

کاربردهای یونی بر روی نانو ساختارهای معدنی جهت اندازه گیری سموم

کشاورزی به روش میکرو استخراج

لیلا قره آغاجی آذر^۱

محمد تقی وردینی^{۲*}

mtvardini@iaut.ac.ir

میر مهدی ابوالقاسمی^۳

تاریخ پذیرش: ۹۸/۱۱/۲

تاریخ دریافت: ۹۸/۷/۳

چکیده

زمینه و هدف: هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای طبقه‌ای از خاک‌های رس آنیونی هستند که در چند دهه اخیر به علت داشتن خواص متعدد به عنوان جاذب‌های سطحی، حامل‌های دارویی، کاربردهای کاتالیزوری و فتوکاتالیزوری، بسیار مورد توجه می‌باشند. هدف کلی این پژوهش سنتز و کاربرد فیبرهایی با ساختاری از هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای به‌عنوان جاذب برای استخراج و شناسایی سموم کشاورزی به روش میکرواستخراج فاز جامد از فضای فوقانی است.

روش بررسی: در این پژوهش در سال ۱۳۹۷، فیبر LDH/DABCO/PW سنتز شد و فیبر تهیه شده با کاراکترهای FT-IR و TGA مورد بررسی قرار گرفت. سپس کارایی آن برای استخراج سموم کشاورزی در نمونه‌های آبی با روش میکرواستخراج فاز جامد از فضای فوقانی مورد ارزیابی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج خوبی در اندازه‌گیری کمی از فیبر تهیه شده حاصل گردید. شناسایی آنالیت‌های واجذب شده از سطح فیبر با دستگاه کروماتوگرافی گازی انجام گرفت. شرایط بهینه سازی برای این کار شامل دمای استخراج ۹۵ درجه سانتی‌گراد و زمان استخراج ۳۰ دقیقه و دمای واجذب ۲۷۵ درجه سانتی‌گراد و زمان واجذب ۲ دقیقه می‌باشد، محدوده خطی روش برای این نوع آنالیت‌ها در محدوده $10^{-1} - 10^{-2}$ L با ضرایب همبستگی $R^2 = 0.999 - 0.965$ قرار گرفت و حد تشخیص‌های اندازه‌گیری (LODs) در محدوده $0.03 - 0.02$ $\mu\text{g L}^{-1}$ می‌باشد. جاذب پیشنهادی بطور موفقیت‌آمیز برای اندازه‌گیری سموم کشاورزی در نمونه‌های آبی آلوده شده، مورد استفاده قرار گرفت و مقادیر RSD٪ در محدوده‌ی ۴/۹٪ و ۱۱/۱٪ به دست آمد.

۱- دانشجوی دکتری شیمی تجزیه دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز.

۲- دانشیار، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز* (مسوول مکاتبات)

۳- استاد، دانشگاه مراغه.

بحث و نتیجه گیری: نتایج بدست آمده نشان داد که این روش پیشنهادی، دارای یک محدوده خطی خوب، تکرارپذیر و حساسیت بالا است. می‌تواند برای استخراج سایر آفت‌کش‌ها نیز مورد استفاده قرار گیرد. ارزان و سبز بودن، عدم استفاده از حلال، گزینش‌پذیری بالا و حد تشخیص‌های پایین از مزیت‌های منحصربه‌فرد روش پیشنهادی ذکر شده می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: نانوساختارها، LDH/DABCO/PW، میکرو استخراج با فاز جامد، سموم تری‌آزول‌ها و پایروتیروئید و ارگانوفسفره‌ها.

Application ionic liquids on inorganic nanostructures for determination of pesticide in microextraction method

Leila Gharehaghaji Azar¹
Mohammad Taghi Vardini^{2*}
mtvardini@iaut.ac.ir
Mir Mehdi Abohghasemi³

Admission Date: January 22, 2020

Date Received: September 25, 2019

Abstract

Background and Objective: Layered double hydroxides are a class of anionic clays that have received many attentions due to their multifunctional properties in numerous fields as drug supports, catalysis application, adsorption and photocatalysts. The main goal of this study is the synthesis and application of nanostructured layered double hydroxides fibers as sorbent for extraction and determination of agriculture pesticides by the headspace solid phase microextraction method.

Method: At first part of study, LDH/DABCO/PW fiber was synthesized. The prepared fiber was characterized by SEM, FT-IR and TGA. Then, applicability of fiber for extraction of agriculture pesticides in river water samples by the head space solid phase microextraction method was evaluated.

Findings: The results revealed that prepared fiber is appropriate for quantitative determination. Identification of desorbed analytes from the surface of fiber was performed in combination gas chromatography coupled with mass spectrometry. Under the optimized conditions, response was a linear function of concentration over the range 0.001-100 $\mu\text{g L}^{-1}$. Correlation coefficients (R^2) ranged from 0.965 to 0.999. And the limits of detection (LOD) were between 0.002-0.03 $\mu\text{g L}^{-1}$. The proposed fiber was successfully used for the determination of agriculture pesticides in spiked river water samples and RSD values were obtained in the range of 4.9% - 11.1%.

Discussion and Conclusion: The results showed that this proposed method has a good Dynamic Linear Range, repeatability and high sensitivity. It can also be used to extract other pesticides. Cheap and green, high sensitivity, no solvent use and low diagnostic limit are the unique advantages of the proposed method.

Keywords: Nanostructure, triazoles, organophosphors and pyrethroids pesticides -LDH/DABCO/ PW - solid phase microextraction.

1-Islamic Azad University, Tabriz Branch, Ph.D. in Analytical Chemistry

2-Associate Professor, Faculty of Islamic Azad University, Tabriz Branch, Ph.D. in Analytical Chemistry* (Correspondence Author)

3-Professor, Faculty of Maragheh University, Ph.D. in Analytical Chemistry.

مقدمه

گسترش مصرف کودهای شیمیایی در جهان، صنعت تولید کود شیمیایی را به صورت صنعت جهانی در آورده است و به همان سرعت در کشورهای در حال توسعه نیز وسعت یافته است. ماده اولیه تولید کودها نیترات آمونیم است. که می توان آن را در هر کجا از طریق نیتروژن موجود در هوا و با صرف انرژی به دست آورد. از این رو نه تنها در کشورهایی که گاز ارزان در اختیار دارند مانند کشور های خاورمیانه و حوزه دریای کاراییب بلکه در کشورهایی که مراکز عمده مصرف این نوع کود هستند نظیر چین و جنوب آسیا نیز به نحو گسترده ای تولید می شود. (۱)

با توجه رشد جمعیت و محدودیت منابع در بخش کشاورزی و نیاز مبرم به افزایش تولید محصولات کشاورزی، ضرورت انجام مبارزه منطقی و اصولی علیه آفات را با تاکید بر رعایت حفظ سلامت کشاورزان و افراد جامعه و مسایل زیست محیطی احساس می شود. از اینرو از شیوه های مختلف مبارزه با عوامل زیان بار و آفات، کاربرد سموم شیمیایی سهم عمده ای از این راهکار ها را بخود اختصاص می دهد. سموم انتخابی عمل نمی کنند به این ترتیب که علاوه بر اثر روی موجودات هدف و آفات، روی موجودات غیرهدف (انسان) نیز می توانند اثر بگذارند. (۲)

امروزه روش های جداسازی و تفکیک گونه های موجود در بافت های مختلف بیولوژیکی را با حد تشخیصی در حد فمتوگرم و پایین تر مقذور ساخته است. با این وجود کل فرآیند تجزیه ای متأثر از مرحله آماده سازی نمونه می باشد و چنانچه این مرحله به صورتی مناسب انجام نشود نتایج دلخواه حاصل نخواهد شد. آماده سازی نمونه شامل تبدیل بافت یک نمونه حقیقی به حالتی است که برای تجزیه با تکنیک جداسازی و یا روش های دیگر مناسب باشد. بر مبنای تحقیقی که در سال ۱۹۹۱ انجام پذیرفت، معلوم شد که مرحله آماده سازی نمونه حدود دوسوم از حجم فرآیند تجزیه ای را دربر می گیرد. در این تحقیق ۹۲ درصد از پاسخگویان مرحله آماده سازی نمونه را به عنوان مرحله ای بسیار مهم و وقت گیر دریک فرآیند تجزیه ای به شمار آورده اند. (۲)

۲- روش تحقیق

به دنبال تحقیقات پیرامون روش های استخراج جایگزین از جمله استخراج با فاز جامد، استخراج با سیال فوق بحرانی، استخراج با سیال تحت فشار سریعاً گسترش یافت. با توسعه تحقیقات در زمینه روش های استخراجی عاری از حلال از جمله میکرواستخراج با فاز جامد ابداع شد. به موازات توسعه فن آوری های جدید، شناخت اساسی از اصول استخراج پیشرفت کرده است. (۳) در میان تکنیک های آماده سازی نمونه، روش جالبی که از دهه ۸۰ ارائه و توسعه یافته است میکرواستخراج با فاز جامد (SPME) می باشد. SPME روشی عاری از حلال آلی بوده و جایگزین مناسبی برای استخراج کلاسیک برای انواع وسیعی از آنالیت ها می باشد (۳).

مواد و روش ها

نانو کلاسترهای تنگستو فسفریک اسید (PW) تهیه شده از شرکت مرک DABCO، تهیه شده از شرکت مرک و سموم کشاورزی گروه های نری آزلول وارگانوفسفوروارگانو کلرو تهیه شده از شرکت گلسم گرگان. محلول های کاری ترکیبات بالا با رقیق کردن محلول اصلی بامتانول آماده شده اندوبیشتر محلول های کاری رقیق شده بطور روزانه با آب دیونیزه آماده شده اند. سیم های استیل از قسمت داخلی سرنگ اسپینال به دست آمده است و آب دیونیزه که در طول کارمورد استفاده قرار گرفت. از سموم مورد استفاده به مقدار ۲۵/۰ گرم با استفاده از ترازوی دیجیتالی اندازه گیری نموده و آن را در بالن ۲۵ سی سی به حجم می رسانیم وبعنوان محلول مادر تهیه نمودیم.

۱- سنتز SDSLDHAI-Mg

مخلوطی از $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.03mol) ۱۱/۳ گرم و $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.09mol) ۲۳ گرم و sodium dodecyl sulfate (0.02 mol) ۸/۶۵ گرم به ۳۰۰ سی سی آب دیونیزه اضافه می کنیم. درون آن یک مگنت انداخته و بر روی استایر قرار می دهیم تا یک مخلوط همگن به دست آید. سپس محلول 1M NaOH قطره قطره اضافه کرده تا pH در

۹-۱۰ تنظیم شود. به مدت یک ساعت در دمای ۷۵ درجه سانتی گراد و در شرایط جونیترژن همزده می شود. سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۵-۸۰ درجه سانتی گراد در حالت رفلکس قرار می دهیم. رسوب حاصل را با کمک دستگاه سانتریفوژ جدا میکنیم و آب دیونیزه سه بار شستشوداده و بعد بمدت ۲۴ ساعت در آن در دمای ۷۵-۸۰ درجه سانتی گراد قرار می دهیم تا کاملاً خشک شود. (۴)

۲- سنتز DABCOsil

۲۰ میلی مول DABCO (0.897 g, 8.0 mmol) را به ۵ میلی لیتر محلول دی متیل فرمامید خشک (N,N-dimethylformamide) اضافه کرده و روی استایر قرار داده و تحت جونیترژن هم زده می شود. ۱۶ میلی مول ۳- کلروپروپیل تری متوکسی سیلان (CPTMS) را به مخلوط اضافه نموده و تحت شرایط رفلکس و جونیترژن و در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد و بمدت ۷۲ ساعت همزده می شود. رسوب حاصل DABCO sil خواهد بود (۵).

۳- سنتز DABCOsil /LDH

LDH و Mg/Al-dodecyl sulfate ammonium bromide (CTAB) را درون پلیت برای دوساعت در آن قرار داده و سپس خارج کرده و داخل دسیکاتور می گذاریم. تا به دمای محیط برسد. سپس ۳۰ سی سی از DMF خشک را به ۱/۷۵ گرم CTAB اضافه کرده و تحت جو نیتروژن روی استایر قرار می دهیم. و بعد ۱/۷۵ گرم از DABCO sil و SDS/LDH-Al-Mg را به ۱۰ سی سی DMF خشک اضافه کرده و به مدت دوساعت تحت جونیترژن در دمای محیط مخلوط همزده شده و در نهایت رسوب حاصل را فیلتر کرده و با DMF خشک شستشومی- دهیم. ماده حاصل DABCO sil/LDH خواهد بود. (۶)

۴- سنتز LHD/DABCO/PW

در شرایط جونیترژن ۴/۳۲ گرم از $(\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 15\text{H}_2\text{O})$ (۰/۱ M) را در ۵ سی سی آب دیونیزه حل کرده و pH محلول را با اضافه کردن قطره قطره از NaOH (1M) در ۱۰-۹ تنظیم می کنیم و سپس ۰/۰۳ گرم

۵- آماده کردن فیبر

سیم های استیل را که از قسمت داخلی سرنگ اسپینال به دست آمده است، را به اندازه ۲ سانتی متر جدا میکنیم و در متانول شستشوداده و در آن ۷۰ درجه سانتی گراد خشک می- کنیم. سپس در یک پلیت ماده مورد نظر را ریخته و فیبرهای آماده را به چسب آغشته می کنیم طوری پاک میکنیم تنها اثری از چسب باقی مانده باشد. فیبر را درون پلیت انداخته و با ماده مورد نظر آغشته می کنیم. و به مدت ۲۴ ساعت در آن قرار می دهیم تا کاملاً خشک شود.

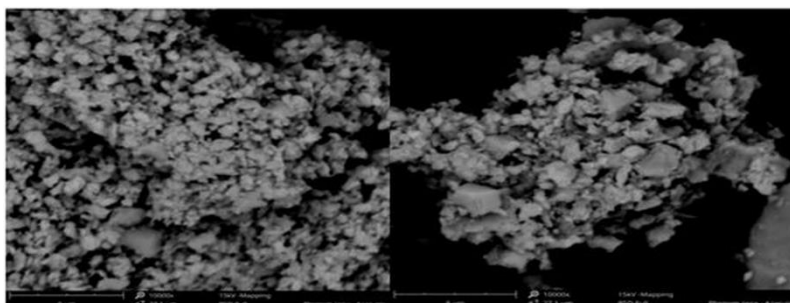
۶- میکرواستخراج با فیبر از فضای فوقانی (HS-SPME)

برای انجام استخراج به ترتیب زیر عمل شد.
الف) ۵ سی سی از محلول مورد نظر که pH آن قبلاً تعیین گردیده بود به داخل ظرف ۴۰ سی سی مخصوص SPME منتقل شد و سپس مقدار مشخصی نمک NaCl همراه با مگنت (برای هم زدن محلول) به آن اضافه شد و دهانه ظرف بسته شد.
ب) در ادامه ظرف استخراج در داخل بشر حاوی آب و به مدت زمان مشخص در دمای معین حرارت داده شد.
ج) سوزن سرنگ HS-SPME حاوی فیبر ساخته شده به آرامی و با دقت از درب پلاستیکی ظرف داخل شده و در فضای فوقانی محلول قرار گرفت. در کلیه استخراج ها سعی بر این بود تا سوزن همواره در ارتفاع ثابتی نسبت به سطح محلول قرار گیرد.
د) سپس پیستون سرنگ به آهستگی پایین آورده شد تا جهت انجام استخراج، فیبر از نوک سوزن محافظ خارج شود. سپس فیبر را به مدت زمان مشخص (زمان استخراج) در فضای فوقانی محلول قرار گرفت.
ه) بعد از اتمام زمان استخراج، فیبر به آهستگی و با دقت به داخل سرنگ کشیده شد.
و) در انتها، سرنگ به آرامی از ظرف استخراج بیرون آورده شد.

نتایج

۱- مطالعه ساختار و مورفولوژی

در پژوهش های مربوط به خواص مواد نانوساختاری، میکروسکوپ الکترونی یکی از مهم ترین پرکاربردترین دستگاهی هست که مورد استفاده قرار می گیرد. در اغلب مطالعات انجام شده روی خواص مواد نانوساختاری برای تعیین اندازه و شکل آنها از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده می شود. (شکل ۱)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به فیبر و ساختار نانوکامپوزیت LDH/DABCO/PW را نشان می دهد.



شکل ۱- SEM مربوط به نانو ساختار LDH/DABCO/PW

Figure 1. Schematic representation of synthesis of LDH/DABCO-IL/PW nanostructure

۲- بهینه سازی شرایط استخراج

مناسب که در واجذبی آنالیت ها از فیبر LDH/DABCO/PW موثر است پیدا شد. زمان واجذبی از ۱ تا ۵ دقیقه در دمای مناسب (۲۷۵ درجه سانتی گراد) مورد بررسی قرار گرفت. ۲ دقیقه برای واجذب کامل انتخاب شد.

۲-۱- انتخاب دمای میکرواستخراج

در میکرواستخراج با فاز جامد دما اثر دوگانه دارد. یعنی همچنان که دما افزایش می تواند مقدار آنالیت استخراج شده را با افزایش ضرایب توزیع آنالیت بین فضای فوقانی و فیبر افزایش دهد. لذا بهینه سازی دمای استخراج کاملاً ضروری است. اثر دما بر استخراج ترکیبات تری آزل، ارگانوکلره، ارگانوفسفوره در رنج دمایی ۷۰-۹۵ مورد بررسی قرار گرفت. اثر دمای نمونه بر توانایی استخراج ترکیبات فرار را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، توانایی استخراج افزایش می یابد. بر اساس این مشاهدات تجربی، دمای نمونه بهینه ۹۵ درجه سانتیگراد انتخاب شد (شکل ۳).

ز) سرنگ را در محل تزریق دستگاه GC قرار داده شد و فیبر از نوک سوزن محافظ خارج شد تا واجذب گونه ها از روی فیبر به مدت ۲ دقیقه (زمان واجذب) صورت گیرد. سپس جداسازی در ستون GC انجام شد.

۷- نمونه های آب

نمونه های آب از رودخانه صوفی مراغه و قوبی بناب برداشت شده است. و تا قبل از آنالیز در دمای ۴ درجه سانتی نگهداری شده اند.

برای بررسی توانایی فیبر LDH/DABCO/PW برای استخراج ترکیبات خطرناک از نمونه های آب، مخلوطی از آفت کش ها از قبیل پرمترین، فسالون، فنوتروین، فین پروپاترین، تیپوکونازول، پروپیکونازول، اتیون، دینیکونازول، سایپروکونازول، پرونوفوس، پنکنازول، کلورپیرفوس، ملاتین، فنیتروتیون و دیازینون از شرایط بهینه سازی استفاده شد. استخراج این آنالیت های انتخاب شده از محلول های متانولی اسپایک شده با استفاده از روش فضای فوقانی میکرواستخراج (HS-SPME) انجام شد. اثرات پارامترهای مختلف مانند دمای استخراج، سرعت همزدن، pH، قدرت یونی و زمان استخراج بر میزان آفت کش ها استخراج شده از نمونه های آب با استفاده از فیبر SPME مورد بررسی قرار گرفت. قبل از بهینه سازی پارامترهای استخراج، واجذب کامل نمونه های جمع اوری شده در قسمت تزریقی GC و جداسازی مناسب آنها بر روی ستون بهینه سازی شده بود. درجه حرارت ۲۷۵ درجه سانتی گراد

۲-۲- زمان استخراج

در میکرو استخراج با فاز جامد ، زمان استخراج یک فاکتور مهم می باشد به طوری که توزیع آنالیت را بین محلول و فیبر تحت تاثیر قرار می دهد. در این مطالعه، برای بررسی اثر زمان بر مقدار آنالیت استخراج شده، فرایند استخراج در بازه زمانی ۲۰-۴۰ دقیقه بررسی شد، نتایج حاصل نشان می دهد بعد از ۳۰ دقیقه، مقدار آنالیت استخراج شده کاهش می یابد، بنابراین زمان ۳۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب شد.

۲-۳- سرعت همزدن

در روش HS-SPME، همزن نمونه زمان لازم برای رسیدن به تعادل بین آنالیت ها و فیبر را با افزایش سرعت انتقال جرم به فضای فوقانی فاز، به خصوص برای ترکیبات فرار با جرم مولکولی بالا کاهش می دهد. بازه استخراج ترکیبات مورد مطالعه در سرعت های مختلف مطالعه شد. نتایج نشان داد که در سرعت های بیش از ۷۵۰ دور در دقیقه بهره وری استخراج به یک نقطه اوج می رسد و ثابت باقی می ماند.

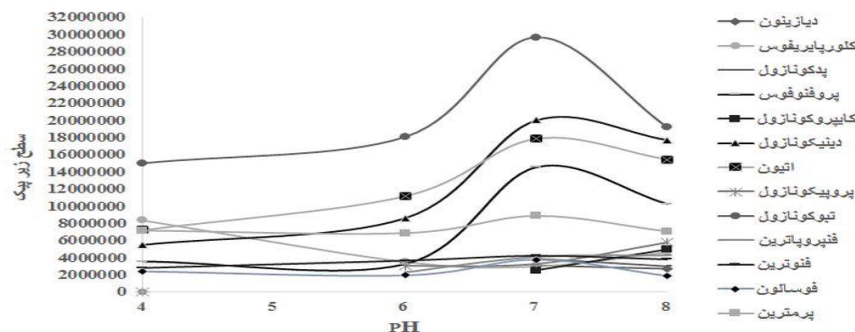
۲-۴- تاثیر قدرت یونی محلول

افزودن نمک طبق تئوری دبای، قدرت یونی فاز دهنده را افزایش داده و تمایل به فاز آلی را کاهش می دهد که این امر باعث بهبود کارایی استخراج آنالیت آلی در بسیاری از روش های معمول استخراج می شود. بنابراین تأثیر غلظت NaCl بر کارایی استخراج ، با تهیه محلول های آفت کش ها در محدوده ۰ تا ۲۵ درصد (w / v) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که

کارایی استخراج با افزایش غلظت NaCl افزایش می یابد و در حضور ۰.۱٪-۲۰٪ NaCl به حداکثر رسیده و پس از آن کاهش می یابد. نتایج به دست آمده برای یک نمونه آبی حاوی ۲۰٪ NaCl می باشد. بنابراین ، تمام استخراج با ۲۰ درصد NaCl اضافه شده مورد بررسی قرار گرفتند.

۲-۵- اثر pH بر میزان استخراج

اثر pH به طور مجزا و از مقادیر اسیدی تا مقادیر بازی (۳-۷) روی میزان استخراج بررسی شد. نمودار ۴ اثر تغییرات pH بر میزان استخراج را نشان می دهد. همانطور که از این نمودار بر می آید، pH برابر ۷ نقطه بهینه استخراج می باشد (شکل ۴). بررسی ها نشان می دهد که هم در pH های اسیدی و هم در pH های بازی میزان استخراج کاهش می یابد. در pH های بالا ترکیبات آنالیت به دلیل خاصیت اسیدی ضعیفی که دارند، به صورت ترکیبات یونی در می آیند. بنابراین تعادل فاز محلول فاز بخار به سمت محلول جابه جا می شود و مقدار این ترکیبات در فضای فوقانی کاهش می یابد که منجر به کاهش میزان استخراج می گردد. در pH های اسیدی، به نظر می رسد به دلیل افزایش امکان تشکیل پیوند هیدروژنی بین حلال و آنالیت مقدار ترکیبات در فضای فوقانی کاهش می یابد و در نتیجه میزان استخراج کاهش می یابد.

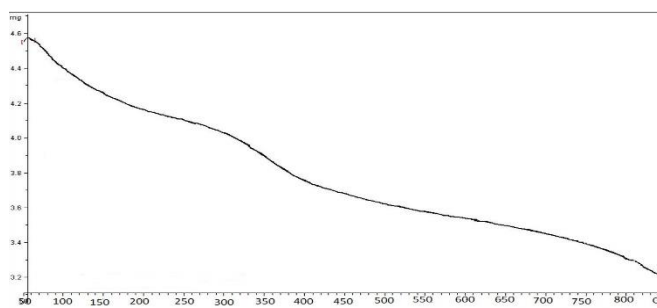


شکل ۲- اثر تغییرات pH بر استخراج

Figure 2. Impact of extraction pH changes on SPME

۲-۶- بررسی نمودار TGA

مربوط به حذف هیدروکسید های موجود در LDH و مولکول-های DABCO میباشد. و مرحله سوم مربوط به فروشی کامل LDH/DABCO-LI/PW می باشد. و نشان می دهد که از پایداری بالایی برخوردار بوده و این مرحله در محدوده دمایی ۷۵۰-۵۰۰ روی داده است و درصد وزنی ۸/۵٪ را دارا می باشد. در کل ۳۰٪ از وزن کلی نانوکامپوزیت متلاشی شده است. و این بررسی ثابت می کند که مناسب ترین دما برای کاربرد LDH/DABCO-LI/PW محدوده دمایی ۵۵۰-۲۲۰ درجه سانتی گراد می باشد.



شکل ۳- نمودار TGA :LDH/DABCO-LI/PW

Figure 3. TGA curve of LDH/DABCO-IL/PW organic-inorganic hybrid nanostructure.

۲-۷- بررسی طیف های مربوط به FT-IR

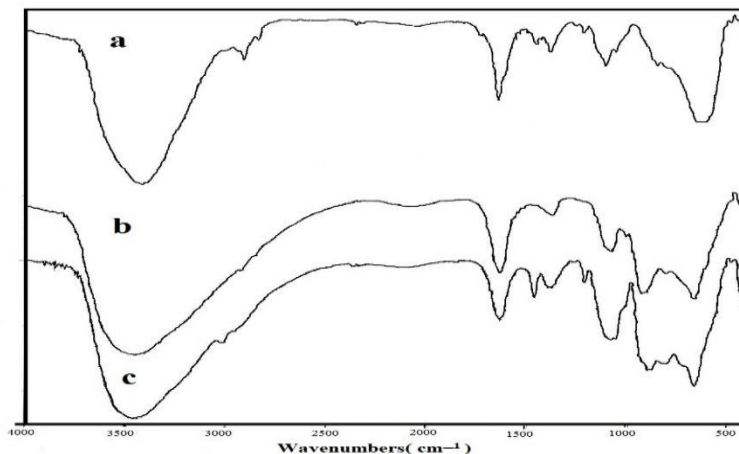
آلی و غیر آلی نشان می دهد که سطح LDH با موفقیت با اصلاح double-charged DABCO-silica hybrid گردیده است. LDH/DABCO-LI با نانو ساختارهای هیبریدی آلی و غیر آلی و DABCO-LI یک پیک ۱۴۶۶ cm^{-1} که مربوط به گروه آمیننی هست را نشان می دهد. و پیک 1635 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات گروه های هیدروکسی باقی مانده در LDH/DABCO-LI با نانو ساختارهای هیبریدی آلی و غیر آلی می باشد. نوارهای جذبی کشش O-H در سطح 3454 cm^{-1} و ارتعاش شبکه های گروه های Mg-O یا Al-O در ناحیه فرکانس پایین زیر 800 cm^{-1} مشاهده می شود. و طیف های FT-IR b و c مربوط به سنتز های LDH-PW، LDH/DABCO-LI/PW می باشند. در مورد PW که پیک های جذبی قوی در $1078, 980, 1911 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب

منحنی TGA نانوکامپوزیت LDH/DABCO-LI/PW در شکل ۵ نشان داده شده است. مشاهده می شود که کاهش وزن چهار مرحله ای می باشد. مرحله اول مربوط به آب هایی است که روی سطح نانوکامپوزیت جذب شده است که در محدوده دمایی ۷۰-۵۰ که برابر با ۱mg می باشد اتفاق افتاده است. مرحله دوم در در محدوده دمای ۲۵۰-۷۰ درجه سانتی گراد اتفاق افتاده است که مربوط به کاهش وزن آب موجود در نانوکامپوزیت می باشد. که برابر با درصد وزنی ۹/۴۵٪ می باشد. مرحله دوم که کاهش وزنی برابر با ۱۲٪ دارد و در محدوده دمایی ۲۵۰-۵۰۰ درجه سانتی گراد اتفاق افتاده است که

طیف سنجی از نمونه های سنتز شده انجام شد و در شکل ۶ (a,b,c) نشان داده شده است. طیف FT-IR (a) از LDH/DABCO-LI با نانو ساختارهای هیبریدی آلی و غیر آلی در پیک های $400-2000 \text{ cm}^{-1}$ را نشان می دهد. در تجزیه و تحلیل FT-IR پیک های $512-1578 \text{ cm}^{-1}$ تقریباً مشخصه اصلی LDH/DABCO-LI با نانو ساختارهای هیبریدی آلی و غیر آلی را نشان می دهد. که به دلیل حضور ارتعاشات پیوندی قوی M-O می باشد. در طیف LDH/DABCO-LI با نانو ساختارهای هیبریدی آلی و غیر آلی وجود پیک های $802, 476$ و $990-1200 \text{ cm}^{-1}$ به احتمال زیاد به دلیل ارتعاشات متقارن و نامتقارن گروه های Si-O می باشد. پیک قوی C-H $1200-1500 \text{ cm}^{-1}$ در طیف LDH/DABCO-LI با نانو ساختارهای هیبریدی

پیک های مخصوص جذب برای W-O-P-O به فرکانس های پایین در $899, 967, 101, 72 \text{ cm}^{-1}$ و LDH-PW و LDH/DABCO-LI/PW تغییر می کند که نشان دهنده تاثیر الکترواستاتیک بین لایه های LDH, PW می باشد. از نتایج FTIR می توان نتیجه گرفت که آنیون $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ بصورت موفقیت آمیز بین لایه های داخلی LDH قرار گرفته است. (۱۱)

مربوط به ارتعاشات W-O و P-O می شوند. (۹و۸) برای طیف FTIR مربوط به LDH-PW و LDH/DABCO-LI/PW ارتعاشات کششی گروه O-H که در محدوده پیک 3445 cm^{-1} که کمتر از موقعیت آن در LDH-PW و LDH/DABCO-LI/PW می باشد. (۱۰) پایین بودن فرکانس به علت تشکیل پیوند هیدروژنی بین آب موجود بین لایه ای و گروه هیدروکسیل از لایه های میزبان است. برعکس



شکل ۴- طیف های FT-IR (a) LDH/DABCO-LI (b) LDH/PW (c) LDH/DABCO/PW

Figure 4. FT-IR spectra of (a) LDH/DABCO-LI, (b) LDH/PW, (c) and LDH/DABCO-LI/PW

بحث و نتیجه گیری

۱- معتبرسازی روش میکرواستخراج فاز جامد فضای

فوقانی بر اساس فیبر LDH/DABCO/PW

پس از بهینه سازی شرایط استخراج، ویژگی های کمی روش پیشنهادی از قبیل ضریب همبستگی، حد تشخیص و محدوده خطی منحنی کالیبراسیون، درصد انحراف استاندارد تکرارپذیری و تکثیرپذیری مورد ارزیابی قرار گرفتند. که در جدول (۱) بصورت خلاصه، داده های تجزیه ای بدست آمده برای آنالیت ها (سموم کشاورزی) با استفاده از فیبر LDH/DABCO/PW نشان داده شده است.

۲- آنالیز نمونه های آب رودخانه

در این کار پژوهشی، آنالیز بر روی نمونه آب های رودخانه صوفی چای شهرستان مراغه و قویی چای شهرستان بناب انجام گرفت. نتایج حاصل از آنالیز اولیه نشان داد که نمونه ها عاری از

آنالیت های مورد نظر می باشند و هیچ پیکی که حاکی از وجود این ترکیبات باشد در کروماتوگرام مربوطه ظاهر نشد. در نتیجه برای بررسی اثر ماتریکس، هر دو نمونه با غلظت 1 ngL^{-1} آلوده شد تا نتایج آن بدست آید. نتایج بدست آمده به صورت خلاصه در جدول (۲) ارائه شده است. کروماتوگرام ثبت شده برای نمونه آب رودخانه صوفی چای شهرستان مراغه، قبل (الف) و بعد از (ب) آلوده شدن با سموم کشاورزی در شکل (۷) نشان داده شده است.

نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی فیبر LDH/DABCO/PW سنتز شد و با روش میکرو استخراج فاز جامد فضای فوقانی برای جذب و شناسایی سموم کشاورزی در نمونه آبی بکار برده شد. نتایج

مورد استفاده قرار گیرد. حساسیت بالا، عدم استفاده از حلال،
گزینه پذیرای بالا و حد تشخیص های پایین از مزیت های
منحصر به فرد روش پیشنهادی ذکر شده می باشد.

بدست آمده نشان داد که این روش پیشنهادی، دارای یک
محدوده خطی خوب، تکرار پذیر و حساسیت بالا است. این
روش پیشنهادی می تواند برای استخراج سایر آفت کش ها نیز

جدول ۱- داده های تجزیه ای بدست آمده برای آنالیت ها (سموم کشاورزی)

Table 1. Analytical data obtained for analytes (agricultural pesticides)

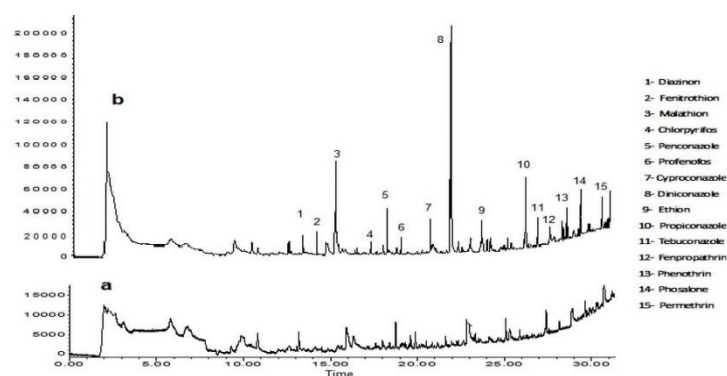
ردیف	ترکیب	محدوده خطی ^۱ (ngL ⁻¹)	ضریب همبستگی ^۲	حد تشخیص ^۳ (ngL ⁻¹)	انحراف استاندارد نسبی ^۴ RSD%	
					تکرارپذیری ^۵ (۱۰۰ng L ⁻¹)	تکثیرپذیری ^۶ (۱۰۰ng L ⁻¹)
۱	دیازینون	۱۰ ^{-۹} - ۱۰	۰/۹۹	۰/۰۰۲	۴/۹۷	۱۰/۲۲
۲	فنیتروتیون	۱۰ ^{-۹} - ۱۰	۰/۹۹۵	۰/۰۰۳	۸/۴۴	۸/۳۴
۳	مالاتیون	۱۰ ^{-۹} - ۱۰	۰/۹۸۶	۰/۰۰۴	۳/۷۷	۶/۶۶
۴	کلرپیریفوس	۱۰ ^{-۹} - ۱۰	۰/۹۹	۰/۰۰۳	۸/۰۹	۷/۲۳
۵	پنکونازول	۱۰ ^{-۹} - ۱۰	۰/۹۶۵	۰/۰۳۳	۷/۸۸	۹/۱۲
۶	پروفنوفوس	۱۰ ^{-۹} - ۱۰	۰/۹۶۵	۰/۰۰۳	۹/۶۵	۹/۳۶
۷	سایپروکونازول	۱۰ ^{-۹} - ۱۰	۰/۹۹۵	۰/۰۲۵	۳/۵۸	۷/۱۴
۸	دی نیکونازول	۱۰ ^{-۹} - ۱۰	۰/۹۸۹	۰/۰۲۳	۹/۹۴	۴/۲۸
۹	اتیون	۱۰ ^{-۹} - ۱۰	۰/۹۹۹	۰/۰۲۷	۵/۱۶	۸/۳۳
۱۰	پروپیکونازول	۱۰ ^{-۹} - ۱۰	۰/۹۹	۰/۰۳۲	۱۱/۲۴	۱۰/۲۵
۱۱	تبوکونازول	۱۰ ^{-۹} - ۱۰	۰/۹۹۱	۰/۰۲۸	۶/۵۱	۸/۳۳
۱۲	فن پروپاترین	۱۰ ^{-۹} - ۱۰	۰/۹۹۴	۰/۰۰۲	۴/۶۱	۹/۲۲
۱۳	فنوترین	۱۰ ^{-۹} - ۱۰	۰/۹۹۹	۰/۰۰۳	۷/۳۸	۹/۱۲
۱۴	فوزالون	۱۰ ^{-۹} - ۱۰	۰/۹۹۵	۰/۰۰۴	۳/۱۱	۸/۲۳
۱۵	پرمترن	۱۰ ^{-۹} - ۱۰	۰/۹۹۵	۰/۰۰۴	۳/۳۵	۴/۳۳

- 1- Dynamic Linear Range
- 2- Regression coefficient
- 3- Limit of Detection
- 4- Relative Standard Deviation
- 5- Reapetability
- 6- Reproducibility

جدول ۲- نتایج برای تجزیه و تحلیل از نمونه آبهای اسپایک شده با استفاده از روش ارائه شده تحت شرایط بهینه شده

Table 2. Results for the analysis of spike water samples using the proposed method under optimized conditions

قوبی چای	صوفی چای	نمونه آبرودخانه	
۱۰	۱۰	اسپایک شده (ngL^{-1})	
۱۰/۵ (.۳)	۱۰/۳ (.۳)	دیازینون	نتایج (ngL^{-1})
۱۰/۴ (۰/۳)	۱۰/۵ (.۳)	فنیتروتیون	
۱۰/۲ (.۱)	۱۰/۶ (.۴)	مالاتیون	
۱۰/۲ (.۳)	۱۰/۳ (.۵)	کلرپیریفوس	
۱۰/۶ (.۳)	۱۰/۴ (.۳)	پنکونازول	
۱۰/۲ (۰/۴)	۱۰/۲ (۰/۴)	پروفنوفوس	
۱۰/۱ (۰/۳)	۱۰/۵ (۰/۲)	سایپروکونازول	
۱۰/۱ (۰/۲)	۱۰/۴ (۰/۴)	دی نیکونازول	
۱۰/۴ (۰/۳)	۱۰/۱ (۰/۳)	اتیون	
۱۰/۶ (۰/۳)	۱۰/۱ (۰/۵)	پروپیکونازول	
۱۰/۳ (۰/۳)	۱۰/۳ (۰/۳)	تیبوکونازول	
۱۰/۴ (۰/۵)	۱۰/۶ (۰/۳)	فن پروپاترین	
۱۰/۳ (۰/۴)	۱۰/۲ (۰/۵)	فنوترین	
۱۰/۳ (۰/۵)	۱۰/۷ (۰/۵)	فوزالون	
۱۰/۵ (۰/۴)	۱۰/۳ (۰/۱)	پرمترن	



شکل ۵- کروماتوگرام ثبت شده برای نمونه آب رودخانه صوفی چای مراغه قبل (a) و بعد از آلوده شدن (b)

Figure 5. Chromatogram recorded for water sample of Sufi Maragheh river no spike (a) and after spike(b)

preparation, characterization and electrochemical properties study. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 112, pp.273-283

6. Abolghasemi. M. M., Yousefi. V., Piryaeei. M., 2015. Double-charged ionic liquid-functionalized layered double hydroxide layered nanomaterial as a new fiber coating for solid-phase microextraction of phenols. *Microchimica Acta*, Vol. 182, Issue. 13-14, pp. 2155-2164
7. Yang. C., Dongpeng. Y., Yu-Fei. S., 2014. Tris (hydroxymethyl) aminomethane modified layered double hydroxides greatly facilitate polyoxometalate intercalation. *Dalton Transactions*, Vol.43, pp.14570-14576
8. Wang. X., Bai. Z., Zhao. D., Chai. Y., Guo M., Zhang. J., 2013. New synthetic route to Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide using magnesite. *Materials Research Bulletin*, Vol. 48, pp. 1228-1232
9. Tao. Q., He H. L. T., Frost. R.L., Zhang. D., He. Z., 2014. Tailoring surface properties and structure of layered double hydroxides using silanes with different number of functional groups. *J Solid State Chem*, Vol. 213, pp.176-181
10. Klopogge. J. T., Frost. R. L., 1999. Fourier transform infrared and Raman spectroscopic study of the local

Reference

1. Mehrdiba. T., Piryaeei. M., Kanaani, L., 2016. Solid Phase Microextraction for Measuring Agricultural Pesticides in Natural. *Asian Pac J Cancer Biol*, Vol.3, pp. 69-75
2. Zheng. X., He. L., Duana. Y., Jianga. X., Xiang. G., Zhao. W., Zhang. S., 2014. Poly(ionic liquid) immobilized magnetic nanoparticles as new adsorbent for extraction and of organophosphorus pesticides from tea drinks. *Journal of Chromatography*, pp. 7
3. Rodriguez. M. T., R. Bautista, P., Pino. V., Afonso. A. M., 2013. Ionic liquids in dispersive liquid-liquid microextraction. *ScienceDirect. Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 51, pp. 87-106
4. Zhang. P., Qian. G., Xu. Z. P., Shi. H., Ruan. X., Yang. J., 2012. Effective adsorption of sodium dodecylsulfate (SDS) by hydrocalumite (CaAl-LDH-Cl) induced by self-dissolution and reprecipitation. *mechanism Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 367, pp.264-271
5. Arenas. L., Gay. D., Moro. C., Dias. S., Azambuja. D., Costa. T., Benvenuti. E., Gushikem. Y., 2008. Brilliant yellow dye immobilized on silica and silica/titania based hybrid xerogels containing bridged positively charged 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octane:

layered double hydroxides. Oximation of aromatic aldehydes with large enhancement of selectivity. *Green Chem* , Vol. 13, pp. 384-389.

structure of Mg-, Ni-, and Co-hydroxalates. *J. Solid State Chem*, Vol.146, pp.506-515

11. Zhao. S., Xu. J., Wei. M., et al., 2011. Synergistic catalysis by polyoxometalate-intercalated