

## سنتر نانوذرات پلیمری هوشمند برای استخراج سموم فنوکسی اسید از نمونه‌های آب رودخانه

- هادی تابانی<sup>(۱)</sup>، کمال خدایی<sup>(۲)</sup>، یاسمین بیده<sup>(۳)</sup>، فرزانه درآبادی زارع<sup>(۴)</sup>، سعید میرزایی<sup>(۵)</sup> و علیرضا فخاری زواره<sup>(۶)</sup>
۱. دکتری شیمی تجزیه، پژوهشکده علوم پایه کاربردی، جهاددانشگاهی
  ۲. استادیار پژوهش گروه زمین‌شناسی محیطی، پژوهشکده علوم پایه کاربردی، جهاددانشگاهی
  ۳. دانشجوی دکتری شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه شهید بهشتی
  ۴. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه شریف
  ۵. دانشیار گروه توسعه میادین، پژوهشکده علوم پایه کاربردی، جهاددانشگاهی
  ۶. استاد گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه شهید بهشتی

تاریخ دریافت: ۹۴/۲/۱۵

تاریخ پذیرش: ۹۴/۵/۲۴

### چکیده

علف‌کش‌های فنوکسی‌اسید ترکیبات قطبی می‌باشند و حلالیت نسبتاً زیادی در آب دارند که با بارندگی از سطح خاک و گیاهان شسته و وارد آب‌های زیرزمینی و رودخانه‌ها می‌شوند. سازمان بهداشت جهانی حداکثر مقدار مجاز این علف‌کش‌ها را در آب ۷۰ میکروگرم بر لیتر اعلام کرده است. بنابراین اندازه‌گیری این علف‌کش‌ها در آب‌های زیرزمینی و رودخانه‌ها که مهمترین منبع برای آب‌های آشامیدنی هستند، از اهمیت زیادی برخوردار است. بنابراین توسعه یک روش پیش‌تغلیظ کارآمد در این زمینه ضروری به نظر می‌رسد. لذا در این پروژه، از مایکروژل مغناطیسی برای پیش‌تغلیظ علف‌کش‌های فنوکسی‌اسید در نمونه‌های محیطی استفاده شد. این مایکروژل در محیط‌های بازی بسته شده و آنالیت را به دام انداخته و جذب می‌کند و در محیط‌های اسیدی باز شده و آن را آزاد می‌کند. برای اندازه‌گیری سموم استخراج شده، از تکنیک الکتروفورز موئین استفاده شد. در این مطالعه، پارامترهایی مانند نوع حلال، مقدار جاذب، زمان استخراج و سایر پارامترهای مورد نیاز بهینه شدند. در نهایت روش بهینه شده، مورد ارزیابی قرار گرفت و برای اندازه‌گیری سموم مورد نظر در آب‌های زیرزمینی و رودخانه‌ها به کار گرفته شد.

واژه‌های کلیدی: آب رودخانه، پلیمر هوشمند، سموم فنوکسی‌اسید و نانوذرات مغناطیسی

### مقدمه

آماده‌سازی نمونه قبل از آنالیز اکثر نمونه‌ها مورد نیاز است. برای نمونه‌های دارای بافت پیچیده، آماده‌سازی نمونه معمولاً همراه با تصفیه یا پاکسازی آن لازم است. همچنین این مرحله می‌تواند غلظت گونه یا گونه‌های مورد نظر را طی

اکثر تکنیک‌های تجزیه‌ای توانایی اندازه‌گیری مستقیم گونه‌ها در بافت‌های پیچیده را ندارند، لذا حداقل یک مرحله

\*نویسنده مرتبط: hadi\_tabani@yahoo.com

را ۷۰ نانوگرم بر میلی لیتر گزارش نموده است. بنابراین، مقادیر زیاد این ترکیبات در منابع آبی برای موجودات زنده خطرناک می باشد. در سال های اخیر، تعداد زیادی روش های ریزاستخراج برای پیش تغلیظ این سموم معرفی شده است که از آن جمله می توان روش های استخراج مایع-مایع (Catalina et al., 2000) (LLE)، استخراج با فاز جامد (Vink and Vander Pol, 1996; Biesaga et al., 2005; Lagana et al., 2002) (SPE) و میکرواستخراج با فاز جامد (Quintana et al., 2007; Rodriguez et al., 2005) (SPME) را نام برد. از مهمترین معایب استخراج مایع-مایع و استخراج فاز جامد آن است که مصرف حلال هایی با درجه خلوص بالا در آن زیاد است که گران و سمی می باشند. با وجود اینکه این تکنیک ها، تکرارپذیری خوبی داشته و ظرفیت نمونه بالایی دارد، روش هایی وقت گیر می باشند. با توجه به اینکه روش میکرواستخراج با فاز جامد یک تکنیک استخراجی بدون مصرف حلال است، ولی فایده های مورد استفاده در این روش، گران بوده و زمان عمر محدودی دارند. بررسی مقالات نشان داد گزارشی در رابطه با کاربرد تکنیک بر پایه مایکروژل های هوشمند برای استخراج سه آفت کش مذکور وجود ندارد، لذا در این کار، کاربرد این جاذب هوشمند به عنوان یک تکنیک آماده سازی نمونه و سپس آنالیز آنها به وسیله دستگاه الکتروفورز موین مورد بررسی قرار گرفت. فاکتور پیش تغلیظ بالا و پاکسازی نمونه با این جاذب، امکان آنالیز غلظت های پایین آنالیت را فراهم کرد.

## مواد و روش ها

### مواد شیمیایی مصرفی

تمام مواد شیمیایی استفاده شده در آنالیز با خلوص تجزیه ای بودند. برای جلوگیری از بسته شدن لوله موین تمام نمونه ها و بافرها با استفاده از فیلتر ۰/۴۵ میکرون استات سلولز، فیلتر شدند. اسید کلریدریک، سدیم هیدروکسید، اسید فسفریک و نمک های  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  با خلوص تجزیه ای از شرکت مرک تهیه شدند. آب با درجه خلوص HPLC توسط سیستم میلی کیو در داخل آزمایشگاه تهیه شد و برای تهیه تمام محلول ها و بافرها مورد استفاده قرار گرفت. حلال های آلی ۱- هپتانول، ۱- نونانول،

استخراج افزایش دهد. روش هایی مانند استخراج مایع-مایع یا استخراج با فاز جامد از جمله راه کارهای مؤثری هستند که برای این منظور معرفی شده اند و هنوز هم در بسیاری از آزمایشگاه های آنالیز مورد استفاده قرار می گیرند. زمانبر بودن، نیاز به حجم بالای نمونه، استفاده از حلال های آلی و همچنین مشکل خودکار کردن از جمله معایب این روش ها است. لذا امروزه، معرفی روش های جدیدتر به منظور حل این معایب، اهمیت فراوانی پیدا کرده است. بدین لحاظ تلاش های مستمر محققان بیش تر در زمینه توسعه روش های استخراجی است که ضمن برخورداری از حساسیت بالا، مستقل از حلال بوده یا با حجم کمی از حلال انجام گیرند. از اینرو در سال های اخیر روش های ریزاستخراج بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. به طور کلی روش های ریزاستخراج به روش هایی اطلاق می گردد که در آن ها حجم فاز استخراجی بسیار کوچک تر از حجم نمونه است و بنابراین به دلیل ظرفیت پایین فاز استخراجی، استخراج به طور کامل صورت نمی گیرد و فقط کسر کوچکی از آنالیت، به داخل فاز استخراج کننده منتقل می شود و در مواردی پس از استخراج، غلظت گونه در محلول نمونه با غلظت اولیه اش برابری می نماید. با توجه به این که تجهیزات اندازه گیری دارای محدودیت غلظتی برای تشخیص و تعیین مقدار می باشند، لذا یکی از روش های مرسوم برای برطرف کردن این محدودیت، تغلیظ گونه مورد نظر می باشد. به همین دلیل روش های بسیار زیادی برای این امر پیشنهاد شده و تعدادی از آن ها امروزه به صورت تجاری درآمده است.

تاکنون گزارشی مبنی بر استخراج سموم فنوکسی اسید از محیط های آبی با استفاده از مایکروژل های هوشمند منتشر نشده است. لذا در این مطالعه، مایکروژل های هوشمند برای اولین بار جهت استخراج آفت کش های اسیدی فنوکسی (MCPA و 2,4-DP MCPP) از نمونه های زیست محیطی به کار برده شد. ترکیبات مذکور جزء ۱۰ آفت کش پرکاربرد در اروپا می باشند که به طور گسترده ای جهت محافظت از گیاهان در برابر آفت ها استفاده می شوند. این ترکیبات به دلیل دارا بودن گروه کربوکسیلات با یون های فلزی واکنش می دهند و کمپلکس هایی با حلالیت بالا در آب تشکیل می دهند. سازمان بهداشت جهانی (WHO) حداکثر مقدار مجاز برای آفت کش های کلروفنوکسی اسید در آب نوشیدنی

طول موثر ۵۰ سانتی‌متر (طول کلی ۶۰ سانتی‌متر) انجام شد. این دستگاه برای تنظیم دما از خنک کننده آبی استفاده می‌نماید. به منظور آماده‌سازی، ستون موئین قبل از استفاده به ترتیب به مدت ۵ دقیقه با اسید کلریدریک ۰/۵ مولار، ۵ دقیقه با آب، ۵ دقیقه با سود ۰/۵ مولار و در نهایت ۵ دقیقه با آب شستشو داده شد. قبل از شروع آنالیز، ستون موئین با استفاده از الکترولیت زمینه مورد نظر شستشو داده شد تا برای انجام آنالیزها آماده گردد. بین آنالیزهای متوالی، ستون موئین به مدت ۲ دقیقه با سود ۰/۵ مولار، ۲ دقیقه با آب و در نهایت ۲ دقیقه با الکترولیت زمینه شستشو داده شد. برای ارزیابی داده‌ها از نرم افزار Chrom & spect استفاده شد. تزریق نمونه‌ها به مدت ۵ ثانیه و با اعمال فشار ۶۰ میلی‌بار صورت گرفت. بافر فسفات ۱۰۰ میلی‌مولار حاوی ۱ میلی‌مولار آلفا سیکلودکسترین با  $\text{pH} = 9$  در این کار مورد استفاده قرار گرفت.

### نتایج و بحث

**سنتر نانوذرات هوشمند پلیمری  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-P4VP}$**   
در ابتدا نانوذرات مگنتیت ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) سنتز شدند. برای تهیه نانوذرات مگنتیت از روش هم‌رسوبی که روشی آسان نسبت به چند روش دیگر است، استفاده گردید. آمونیاک برای کاهش نمک‌های آهن (II) و (III) به هسته مگنتیت استفاده شد (Nabid et al., 2014). در شکل ۱ طیف FT-IR مربوط به نانوذرات مگنتیت خالص، دو پیک قوی نشان می‌دهد؛ پیک  $590\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات Fe-O هسته مغناطیس و پیک پهن ناحیه  $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  منسوب به

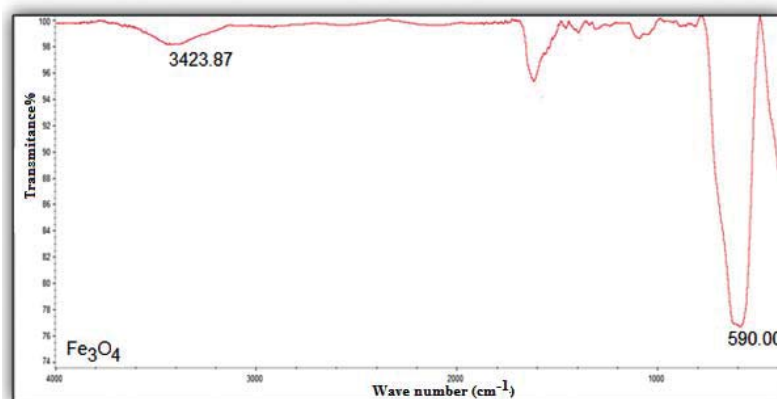
۱- اکتانول از شرکت فلوکا با خلوص تجزیه‌ای تهیه شدند. 2,4-DP، MCPA و MCPP از شرکت آووکزبرگ خریداری شدند. به منظور ارزیابی کاربرد روش در آنالیز نمونه‌های حقیقی، نمونه‌های زیست‌محیطی از دو رودخانه جاجرود و سفیدرود واقع در اطراف تهران و یک نمونه از دریای خزر تهیه جمع‌آوری گردید.

### تهیه محلول‌های استاندارد، محلول‌های نمونه محیطی

در ابتدا محلول مادر با غلظت ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر از هر آفت‌کش فنوکسی‌اسید به‌طور جداگانه تهیه گردید. برای این کار، مقدار ۱۰۰ میلی‌گرم از هر آفت‌کش درون ۱۰۰ میلی‌لیتر متانول حل گردید و به حجم رسانده شد، سپس محلول حاصل در دمای ۴ درجه سانتیگراد و دور از تابش نور نگهداری شد. محلول‌های نمونه، روزانه به‌وسیله‌ی رقیق کردن محلول استاندارد مادر با آب با درجه خلوص HPLC تهیه شدند. به منظور تهیه‌کردن نمونه‌های حقیقی، به نمونه‌های زیست‌محیطی آفت‌کش‌های فنوکسی‌اسید اضافه شد و  $\text{pH}$  آن با NaOH ۱ مولار تنظیم شد.

### دستگاه الکتروفورز موئین

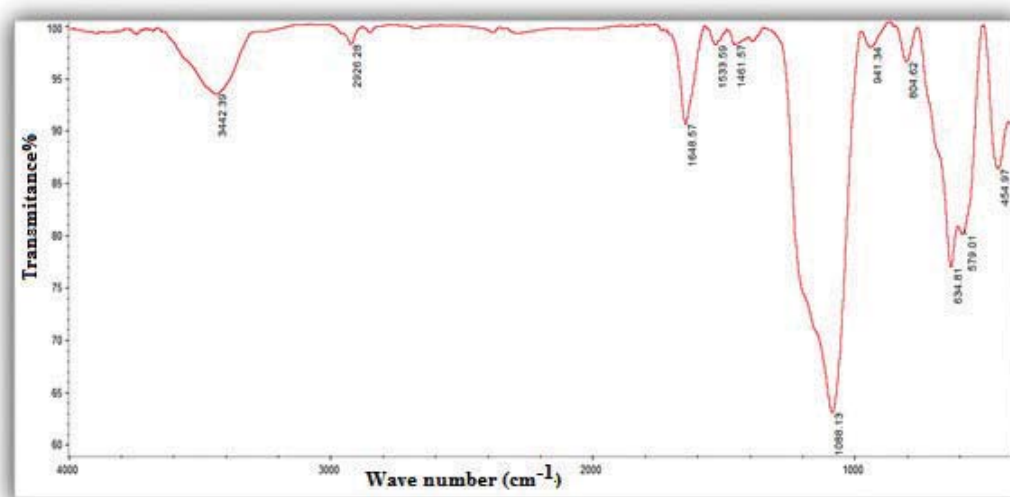
آنالیز نمونه‌ها با استفاده از دستگاه الکتروفورز موئین مدل Capel 105 ساخت شرکت روسی لومکس انجام شد. این دستگاه مجهز به آشکارساز UV بود که در طول موج ۲۱۴ نانومتر به‌کار گرفته شد. آزمایشات الکتروفورتیک با یک ستون موئین بدون پوشش با قطر داخلی ۵۰ میکرومتر و



شکل ۱. طیف FT-IR مربوط به  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

ارتعاشات گروه OH- روی سطح نانوذرات می‌باشد. در این پروژه، از روش سل-ژل، برای پوشاندن نانوذرات با سیلیکا استفاده شد. برطبق این روش پیش از به‌کارگیری تترااتوکسی سیلان، نانوذرات با پلی‌وینیل‌پیرولیدون پوشیده شدند. پس از سنتز نانوذرات مگنتیت و اقدامات لازم برای پایداری آن، به‌منظور اتصال آغازگر روی نانوذرات مگنتیت نیاز داریم تا سطح برای واکنش با آغازگر و تثبیت آن روی نانوذرات مگنتیت فعالتر شود، به این منظور از ۳-آمینوپروپیل‌تری‌اتوکسی سیلان استفاده شد. در طیف IR این مرحله (شکل ۲)، پیک‌های

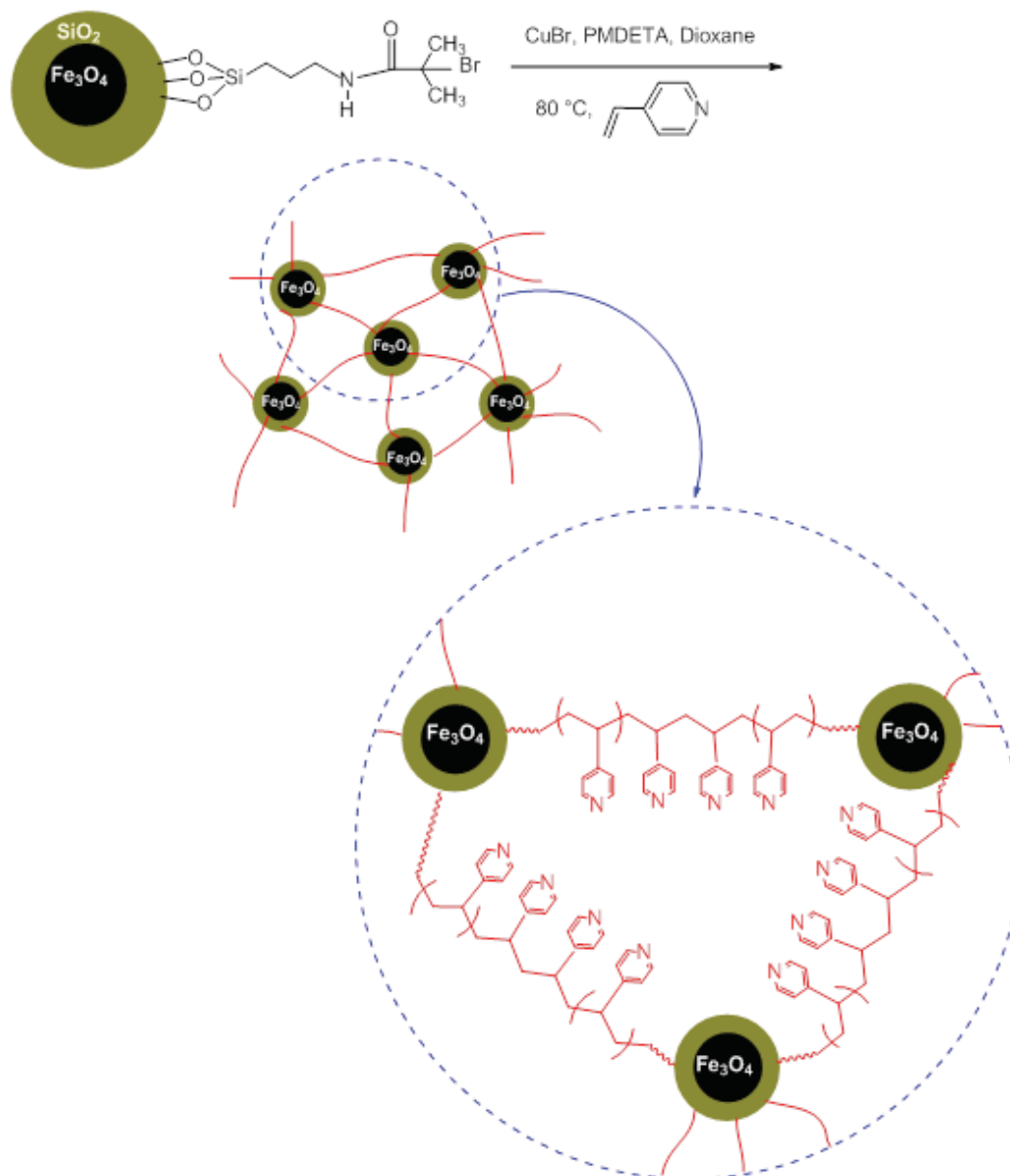
$1533\text{ cm}^{-1}$  به N-H خمشی امید نوع دوم،  $1461\text{ cm}^{-1}$  به C-N خمشی،  $1088\text{ cm}^{-1}$  به Si-O کششی و  $1068\text{ cm}^{-1}$  به C-Br کششی نسبت داده شده‌اند. پیک‌های  $1648\text{ cm}^{-1}$  و  $1461\text{ cm}^{-1}$  در طیف IR مربوط به ارتعاش  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PVP-SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Br}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوند کربونیل آمیدی و گروه‌های متیل در موقعیت  $\alpha$  برم است. پیک مربوط به کربونیل اسیدبرمید (حدود  $1735\text{ cm}^{-1}$ ) نیز مشاهده نشده است. این نتایج بیانگر این است که آغازگر ATRP روی سطح نانوذرات مگنتیت اتصال یافته است (Nabid et al., 2014).



شکل ۲. طیف FT-IR مربوط به  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PVP-SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Br}$

پلیمریزاسیون ATRP شروع شده از سطح، با مونومرهای ۴-وینیل‌پیریدین روی بستر سنتزی صورت گرفت (شکل ۳). پلیمر مورد استفاده در این سیستم سنتزی پلی-۴-وینیل‌پیریدین است که به‌عنوان پلیمری حساس به pH می‌باشد. در واقع با تغییر pH سیستم می‌توان کارکرد سیستم کنترل نمود. همچنین پلیمر

۴-وینیل‌پیریدین حاوی اتم‌های نیتروژن است که به‌عنوان گیرنده فلز عمل می‌کند. در این شبکه پلیمری سنتز شده، نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به‌عنوان عامل اتصال دهنده عرضی توسط واکنش‌های اختتامی بین ذرات رادیکال‌های آزاد روی نانوذرات مگنتیت عمل کرد که منجر به تشکیل میکروژل‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-PVP}$  گردید.



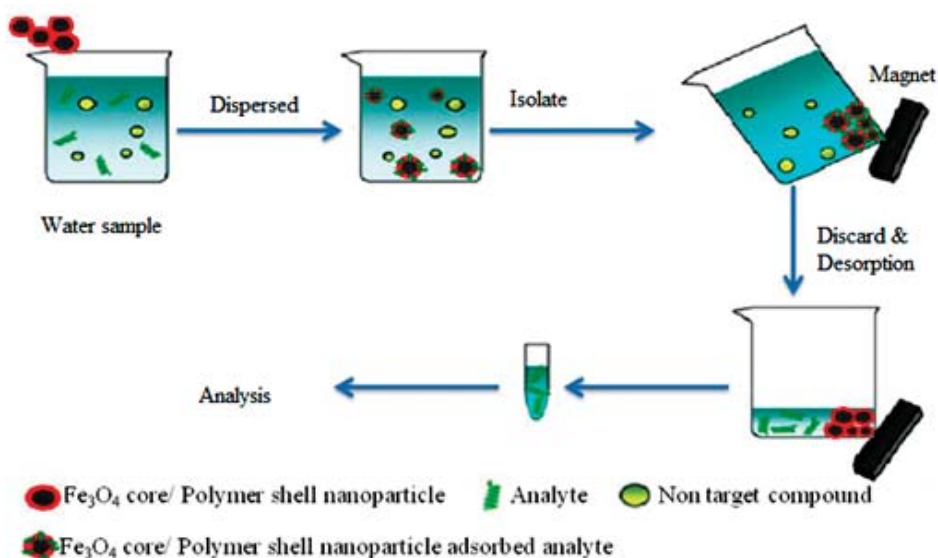
شکل ۳. سنتز میکروژل‌های Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-P<sub>4</sub>VP

### عملیات استخراج

کردن محلول روپی، مقدار ۲۰۰ mL حلال شوینده به جاذب اضافه شد و محلول به مدت ۲ دقیقه به کمک ورتکس به شدت هم زده شد. در نهایت بعد از ۲ دقیقه، جاذب به کمک مگنت خارجی نگه داشته و محلول روی جاذب به کمک سرنگ کشیده شد. پس از فیلتر کردن محلول، مقدار ۲۰ μL آن جهت آنالیز به دستگاه CE تزریق شد. مراحل کار به طور شماتیک در شکل ۴ نشان داده شده است.

۵۰ میلی‌گرم از پلیمر سنتز شده بعد از توزین، درون ظرف شیشه‌ای ریخته شد و ۲۰۰ میلی‌لیتر از محلول آبی حاوی سموم مورد نظر به همراه مگنت به آن اضافه و در ظرف بسته و به مدت ۵ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. پس از تکمیل فرایند استخراج با قرار دادن ظرف آزمایش بر روی مگنت قوی، جاذب از محلول نمونه جدا شد. پس از دکانته

سنتز نانوذرات پلیمری هوشمند برای استخراج ...



شکل ۴. استفاده از نانوذرات  $Fe_3O_4$  پوشیده شده با پلیمر برای استخراج آنالیت از نمونه آبی

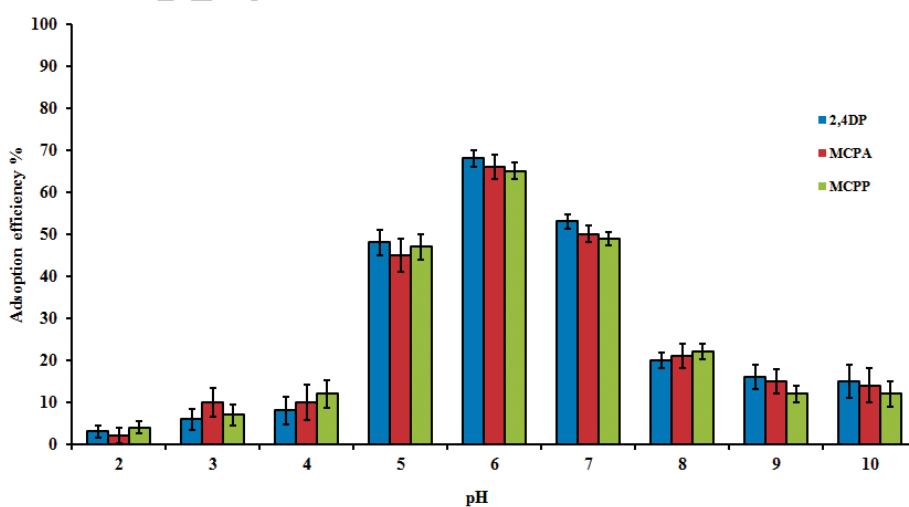
تنظیم pH مرحله‌ی جذب مورد استفاده قرار گرفت. تأثیر pH بر روی جذب نیکل توسط پلیمر به وسیله‌ی محلول‌های مختلفی دارای pH در ناحیه ۲ تا ۱۰ مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه پس از جذب سموم بر روی پلیمر در pH‌های مختلف، آنالیت جذب شده توسط پلیمر بعد از ۱۰ دقیقه شستشو با ۵ mL از محلول  $HCl$  (۱۰٪ (v/v)) با استفاده از دستگاه الکتروفورز موئین اندازه‌گیری گردید، به این ترتیب  $pH = 6$  بهترین pH جهت کسب بالاترین بازده استخراج تعیین شد (شکل ۵).

### بهینه‌سازی فاکتورهای موثر بر روی استخراج

از روش بهینه‌سازی یک متغیر در زمان (OVAT)، جهت بهینه‌سازی فاکتورهای زمان استخراج، pH مرحله جذب و اثر سرعت همزدن بر جذب گونه‌ها استفاده شد. برای تمامی آزمایش‌ها ۵۰ mg از پلیمر خشک برداشته شد.

### بهینه‌سازی pH مرحله جذب

میزان ۵۰ mg از پلیمر و ۲۰۰ mL از محلول آبی برای

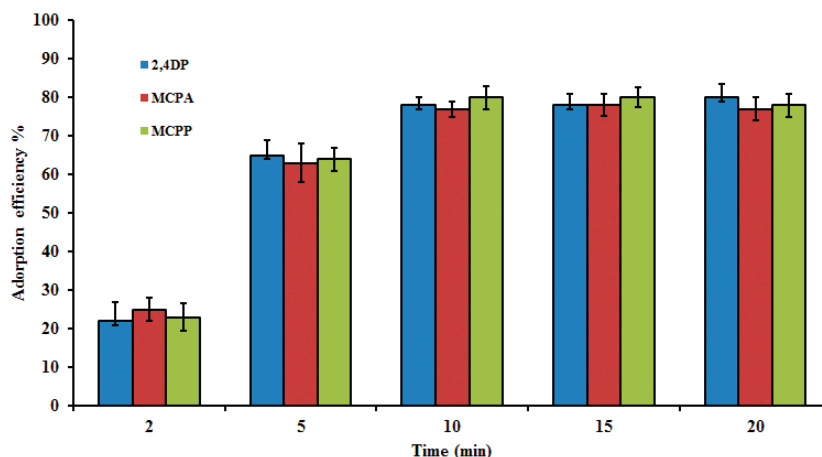


شکل ۵. تأثیر pH روی میزان کارایی استخراج

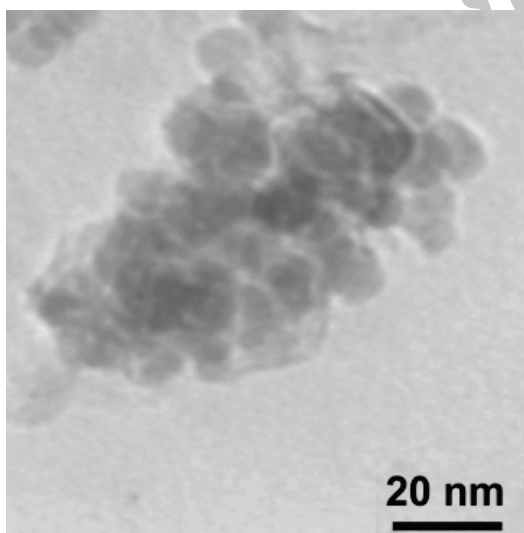
## بهینه‌سازی زمان استخراج

می‌باشد. میزان ۳۰ mg از جاذب (پلیمر) به ۲۰۰ mL از محلول در شرایط pH بهینه اضافه گردید. سوسپانسیون حاصله تحت شرایط زمانی مختلف (در زمان‌های ۲، ۵، ۸ و ۱۰ دقیقه) هم زده ۳ شد. نتایج نشان داد که در زمان ۱۰ دقیقه بیشترین بازده استخراج دیده می‌شود (شکل ۶).

در قیاس با جاذب‌های رایج (جاذب‌های با ابعاد میکرونی)، نانوذرات مساحت سطح به حجم بالاتر و مسیر نفوذ کوتاه‌تری را ارائه می‌کنند. بنابراین هنگام استفاده از جاذب‌هایی با ابعاد نانو، زمان‌های جذب کوتاهی قابل انتظار



شکل ۶. تاثیر زمان روی میزان کارایی استخراج



شکل ۷. عکس SEM مربوط به پلیمر قالب یونی شده

## اثر سرعت همزدن بر جذب گونه‌ها

از آنجاکه سرعت همزدن، انتقال جرم آنالیت به سمت جاذب را تحت تاثیر قرار می‌دهد، اثر مهمی بر بازده استخراج دارد. اثر سرعت همزدن بر بازده استخراج در گستره ۷۵۰ تا ۱۲۵۰ rpm ارزیابی شد. نتایج نشان داد که با افزایش سرعت همزدن از ۷۵۰ به ۱۲۵۰ rpm بازده استخراج به علت افزایش انتقال جرم افزایش پیدا کرد. بنابراین حداکثر سرعت موجود بر روی همزن، یعنی ۱۲۵۰ rpm به عنوان سرعت بهینه همزدن انتخاب شد.

## عکس TEM مربوط به پلیمر

برای بررسی مورفولوژی سطح و اثبات نانو بودن سایز ذرات پلیمر TEM این ماده گرفته شد. همانطور که در شکل ۷ می‌بینیم سایز ذرات در حدود ۱۴ nm است.

## معتبرسازی روش

نانوگرم بر میلی لیتر آزمایش شد. منحنی های کالیبراسیون خطی بودن روش به کار رفته را با ضرایب همبستگی بین ۰/۹۹۷ و ۰/۹۹۸ نشان می دهند. حد تشخیص (LOD= 3S/N) روش ارائه شده در محدوده ۹-۶ نانوگرم بر میلی لیتر است که کمتر از مقدار مجاز برای آب نوشیدنی می باشد. تکرارپذیری روش با انجام پنج بار تزریق در یک روز و تکرار آن در طی پنج روز متوالی بین ۲ تا ۵ درصد تعیین شد (جدول ۱).

به منظور ارزیابی کاربردی بودن روش پیشنهاد شده، پارامترهایی از قبیل خطی بودن، حد آشکارسازی (LOD)، حد اندازه گیری کمی (LOQ)، دقت، فاکتور غنی سازی و راندمان استخراج برای سه آفت کش کلروفنوکسی اسید تحت شرایط بهینه تعیین گردید. نتایج به دست آمده در جدول ۱ نشان داده شده است. خطی بودن روش با استفاده از نمونه های آبی در هفت غلظت متفاوت، در محدوده ۱۰ تا ۵۰۰

جدول ۱. ارقام شایستگی روش ریزاستخراج با غشای الکتریکی برای سه آفت کش در محیط آبی

آفت	ضریب همبستگی (r <sup>2</sup> )	حد تشخیص (mg/L)	محدوده دینامیکی (µg/L)	بازیابی	فاکتور تغلیظ	RSD	
						یک	چندروزکاری
2,4-DP	۰/۹۹۸	۹	۳۰-۵۰۰	۸۵	۱۷۰	۳	۴/۷
MCPP	۰/۹۹۸	۶	۲۰-۵۰۰	۸۸	۱۷۶	۲/۴	۴/۴
MCPA	۰/۹۹۷	۶	۲۰-۵۰۰	۸۰	۱۶۰	۴	۴/۸

## آنالیز نمونه های حقیقی

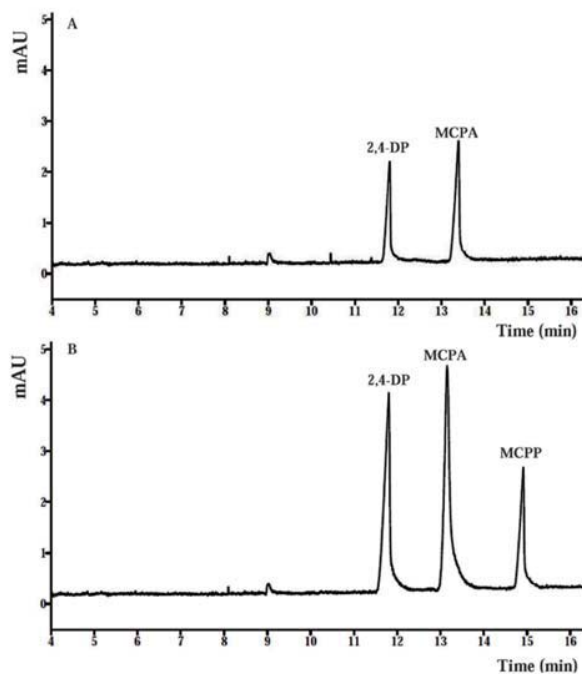
رودخانه سفیدرود وجود داشته است که جهت اطمینان از وجود این ترکیبات ۵۰ نانوگرم بر میلی لیتر از محلول استاندارد به محلول نمونه اضافه شد و سپس مورد استخراج مجدد قرار گرفت که افزایش پیک های این ترکیبات دلیلی بر تأیید وجود این ترکیبات می باشد (الکتروفورگرام B۸). همچنین جدول ۲ نتایج تجزیه ای و بازیابی نسبی برای نمونه های حقیقی تزریق شده توسط ریزاستخراج با غشای الکتریکی در غلظت ۵۰ نانوگرم بر میلی لیتر از سه آفت کش را نشان می دهد، بازیابی نسبی بالا نشان می دهد که تأثیر ماتریکس بر ریزاستخراج با غشای الکتریکی در نمونه های آبی مختلف ناچیز است.

جهت اثبات قابلیت کاربرد این روش در آنالیز نمونه های حقیقی، سه نمونه آب زیست محیطی با این روش مورد آنالیز قرار گرفتند. ابتدا استخراج در شرایط بهینه انجام گرفت و محلول گیرنده با دستگاه الکتروفورز موبین مورد آنالیز قرار گرفت. همانطور که در جدول ۲ مشاهده می شود، هیچ یک از آفت کش های مورد بررسی در نمونه های آب رودخانه جاجرود و دریای خزر مشاهده نشد. سپس ۵۰ نانوگرم بر میلی لیتر از نمونه استاندارد به این نمونه ها اضافه شد و مجدداً استخراج انجام شد. همانطور که در الکتروفورگرام شکل ۸ قابل مشاهده می باشد 2,4-DP و MCPP در نمونه



جدول ۲. تعیین سه آفت‌کش کلروفنوکسی‌اسید در نمونه‌های محیط‌زیست

نمونه‌های آبی	سموم	غلظت اضافه شده (نانوگرم بر میلی‌لیتر)	غلظت مشاهده شده (نانوگرم بر میلی‌لیتر)	درصد بازیابی نسبی	%RSD
رودخانه جاجرود	2,4-DP	-	-	-	-
		۵۰	۵۱	۱۰۲	۳/۵
	MCP	-	-	-	-
		۵۰	۵۲/۹	۱۰۵/۸	۳/۵
	MCPA	-	-	-	-
		۵۰	۵۲	۱۰۴	۳/۶
رودخانه سفیدرود	2,4-DP	-	۳۸	-	۴/۸
		۵۰	۸۹/۴	۱۰۲/۸	۴/۶
	MCP	-	۵۰	-	۴/۴
		۵۰	۱۰۱/۲	۱۰۲/۴	۴/۱
	MCPA	-	-	-	-
		۵۰	۵۱/۸	۱۰۳/۱	۴/۵
دریای خزر	2,4-DP	-	-	-	-
		۵۰	۴۹/۵	۹۹/۸	۳
	MCP	-	-	-	-
		۵۰	۴۸	۹۷/۵	۳/۳
	MCPA	-	-	-	-
		۵۰	۴۸	۹۷/۵	۳/۱



شکل ۸. الکتروفروگرام‌های بدست آمده بعد از ریزاستخراج با غشاء الکتریکی از نمونه سفیدرود. (A) نمونه سفیدرود، (B) نمونه سفیدرود که ۵۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر از هر آفت‌کش به آن تزریق شده است

## نتیجه‌گیری

در این مطالعه برای اولین بار، از مایکروژل‌های هوشمند جهت تعیین آفت‌کش‌های کلروفنوکی‌اسید و از سیستم CE برای شناسایی، جداسازی و اندازه‌گیری آنها استفاده شد. این روش از مزایایی نظیر ساده بودن، مقرون به صرفه بودن و حساسیت بالا برخوردار است. در این تکنیک استخراجی، به حلال آلی بسیار کمی نیاز است (در حد چند میکرولیتر). اگرچه LC-MS-MS دارای حد تشخیص پایین‌تری می‌باشد اما به دلیل گران بودن به‌طور معمول در آزمایشگاه‌ها در دسترس نمی‌باشد. تعیین اکثر آفت‌کش‌ها با استفاده از GC-MS به یک مرحله مشتق‌سازی نیاز دارد که هزینه و زمان آنالیز را افزایش می‌دهد. بنابراین، جفت‌شدن CE-UV با روش پیشنهادی سبب بهبود حد تشخیص و راندمان استخراج می‌شود.

## منابع

- Lagana, A., Bacaloni, A., De Leva, I., Faberi, A., Fago, G. and Marino, A., 2002. Occurrence and determination of herbicides and their major transformation products in environmental waters. *Analytical Chimica Acta*, 462, 187-198.
- Nabid, M.R., Bide, Y. and Niknezhad, M., 2014. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-P4VP pH-sensitive microgel for immobilization of nickel nanoparticles: an efficient heterogeneous catalyst for nitrile reduction in water. *Analytical Chimica Acta*, 6, 538-546.
- Quintana, J.B., Rodil, R., Muniategui-Lorenzo, S., Lopez-Mahia, P. and Prada-Rodriguez, D., 2007. Multiresidue analysis of acidic and polar organic contaminants in water samples by stir-bar sorptive extraction-liquid desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1174, 27-39.
- Rodriguez, I., Rubi, E., Gonzalez, R., Quintana, J.B. and Cela, R., 2005. On-fibre silylation following solid-phase microextraction for the determination of acidic herbicides in water samples by gas chromatography. *Analytical Chimica Acta*, 537, 259-266.
- Vink, M. and Van der Poll, J.M., 1996. Gas chromatographic determination of acid herbicides in surface water samples with electron-capture detection and mass spectrometric confirmation. *Journal of Chromatography A*, 733, 361-366.
- Biesaga, M., Jankowska, A. and Pyrzynska, K., 2005. Comparison of different sorbents for solid phase extraction of phenoxyalkanoic acid herbicides. *Microchimica Acta*, 150, 317-322.
- Catalina, M.I., Dalluge, J., Vreuls, R.J.J. and Brinkman, U.A.T., 2000. Determination of chlorophenoxy acid herbicides in water by in situ esterification followed by in-vial liquid-liquid extraction combined with large-volume on-column injection and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 877, 153-166.