2007;88:132. doi: **10.1016/j.agwat.2006.10.009**
- [5] Li S, Li M, Wang Q, Gui W, Zhu G. Exposure to butachlor causes thyroid endocrine disruption and promotion of metamorphosis in *Xenopus laevis*. *Chemosphere*. 2016;152:158. doi: **10.1016/j.chemosphere.2016.02.098**
- [6] Arthur CL, Pawliszyn J. Solid phase microextraction with thermal desorption using

- fused silica optical fibers. *Anal Chem.* 1990;62:2145. doi: **10.1021/ac00218a019**
- [7] Banitaba MH, Davarani SSH, Pourahadi A. Solid-phase microextraction of phthalate esters from aqueous media by electrophoretically deposited TiO₂ nanoparticles on a stainless steel fiber. *J Chromatogr A.* 2013;1283:1. doi: **10.1016/j.chroma.2013.01.092**
- [8] Jalili V, Barkhordari A, Ghiasvand A. A comprehensive look at solid-phase microextraction technique: A review of reviews. *Microchem J.* 2020;152:104319. doi: **10.1016/j.microc.2019.104319**
- [9] Feng J, Qiu H, Liu X, Jiang S, Feng J. The development of solid-phase microextraction fibers with metal wires as supporting substrates. *TrAC-Trends Analyt Chem.* 2013;46:44. doi: **10.1016/j.trac.2013.01.015**
- [10] Aziz-Zanjani MO, Mehdiinia A. A review on procedures for the preparation of coatings for solid phase microextraction. *Microchim Acta.* 2014;181:1169. doi: **10.1007/s00604-014-1265-y**
- [11] Bagheri H, Ayazi Z, Naderi M. Conductive polymer-based microextraction methods: A review. *Anal Chim Acta.* 2013;767:1. doi: **10.1016/j.aca.2012.12.013**
- [12] Aziz-Zanjani MO, Mehdiinia A. Electrochemically prepared solid-phase microextraction coatings—A review. *Anal Chim Acta.* 2013;781:1. doi: **10.1016/j.aca.2013.03.012**
- [13] Zhao S, Wu M, Zhao F, Zeng B. Electrochemical preparation of polyaniline–polypyrrole solid-phase microextraction coating and its application in the GC determination of several esters. *Talanta.* 2013;117:146. doi: **10.1016/j.talanta.2013.08.060**
- [14] Mametov R, Sagandykova G, Monedeiro F, Buszewski B. Electropolymerized polypyrrole-MOF composite as a coating material for SPME fiber for extraction VOCs liberated by bacteria. *Talanta.* 2021;232:122394. doi: **10.1038/s41598-023-36081-9**
- [15] Ma X, Huang P, Dang X, Ai Y, Zheng D, Chen H. MWCNTs/MnO₂ nanocomposite-based polythiophene coating for solid-phase microextraction and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Microchem J.* 2019;146:1026. doi: **10.1016/j.microc.2019.02.031**
- [16] Wu J, Pawliszyn J. Solid-phase microextraction based on polypyrrole films with different counter ions. *Anal Chim Acta.* 2004;520:257. doi: **10.1016/j.aca.2004.05.019**
- [17] Saraji M, Rezaei B, Boroujeni MK, Bidgoli AAH. Polypyrrole/sol–gel composite as a solid-phase microextraction fiber coating for the determination of organophosphorus pesticides in water and vegetable samples. *J Chromatogr A.* 2013;1279:20. doi: **10.1016/j.chroma.2013.01.017**
- [18] Bagheri H, Alipour N, Ayazi Z. Multiresidue determination of pesticides from aquatic media using polyaniline nanowires network as highly efficient sorbent for microextraction in packed syringe. *Anal Chim Acta.* 2012;740:43. doi: **10.1016/j.aca.2012.06.026**
- [19] Xu X, Yang H, Wang L, Han B, Wang X, Lee FSC. Analysis of chloroacetanilide herbicides in water samples by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography–mass spectrometry. *Anal Chim Acta.* 2007;591:87. doi: **org/10.1016/j.aca.2007.03.044**
- [20] Hu X, Dai G, Huang J, Ye T, Fan H, Youwen T, Yu Y, Liang Y. Molecularly imprinted polymer coated on stainless steel fiber for solid-phase microextraction of chloroacetanilide herbicides in soybean and corn. *J Chromatogr A.* 2010;1217:5875. doi: **10.1016/j.chroma.2010.07.011**
- [21] Siahi-Shadbad MR, Tayebi Khosroshahi H, Farajzadeh MA, Fathi AA, Afshar Mogaddam, Jouyban A. Dispersive solid phase extraction of tacrolimus from biological samples using curcumin and iron-based metal organic frameworks nanocomposite followed by LC-MS/MS

- determination. *J Chromatogr B*. 2024;1233:123977. doi: **10.1016/j.jchromb.2023.123977**
- [22] Razavi N, Es'haghi Z. Curcumin loaded magnetic graphene oxide solid-phase extraction for the determination of parabens in toothpaste and mouthwash coupled with high performance liquid chromatography. *Microchem J*. 2019;148:616. doi: **10.1016/j.microc.2019.04.057**
- [23] Ye X, Zerlanko B, Kennedy A, Banumathy G, Zhang R, Adams PD. Downregulation of Wnt signaling is a trigger for formation of facultative heterochromatin and onset of cell senescence in primary human cells. *Mol Cell*. 2007;27:183. doi: **10.1016/j.molcel.2007.05.034**
- [24] Zhang G, Zang X, Li Z, Chang Q, Wang C, Wang Z. Solid phase microextraction using a graphene composite-coated fiber coupled with gas chromatography for the determination of acetanilide herbicides in water samples. *Anal Method*. 2014;6:2756. doi: **10.1039/C3AY42312C**
- [25] Hwang YM, Wong YG, Ho WH. Analysis of the chloroacetanilide herbicides in water using SPME with CAR/PDMS and GC/ECD. *J. AOAC Int*. 2005; 88:1236. doi: **10.1093/jaoac/88.4.1236**
- [26] Ramesh A, Ravi PE, Applications of solid-phase microextraction (SPME) in the determination of residues of certain herbicides at trace levels in environmental samples. *J. Environ. Monit*. 2001;3:505. doi: **org/10.1039/B101468O**

Application of solid phase microextraction method using polypyrrole/curcumin coated fiber for measurement of agricultural toxins by gas chromatography

A. Noura¹, H. Ahmar², M. Jafari³, M.H. Banitaba⁴

1. M.Sc. Student of Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zabol, Zabol, Iran.
2. Associate Prof. of Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zabol, Zabol, Iran.
3. Assistant Prof. of Faculty of Chemistry and Petroleum Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran
4. Assistant Prof. of Razi Vaccine and Serum Research Institute, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Karaj, Iran.

Abstract: In this study, the possibility of using solid phase microextraction method directly with a new fiber for preconcentration and measurement of butachlor pesticide by gas chromatography was investigated. Polypyrrole/ curcumin coated fiber was used as an adsorbent to prepare the solid phase microextraction fiber from aqueous samples and electrochemical polymerization was employed using cyclic voltammetry method. The properties of the new fiber including adhesion, mechanical strength, and thermal stability were evaluated. Morphology of the prepared sample was studied using scanning electron microscope (SEM). Then the effective parameters on the extraction efficiency of butachlor from aqueous samples including extraction time, extraction temperature, and pH were evaluated. Under optimized conditions, the performance characteristics of the proposed method including detection limit, linear range, and inter day and inter days repeatability were evaluated. The detection limit of the method was found to be 1 ng/l, linear range was 0.067-40 µg/l, repeatability intra day was 2.9% and repeatability inter days was 5.0 %. The developed method was used for analysis of water samples from rice fields in northern Iran region as a real sample.

Keywords: Solid phase microextraction, Curcumin, Agricultural toxins, Butachlor, Gas chromatography