

!" #%\$'

## ترکیب میکرواستخراج مایع-مایع پراکنشی و میکرواستخراج فاز جامد: یک روش

### آماده سازی نمونه جداشده کارآمد

#### چکیده

دو روش میکرواستخراج مشهور به نام میکرواستخراج مایع-مایع پراکنشی DLLME و میکرواستخراج فاز جامد SPME با هم ترکیب گردید و به یک روش تشویق کننده منجر گردید. این روش به نام DLLME-SPME براساس تکنیک تبخیر کل اجرا گردید. برای مرحله DLLME، 1، 1، 2، 2-تتراکلرواتان و استونیتریل به ترتیب به عنوان حلالهای استخراج و حلال های پخش کننده استفاده گردید. نانولوله های Halloysite -دی اکسید تیتانیوم به عنوان پوشش دهنده فیبر در مرحله SPME استفاده گردید. این روش برای استخراج دیازینون و پاراتیون (به عنوان ترکیبات تست) در نمونه های آب محیط زیستی و آب میوه ها بکار رفت، و کروماتوگرافی گازی-طیف سنجی قابلیت تحرک یون تخلیه قوس الکتریکی کورونا به عنوان دستگاه تعیین کننده استفاده گردید. درجه حرارت و زمان واجذب، درجه حرارت و زمان استخراج و حجم حلال استخراج در مرحله DLLME به عنوان پارامترهای موثر روی کارایی استخراج بهینه سازی گردید. انحراف استاندارد نسبی (RSD) یک روزه به میزان 4 الی 7 درصد و 6 الی 8 درصد برای به ترتیب دیازینون و پاراتیون بدست آمد. نیز RSD های یک روزه برای دیازینون و پاراتیون به ترتیب 7 الی 9 درصد و 8 الی 10 درصد بود. محدوده های کمیت و شناسایی برای دیازینون به اندازه 0.015 و  $0.005 \mu\text{g L}^{-1}$  و برای پاراتیون به اندازه 0.020 و  $0.007 \mu\text{g L}^{-1}$  بدست آمدند. یک دامنه خطی خوب  $r^2 > 0.993$  در دامنه 0.015-3.000 و 0.020- $3.000 \mu\text{g L}^{-1}$  برای دیازینون و پاراتیون به ترتیب بدست آمد. عوامل غنی کننده بالا به شکل 3150 و 2965 به ترتیب برای دیازینون و پاراتیون بدست آمد. این روش حساسیت بالایی را با مقادیر بازیابی خوبی (بین 87 و 99 درصد) برای استخراج مواد آنالیز شده هدف در نمونه های واقعی نشان داده است. درکل، نتایج نشان داده است که روش DLLME-SPME کارایی استخراج بهتری نسبت به DLLME و SPME به تنهایی دارد.

کلیدواژه ها: میکرواستخراج مایع-مایع پراکنده، میکرواستخراج فاز جامد، کروماتوگرافی گازی-تحرک یونی،

طیف سنجی، نانولوله های Halloysite-فیبر  $TiO_2$

## 1-مقدمه

تحلیل ترکیبات در مقیاس فوق العاده ناچیز باعث شد که محققان روشهای تهیه نمونه جدیدی را در علم جداسازی ابداع نمایند. در دو دهه اخیر، چندین روش میکرواستخراج برای تهیه نمونه و تعیین غلظت قبل از آنالیز درباره مواد آنالیز شده آلی و غیرآلی مختلف معرفی گردیده است. اساساً، روشهای میکرواستخراج به دو دسته کلی تقسیم بندی شده است: 1) تکنیک های مبتنی بر ماده جاذب نظیر استخراج فاز جامد (SPE)، استخراج فاز جامد میکرو ( $\mu$ -SPE)، استخراج با میله همزن دارای پوشش جاذب و میکرواستخراج فاز جامد (SPME) و 2) روشهای مبتنی بر حلال مانند میکرواستخراج قطره منفرد، میکرواستخراج فاز مایع فیبر توخالی و میکرواستخراج مایع-مایع پراکنشی.

SPME توسط Pawliszyn و همکارانش در 1990 معرفی گردید. در این روش، ماده جاذب حلال بوسیله یک حلال با پوشش روی یک فیبر استخراج می گردد. براساس فشار بخار ماده های آنالیز شده هدف، SPME می تواند در فضای جلویی یا به حالت فروبری بکار گرفته شود. مزیت اصلی SPME شامل سادگی، ماهیت عاری از حلال بودن، عامل غنای بالا، توانایی تحلیل ماده های آنالیز شده در انواع مختلف ماتریس ها (گاز، مایع و جامد)، نمونه گیری در محیط *in vivo* و اتوماسیون آسان می باشد. قطبیت پوشش فیبر می تواند یک پارامتر نیمه گزینشی برای استخراج ترکیبات قطبی، نیمه قطبی و غیرقطبی باشد. از اینرو، انتخاب فاز حلال می تواند در این روش گزینش را ارائه دهد. از سوی دیگر، SPME یک محدودیت قابل ملاحظه اندکی دارد. برای مثال، پوشش های جاذب قطبی برای استخراج مواد آنالیز شده قطبی وجود دارد. نیز افزودن نمک، وجود ذرات غیرفرار، استفاده از حلال آلی، و محلول اسیدی یا بازی می تواند به پوشش فیبر صدمه بزند. بعلاوه، قسمت بندی ماده آنالیز شده در میان نمونه، فضای جلویی و پوشش فیبر می تواند بر کارایی استخراج اثر بدی داشته باشد. در ماتریس های کمپلکس (برای مثال نمونه های ماده غذایی و بیولوژیکی)، مولکولهای ماکرو و سایر ذرات روی سطح پوشش فیبر به شکل بی حرکت می باشند. این اثر منجر به صدمه به ساختار پوشش و یا از دست دادن جایگاه های جذب روی پوشش فیبر می شود و سرانجام کارایی استخراج را کاهش می دهد. علی رغم محدودیت

های گفته شده قبلی، بازیابی بالا در ماتریس های کمپلکس دارای انحراف استاندارد نسبتا پایین (RSD) می تواند به عنوان ویژگی های مهمی تلقی گردد که SPME را یک روش مطلوب در شیمی تحلیلی می سازد.

میکرواستخراج مایع-مایع پراکنشی به عنوان یک تکنیک با عملکرد عالی توسط Assadi و همکارانش در 2006 ارائه گردید. به اختصار این روش یک حجم اندک استخراج و حلال های پراکنش ساز را مخلوط ساخته و سریعاً به یک نمونه آبی تزریق می کند. یک محلول ابری تشکیل شده و بعد محلول سانتریفوژ می گردد. از اینرو ماده های آنالیز شده با حجم کوچک حلال استخراجی مورد استخراج قرار می گیرند. فاکتور چگالی سازی بالا و کارایی تمیزکاری، مدت زمان استخراج کوتاه و عملکرد آسان از مزیت های اصلی این روش می باشد. براساس چگالی استخراج حلال، DLLME می تواند با استفاده از هر دو تراکم پایین و حلال های با تراکم بالا اجرا گردد. در کنار مزیت های خوب، DLLME از برخی محدودیت ها رنج می برد. اثر ماتریس و استفاده از حلال های سمی از موانع اصلی DLLME می باشد، ذرات یا ترکیبات غیرفرار می تواند به ابزار تحلیلی بوسیله تزریق مایع وارد گردد، و منجر به اثرات سو کارکرد ابزار می شود. بعلاوه، بعد از مرحله سانتریفوژ، حلال استخراج جمع آوری شده حدود  $50\mu\text{L}$ - $10\mu\text{L}$  بوده و صرفاً بخشی از آن (تقریباً  $1\mu\text{L}$ ) می تواند به سیستم شناسایی تزریق گردد. این امر منجر به یک کاهش قابل ملاحظه حساسیت می باشد که به موجب آن باعث می شود که آنالیز، بویژه در مقیاسهای با مقدار فوق العاده ناپیز در نمونه های کمپلکس چالش برانگیزتر باشد. معمولاً اغلب مطالعات در حوزه تهیه نمونه به طور سالیانه با موضوعات DLLME و SPME منتشر گردیده است. طبق شرایط و قابلیت های دو روش شرح داده شده، می تواند جالب باشد که مزیت های هر دو روش با هم به شکل یک روش با طراحی تازه بدست بیاید درحالیکه موانع آنها می تواند کاهش بیابد. برای بهتر شدن استخراج و قابلیت تمیزسازی مرحله تهیه نمونه، معدودی روشهای ترکیب سازی شده مانند میکرواستخراج فاز جامد-مایع (SLME) و ترکیب DLLME با SPE و  $\mu\text{-SPE}$  به عنوان تکنیک های استخراج مبتنی بر ماده جاذب قبلاً برای استخراج ترکیبات مختلف در نمونه های مختلف گزارش گردیده است. SLME مزیت هایی مانند فاکتور چگالی سازی بالا، عملکرد آسان، خصوصیت عدم داشتن حافظه و عدم کنده شدن پوشش دارد. ولی این روش از محدودیت هایی برای گزینش ماده جاذب جامد و تحلیل ترکیبات فوق العاده فرار رنج می برد. نیز مزیت های اصلی DLLME با SPE و  $\mu\text{-SPE}$  عبارتند از عوامل چگالی سازی بالا و قابلیت تمیزسازی بالا. ولی چالش های دو روش اشاره شده همان

استفاده از نمونه و حجم های حلال و روش چند مرحله ای و نیاز به خلا می باشد. از همه مهمتر اینکه، استفاده از حجم های بالای حلال های آلی سمی خطرناک است و برای محیط زیست هم دوستانه نمی باشد. از اینرو مطلوب است که یک روش ترکیب شده ای را برای بدست آوردن یک کارایی استخراج بهتر با جنبه های سبز ابداع نماییم.

هدف از این مطالعه همان ترکیب تکنیک های DLLME و SPME به شکل یک روش تهیه نمونه جداسازی شده قدرتمند جدید برای بهبود کارایی استخراج می باشد. روش ترکیب شده (DLLME-SPME) یک گزینش بالاتری (راجع به DLLME) دارد که به دلیل استفاده از ماده جاذب جامد در مرحله SPME و قابلیت تمیزکاری بالاتر (راجع به SPME) با اجرای روش DLLME قبل از مرحله SPME می باشد. با روش تبخیر کلی، قسمت بندی بین نمونه مایع و فضای جلویی حذف می شود، و ماده آنالیز شده کاملا در فضای جلویی وجود خواهد داشت. نیز ما هیچ تزریق مستقیم مایع مسئله سازی نداریم. دیازینون و پاراتیون به عنوان حشره کش های آلی فسفوری (OPP) به عنوان ترکیبات مدل انتخاب گردیدند. فیبر لوله های نانو Halloysite-دی اکسید تیتانیوم (HNT-TiO<sub>2</sub>) برای آزمایشات SPME استفاده گردید. کروماتوگرافی گازی-دستگاه طیف سنجی تحرک یونی تخلیه کروماتوگرافی (GC-CD-IMS) نیز برای جداسازی و کمیت سنجی ماده های آنالیز شده استخراجی بکار بسته شد. پارامترهای موثر روی کارایی استخراج، مانند حجم حلال جمع آوری شده در روش DLLME، درجه حرارت استخراج و زمان استخراج در مرحله SPME بررسی گردید و بهینه سازی شد. عملی بودن و عملکرد روش کنونی در نمونه های فاضلاب و محیط زیستی ارزیابی شد.

جدول 1- پارامترهای ابزاری برای CD-IMS

پارامتر	شرایط
ولتاژ سوزن	11.70 kV
ولتاژ الکتروود هدف	9.00 kV
میدان رانشی	500 V cm <sup>-1</sup>
جریان گاز رانشی (N <sub>2</sub> )	700 mL min <sup>-1</sup>
جریان گاز جبرانی (N <sub>2</sub> )	20 mL min <sup>-1</sup>
درجه حرارت لوله رانشی	200 °C
پالس مشبک روزنه	0.2 ms
	25
	500

متوسط تعداد IMS

تعداد نقاط در هر طیف تحرک یونی

## 2- آزمایشی

### 2-1- مواد شیمیایی و مواد

دیازینون از شرکت Accustandard, Inc. (New Haven ، امریکا) خریداری گردید. پاراتیون، نانولوله های Halloysite و ایزوپروپوکسید تیتانیوم (TTIP) از شرکت Sigma-Aldrich (St. Louis امریکا) بدست آمد. 1,1,2,2-tetrachloroethane (یا 1,1,2,2-TCE) (با خلوص 90 درصد) ، ایزوپروپانول الکل، نیتریک اسید (HNO<sub>3</sub>) ، هیدروکلریک اسید (HCl) ، متانول (درجه HPLC) و سدیم کلرید (NaCl) (با خلوص 99.5%) از شرکت Merck (شهر Darmstadt آلمان) خریداری گردید. متیل تری متوکسی سالین (MTMOS) از شرکت Fluka (Buchس سوئیس) تهیه گردید. استونیتریل (CAN) از شرکت Caledon Laboratories (شهر Georgetown، ایالت اونتاریوی کانادا) خریداری گردید. اتانول هم از شرکت بیدستان (قزوین ایران) خریداری شد. آب مقطر از دستگاه تخلیص آب شرکت OES (خدمات و تجهیزات خارجی واقع در اوکلاهامای امریکا) تهیه شد. محلولهای استاندارد مادر و استوک دیازینون و پاراتیون (1000 mg L<sup>-1</sup>) در متانول تهیه گردید. مخلوط محلولهای کاری استاندارد با غلظت 10 mg L<sup>-1</sup> تهیه گردید. محلولهای استاندارد کاری با رقت مرحله ای مناسب از محلول مخلوط استاندارد با استفاده از آب خالص به طور روزانه تهیه گردید.

### 2-2- ابزارآلات و دستگاه ها

GC-CD-IMS که برای این تحقیق استفاده گردیده در دانشگاه صنعتی اصفهان طراحی و ساخته گردیده است. جزئیات دستگاه CD-IMS قبلا شرح داده شده است. بخشهای اصلی این دستگاه یک سلول مجهز به سوزن تخلیه کرونا و دو منبع برق با ولتاژ بالا، و یک ژنراتور پالس و یک مبدل آنالوگ به دیجیتال و یک کامپیوتر می باشد. شرایط ابزاری IMS در این تحقیق در جدول 1 آمده است.

GC با استفاده از یک دستگاه Shimadzu (مدل 14A، کیوتوی ژاپن) که یک تزریق کننده پاشنده/بدون پاشیدگی روی آن نصب شده انجام گردید. جداسازی GC با یک ستون مویرگی (شرکت Agilent، HP-5،

30m در قطر 0.32 mm ، و ضخامت ورقه  $0.5\text{-}\mu\text{m}$  ، شهر Palo Alto کالیفرنیا ای آمریکا ) انجام گرفت. نیتروژن به عنوان گاز حامل استفاده گردید و در غلظت  $1\text{ mL min}^{-1}$  تنظیم گردید. درجه حرارت های تزریق کننده و شناساگر (IMS) به ترتیب در 260 و 200 درجه سانتیگراد تنظیم گردید. این ستون در درجه حرارت اولیه 70 درجه سانتیگراد برای 1 دقیقه قرار داده شد، و بدنبال آن یک گرادیان حرارتی خطی به اندازه  $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$  تا 220 درجه سانتیگراد وجود داشت (که برای 1 دقیقه نگه داشته شد) و منجر به زمان اجرایی 12 دقیقه گردید.

### 2-3- آماده سازی فیبر SPME

فیبر SPME استفاده شده در این تحقیق قبلا در گروه تحقیقاتی ما ابداع شده است. در اولین مرحله، برای تهیه معماری ناهمگن  $\text{HNTs-TiO}_2$  ، یک محلول 0.5-mL از TTIP ، و 7.5-mL از ایزوپروپیل الکل و 22.5-mL از  $2\text{ mol L}^{-1}\text{ HNO}_3$  تهیه گردید و در درجه حرارت اتاق برای مدت 1 ساعت برای تشکیل یک محلول همگن هم زده شد. بعد از آن، این محلول به اندازه 125mL با افزودن آب مقطر رقیق گردید. مقدار 0.5g از HNT به محلول تهیه شده اضافه شد و برای مدت 2 ساعت همزده شد. مخلوط تولید شده روی هیتر/همزن در 65 درجه سانتیگراد برای مدت 24 ساعت برای تشکیل یک معماری ناهمگن از  $\text{HNTs-TiO}_2$  نگه داشته شد. بعد از این مخلوط که شامل  $\text{HNTs-TiO}_2$  ناهمگن بود در سرعت 2500 rpm برای مدت 10 دقیقه سانتریفوژ گردید. رسوب با آب مقطر شستشو گردید و در اوون در 120 درجه سانتیگراد برای یک روز خشک گردید.

در مرحله دوم، برای تولید فیبر SPME، فیبر سیلیکاتی 3 سانتیمتری ترکیب شده (0.34 mm o.d.) بریده شده و سطح انتهای نوک (1cm) سوزانده شد تا لایه پلی آمیدی الاستیکی برداشته شود. این فیبر با استون و آب آبکشی گردید و بعد در محلول  $\text{NaOH}$  ( $1\text{ mol L}^{-1}$ ) قرار داده شد تا گروه های سیلانول را روی سطح فیبر سیلیکاتی ترکیب سازی شده فعال سازد. بعد از مدت 1 ساعت، این فیبر داخل محلول  $0.1\text{ mol L}^{-1}\text{ HCL}$  برای مدت 30 دقیقه برای خنثی سازی  $\text{NaOH}$  باقیمانده روی سطح فیبر فرو برده شد. بعد با آب مقطر آبکشی شد و در یک دسیکاتور خشک گردید. فیبر  $\text{HNTs-TiO}_2$  با استفاده از تکنیک سل-ژل به ترتیب ذیل

تهیه گردید: 100- $\mu\text{L}$  TEOS، 200- $\mu\text{L}$  MTMOS، اتانول 150- $\mu\text{L}$ ، آب 50- $\mu\text{L}$ ، HCl 25- $\mu\text{L}$  و 20mg از  $\text{HNTs-TiO}_2$  در یک ویال 2 میلی لیتری مخلوط سازی شده و برای مدت 2 ساعت همزدهشد. برای تشکیل ژل روی سطح فعالسازی شده این فیبر، سیلیکات ترکیب سازی شده عمل آوری شده به طور عمودی درون محلول سل فرو برده شد. بعد از 1 دقیقه، فیبر پوشش دار از ژل تولید شده برای چرخه های بازپوشش بیشتر (سه مرتبه) خارج شد. بعد این فیبر در یک دسیکاتور برای 1 روز قرار گرفت تا شبکه مبتنی بر سیلیکات تشکیل شود. برای انجام تهویه مطبوع حرارتی، فیبر تهیه شده وارد بخش تزریق GC تحت یک جریان ملایم گاز نیتروژنی در 100 و 280 درجه سانتیگراد برای مدت به ترتیب 1 و 2 ساعت گردید. مشخصات  $\text{HNTs-TiO}_2$  (میکروسکوپ الکترونی پیمایشی و گراف حرارتی-جاذبه سنجی) قبلا گزارش شده است.

#### 2-4- روش DLLME-SPME

مرحله DLLME طبق تحقیقی که قبلا گزارش گردید صورت گرفت. به اختصار 5-mL از محلول نمونه در غلظت  $2\ \mu\text{g L}^{-1}$  حاوی 0.25 g NaCl به یک لوله شیشه ای دست ساز 10-mL با یک ته مخروطی منتقل گردید. میزان 30- $\mu\text{L}$  از 1,1,2,2-TCE به عنوان حلال استخراج، به 1.5-mL از ACN به عنوان حلال پراکنش ساز اضافه گردید و مخلوط نهایی به سرعت به نمونه آبی تزریق شد تا یک محلول ابری را تشکیل بدهد. مخلوط نتیجه شده در 5000 rpm برای 5 دقیقه سانتریفوژ گردید. فاز آلی رسوب حاوی OPP های استخراجی بوسیله میکروسرنج 50- $\mu\text{L}$  کشیده شد و به یک ویال شیشه ای 25-mL مجهز به طیف برای شروع مرحله SPME منتقل گردید. برای فضای جلویی روش SPME، فیبر  $\text{HNTs-TiO}_2$  وارد ویال گردید و به ما در استخراج ماده آنالیز شده داخل ویال کمک کرد. برای تضمین تبخیر کل ماده آنالیز شده، ویال در یک حمام روغن در 120 درجه سانتیگراد قرار گرفت. در این شرایط، ماده های حلال و OPP های استخراجی کاملا تبخیر گردید، قبل از اینکه SPME اجرا گردد. بعد از 30 دقیقه، فیبر از ویال کشیده شد و فوراً وارد بخش تزریق دستگاه GC-IMS در 260 درجه سانتیگراد برای واجذب و آنالیز بعدی گردید.

#### 2-5 نمونه های واقعی



ابهای رودخانه و دریاچه از زاینده رود اصفهان در ایران جمع اوری گردید. فاضلاب کشاورزی نیز از ناحیه درجه نزدیک شهر اصفهان جمع اوری شد. آب چاه از روستای اصغرآباد خمینی شهر ایران بدست آمد. نمونه های آب از طریق فیلتر غشای نایلون  $0.45\mu\text{m}$  (شرکت Millipore در شهر Bedford ماساچوست امریکا) فیلترسازی شد و در درجه حرارت اتاق ذخیره شد. آب سیب و آب انگور از سوپرمارکت های محله (اصفهان ایران) خریداری گردید. نمونه های آب میوه با نسبت 1:2 با آب خالص قبل از آنالیز رقیق گردید

### 3-نتایج و بحث

#### 3-1-تبخیر کل

در تبخیر کل، به عنوان یک روش مبتنی بر فضای جلویی، محلول حاوی ماده های آنالیز شده کاملا تبخیر شده و به فضای جلویی منتقل گردید. این مرحله برای بدست آوردن نتایج رضایت بخش RSD و کارایی استخراج لازم است. اخیرا، حجم برخی حلال های آلی می تواند کاملا به عنوان عملکرد درجه حرارت بنا به محاسبه Rainey و همکارانش تبخیر گردد. آنها از ترکیب قانون گاز ایده آل و معادله آنتویین به ترتیب ذیل استفاده کردند:

$$V_0 = \left( \frac{10^{A-B/T+C}}{RT} \right) \left( \frac{M}{\rho} \right) \quad (1)$$

در این معادله،  $V_0$  حجم نمونه (mL)،  $V_v$  حجم ویال (L)، R ثابت گاز ایده آل  $(8.3145 \times 10^{-2} \text{ Lbar K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ ، T درجه حرارت (K)، M جرم مولی حلال  $(\text{g mol}^{-1})$  و  $\rho$  چگالی حلال  $(\text{g mL}^{-1})$  در درجه حرارتی است که تحت آن در ویال قرار می گیرد. A، B و C ثابت های آنتویین برای حلال می باشند. نتایج آنها نشان داد که حلال های دارای جرم مولی بالاتر و چگالی کمتر توانست در حجم معینی بیشتر تبخیر گردد. هر چند 1,1,2,2-TCE (به شکل حلال استخراج که در این مطالعه استفاده گردیده است) یک حلال با چگالی بالا می باشد، می تواند یک حلال آلی مناسبی طبق معادله 1 باشد، که به دلیل وزن مولکولی بالای آن است  $(167.848 \text{ g mol}^{-1})$ . با جایگزینی شرایط آزمایشی در معادله 1 و بدست آوردن ثابت آنتویین (کتاب مرجع شیمی NIST)،  $V_0$  بیش از  $75\mu\text{L}$  محاسبه گردید. با در نظرگیری  $30\mu\text{L}$  حلال به

عنوان یک حلال استخراجی حجم در این مطالعه، می توان نتیجه گیری نمود که کل تبخیر برای ماده 1,1,2,2-TCE در مرحله SPME رخ داده است.

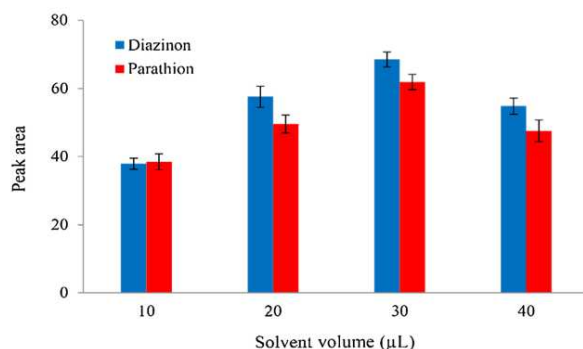
### 3-2- بهبود کارایی روش

همین اواخر، George و همکارانش گزارش کردند که فراریت ماده های آنالیز شده (بویژه برای ماده های آنالیز شده نیمه و یا غیرفرار) با افزودن یک مقدار اندک  $\mu\text{L}$  از حلال آلی به محیط آبی بهبود یافته است. به عبارت دیگر، نمونه گیری فضای جلویی برای ماده های آنالیزشده در شرایط استفاده شده در این مطالعه (درجه حرارت بالا و حضور حلال آلی) ساده تر و کارآمدتر می باشد. در نتیجه، قسمت بندی محلول نمونه و فضای جلویی توانست با استفاده از این ترکیب حذف شود و به موجب آن کارایی استخراج را تقویت نمود. بعلاوه، وقتی حلال کاملاً تبخیر گردد، یک مقداری از مولکولهای حلال روی پوشش فیبر جذب گردیده و توانست به شکل جایگاه جذب روی سطح فیبر عمل کند که علاوه بر پوشش جذبی بوده است.

یکی از مهمترین پارامترهای مهم هر تکنیک جداسازی همان گزینش می باشد. در روش DLLME-SPME، امکان پذیر است که انواع مختلف هم فیبر SPME و هم حلال استخراج DLLME را انتخاب کنیم. این امر می تواند منجر به گزینش بهتر در استخراج ماده های آنالیز شده بویژه در یک ماتریس پیچیده گردد. در روش مطرح شده، هیچ تزریق مایع مستقیمی به ابزار شناسایی وجود نداشت از اینرو ترکیبات غیرفرار در ویال SPME باقی ماند. سرانجام اینکه رویکرد DLLME-SPME می تواند مزیت های هر دو روش را داشته باشد نظیر سادگی، ارزانی، زمان استخراج پایین و بازیابی بالا.

### 3-3- بهینه سازی روش DLLME-SPME

برخی پارامترهای موثر روی کارایی استخراج در روش DLLME-SPME، چنین حجمی از حلال در مرحله DLLM (حجم نمونه SPME)، درجه حرارت استخراج و زمان (در مرحله SPME)، درجه حرارت واجذب و زمان ارزیابی و بهینه سازی گردید.



شکل 1- اثر حجم حلال استخراج روی کارایی استخراج OPP ها. (غلظت ماده های آنالیز شده،  $5.0 \mu\text{g L}^{-1}$ ؛ درجه حرارت استخراج، 75 درجه سانتیگراد، زمان استخراج 20 دقیقه، درجه حرارت واجذب 260 درجه سانتیگراد و زمان واجذب 5 دقیقه می باشد).

### 3-3-1- حجم حلال استخراج

عموما، در عملیات DLLME، حجم حلال استخراج یک پارامتر موثر مهم روی کارایی استخراج می باشد. در حجم حلال پایین، قابلیت حلال پراکنش کننده کاهش یافته و محلول ابری نمی تواند تشکیل شود. از سوی دیگر، در حجم حلال بالا، ماده آنالیز شده استخراجی رقیق شده و از اینرو عامل چگالی سازی کاهش یافته است. در این روش، حجم های حلال استخراج 10 و 20 و 30 و 40 میکرولیتر برای مرحله SPME ارزیابی گردید. همانگونه که می توان در شکل 1 مشاهده کرد، کارایی استخراج زمانی تقویت گردید که حجم حلال تا 30 میکرولیتر افزایش یافت. این تقویت قابل ملاحظه ناحیه پیک نمودار احتمالا به دلیل عدم تحرک حلال روی سطح پوشش دار می باشد که به شکل ماده جاذب آنالیز شده عمل کرده است. این را اثر حلال می نامند که همانند تکنیک کروماتوگرافی گازی می باشد. با استفاده از حجم حلال استخراج بالاتر از 30 میکرولیتر، کارایی استخراج کاهش یافت که احتمالا به دلیل کاهش عامل چگالی سازی در مرحله DLLME بوده است.

### 3-3-2- درجه حرارت استخراج

درجه حرارت استخراج یک پارامتر کلیدی در بهینه سازی روش DLLME-SPME می باشد. در اینجا درجه حرارت باید به قدرت کافی بالا باشد تا تبخیر کل رخ دهد. بعلاوه افزایش درجه حرارت منجر به کاهش ثابت قسمت بندی ماده آنالیز شده بین فضای جلویی و پوشش فیبر می شود. از اینرو، درجه حرارت استخراج به عنوان یک عامل کنتراست کننده از 60 به 150 درجه سانتیگراد بررسی گردید. براساس نتایج بدست آمده (داده ها

نشان داده نشده است)، ناحیه پیک ماکزیمم در 120 درجه سانتیگراد بدست آمد و از اینرو 120 درجه سانتیگراد به عنوان درجه حرارت استخراج بهینه انتخاب گردید.

### 3-3-3- زمان استخراج

SPME یک روش مبتنی بر تعادل می باشد که توسط قانون قسمت بندی Nernst توضیح داده شده است. زمان استخراج به معنای زمان لازم برای استخراج مقدار ماکزیمم ماده های آنالیز شده توسط فیبر پوشش داده شده می باشد، درحالیکه هیچ تغییر معنی داری در کارایی استخراج وجود نداشته است. مطابق با این مورد، زمان استخراج از 10 به 40 دقیقه بررسی گردید. براساس نتایج بدست آمده (داده ها نشان داده نشده است)، ناحیه پیک دیازینون تا 30 دقیقه افزایش یافت و بعد به یک مقدار تقریباً ثابتی رسید. هرچند زمان استخراج به اندازه 40 دقیقه برای پاراتیون بدست آمد، 30 دقیقه به عنوان زمان استخراج بهینه برای این ترکیب به دلیل مقدار انحراف استاندارد پایین تر علاوه بر زمان کوتاه تر مربوط به 40 دقیقه انتخاب گردید.

### 3-3-4- شرایط واجذب

زمان واجذب و درجه حرارت روی پاسخ ماده آنالیز شده در GC-CD-IMS نیز مورد تحقیق قرار گرفت. در زمان واجذب ثابت 5 دقیقه ای، درجه حرارت پورت تزریق در دامنه 200 تا 280 درجه سانتیگراد افزایش یافت. پاسخ های ماده های آنالیز شده با تقویت درجه حرارت تا 260 درجه سانتیگراد بدون مشاهده هر گونه بسطی افزایش یافت. برای بهینه سازی زمان واجذب، فیبر داخل پورت تزریق GC در دامنه 1-6min نگه داشته شد. براساس نتایج بدست آمده (داده ها نشان داده نشده است)، ناحیه پیک افزایش یافت و به مقدار ماکزیمم آن در 5 دقیقه رسید. از اینرو روش واجذب در 260 درجه سانتیگراد برای 5 دقیقه برای آزمایشات بیشتر اجرا گردید.

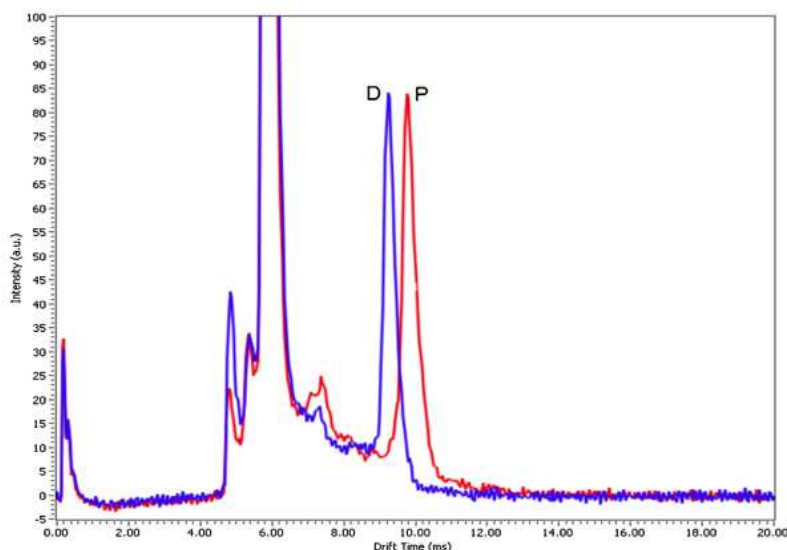
### 3-4- مقایسه DLLME-SPME و DLLME و SPME به تنهایی

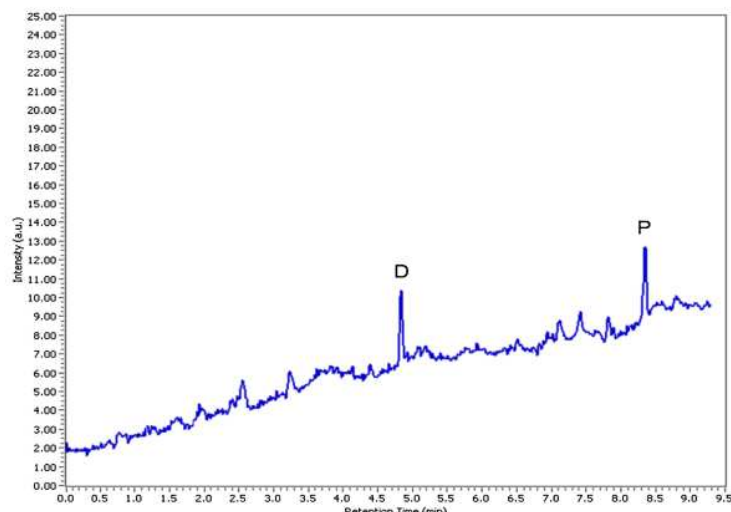
برای ارزیابی خصوصیت روش مطرح شده، کارایی استخراج این روش با روشهای تکی DLLME و SPME درغلظت  $2.0 \mu\text{gL}^{-1}$  مقایسه گردید. نتایج (داده ها نشان داده نشده است) نواحی پیک روشهای DLLME و SPME و DLLME-SPME را که به ترتیب برای دیازینون بدست آمده است به صورت  $34 (\pm 5)$ ،  $70 (\pm 5)$  و  $138 (\pm 3)$  نشان می دهد. نیز مقادیر ناحیه پیک برای پاراتیون به صورت  $29 (\pm 3)$  و

59(±5) و 108(±4) برای روشهای DLLME و SPME و DLLME-SPME به ترتیب محاسبه گردید. شرایط استخراج DLLME برای OPP ها طبق همانی که قبلا توسط مقاله Farajzadeh گزارش گردیده بود بکار بسته شد. شرایط استخراج SPME نیز براساس تحقیق منتشره اخیر ما بکار بسته شد. براساس این نتایج، مقادیر کارایی استخراج روش مطرح شده (DLLME-SPME) دو و سه مرتبه بهتر از آنهایی است که توسط روش SPME و DLLME به ترتیب بدست آمده است. بعلاوه، مقایسه روش مطرح شده (DLLME-SPME) با سایر روشهای ترکیب مربوطه نظیر  $DLLME-\mu SPE$ ، SLME و SPE- در جدول 2 آمده است.

### 3-5-روایی روش

برای ارزیابی قابلیت این روش، ارقام شایستگی از جمله حدود شناسایی LOD و حد کمیت سنجی LQO و دامنه پویای خطی LDR و دقت برای آنالیز ترکیبات OPPها تحت شرایط استخراج بهینه سازی شده محاسبه گردید (جدول 3). طیف های تحرک یون دیازبنون و پاراتیون در شکل Fig. 2a نشان داده شده است. کروماتوگراف GC-CD-IMS معمولی که بعد از استخراج یک نمونه آب سوار شده با OPP (در  $0.020 \mu g L^{-1}$  بدست آمده نیز در شکل Fig. 2b نشان داده شده است. برای بدست آوردن کروماتوگراف ماده های آنالیز شده، دامنه زمان رانشی بین 8.80 و 10.80 ms انتخاب گردید.





شکل 2- طیف های تحرک یونی بعد از تزریق محلولهای استاندارد (D. OPP دیازینون و P) پاراتیون (نمودار بالا). کروماتوگرام GC-CD-IMS از OPP های استخراجی از محلولهای آبی ( $0.020 \mu\text{g L}^{-1}$ ) که با روش DLLME-SPME در ذیل بدست آمده است.

جدول 2- مقایسه روش DLLME-SPME با سایر روشهای ترکیب مربوطه

منبع	موانع	مزیت ها	روشهای ترکیب شده
32	استفاده از حجم نمونه بزرگ روش چند مرحله ای	عامل چگالی سازی بالا	$\mu\text{-SPE}^a$ تحت پراکنش
29	استفاده از حجم نمونه بزرگ استفاده از حجم حلال بزرگ روش چند مرحله ای نیاز به خلا دارد.	عامل چگالی سازی بالا قابلیت تمیزسازی بالا	SPE-DLLME
15	محدودیت انتخاب ماده جاذب جامد محدودیت آنالیز ترکیبات فوق العاده فرار	عامل چگالی سازی عملکرد آسان هیچگونه اثر حافظه	SLME b
همین مطالعه	محدودیت آنالیز مواد آنالیز شده غیرفرار کنده شدن پوشش فیبر SPME	هیچ گونه کنده شده پوشش عامل چگالی سازی بالا عملکرد آسان حجم حلال پایین استفاده از انواع وسیع ماده جاذب جامد	DLLME-SPME

	عدم تزریق مایع مستقیم عدم صدمه به ماده جاذب جامد توسط ماتریس نمونه عملیات تبخیر کل استفاده از حلال روی پوشش سطح به شکل یک ماده جاذب اضافی		
--	---	--	--

a استخراج فاز جامد میکرو  
b میکرواستخراج فاز جامد-مایع

جدول 3- پارامترهای تحلیلی برای آنالیز آب مقطر سوار شده با OPP های انتخابی

ترکیب	دامنه خطی ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	ضریب همبستگی تعیین ( $r^2$ )	LOQ <sup>a</sup> ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	LOD <sup>b</sup> ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	فاکتور چگالی سازی	قابلیت تکرار (RSD%) <sup>c</sup>							
						داخل روز d				بین روز d			
						LOQ <sup>e</sup>	0.1	0.5	3.0	LOQ	0.1	0.5	3.0
دیازینو ن	0.015-3.000	0.994	0.015	0.005	3150	4	5	5	7	8	8	7	9
پاراتیو ن	0.020-3.000	0.995	0.020	0.007	2965	6	8	7	8	9	10	9	8

a حد کمیت سنجی، b حد شناسایی، c انحراف معیار نسبی، d دقت داخل روز و بین روز با آنالیز نمونه های آب در عرض یک روز (n=3) و طی یک دوره سه روزه (n=3) به ترتیب محاسبه گردید. e غلظت ماده های آنالیز شده سوار شده در آب مقطر ( $\mu\text{gL}^{-1}$ ).

برای ارزیابی LDR این روش، نمونه های آب سوار شده در غلظتهای مختلف OPP تهیه گردید و استخراج براساس روش اشاره شده فوق صورت گرفت. دامنه دینامیک خطی با خطی سازی خوب ( $r^2 > 0.993$ ) در

دامنه  $0.015-3.000$  و  $0.02-3.000$   $\mu\text{gL}^{-1}$  برای دیازینون و پاراتیون به ترتیب بدست آمد. LOQها و LODها براساس نسبت سیگنال به نویز (S/N) برابر با 10:1 و 3:1 به ترتیب بدست آمد. LODها برای دیازینون و پاراتیون به ترتیب به اندازه 0.005 و  $0.007 \mu\text{gL}^{-1}$  محاسبه گردید (جدول 3). با استفاده از یک فیبر منفرد، مقادیر قابلیت تکرار در عرض یک روز (داخل یک روز) و طی یک دوره سه روزه (بین روز) برای

محلول سوارسازی ارزیابی گردید که غلظتهای پایین و متوسط و بالای LOQ (LOQ, 0.1, 0.5 and 3.0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) در هر نمونه واقعی (n=3) بوده است. RSDهای داخل روز به اندازه 4 الی 7 درصد برای دیازینون و 6 الی 8 درصد برای پاراتیون محاسبه گردید. نیز RSDهای بین روز برای دیازینون و پاراتیون به اندازه 7 الی 9 درصد و 8 الی 10 درصد به ترتیب بدست آمد. فاکتور چگالی سازی EF به صورت نسبت غلظت ماده آنالیز شده بعد از استخراج به غلظت ماده آنالیز شده اولیه سوار سازی شده در محلول تعریف گردید. مقادیر فاکتور چگالی سازی به اندازه 3150 و 2965 برای دیازینون و پاراتیون به ترتیب می باشد.

### 3-6- تحلیل نمونه واقعی

برای ارزیابی درست بودن روش، OPP ها استخراج شده و در آبهای محیطی به شکل نمونه واقعی آنالیز گردیدند. دیازینون و پاراتیون در نمونه های آبها و آب میوه ها شناسایی نگردید. ولی این نمونه ها با ماده های آنالیز در دو میزان غلظت به اندازه 0.1 و 1.0  $\mu\text{g L}^{-1}$  سوارسازی شدند. برای مقایسه، کروماتوگرام های بدست آمده برای ماده های آنالیز شده سوار شده و سوار نشده راجع به نمونه فاضلاب کشاورزی در شکل 3 نشان داده شده است. برای تحقیق روی روایی سازی این روش، مقادیر بازیابی سوارسازی شده طبق معادله ذیل محاسبه گردید:

$$\text{Spiking recovery}(\%) = (C_{\text{found}} - C_{\text{real}}) / C_{\text{added}} \quad (2)$$

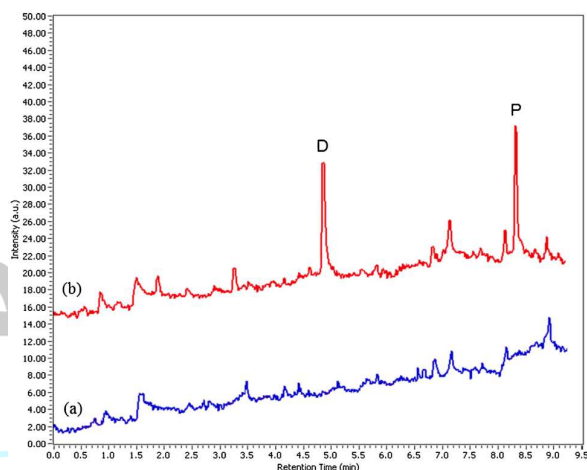
در اینجا پارامترهای  $C_{\text{found}}$  و  $C_{\text{real}}$  و  $C_{\text{added}}$  به ترتیب غلظت ماده آنالیز شده بعد از افزودن یک مقدار معین استاندارد در نمونه واقعی، غلظت ماده آنالیز شده در نمونه واقعی، و غلظت مقدار شناخته شده از استاندارد سوارسازی شده به نمونه واقعی می باشد. باید خاطرنشان ساخت که  $C_{\text{real}} = 0$  برای همه نمونه های آب می باشد. نتایج کمی خلاصه سازی شده در جدول 4 فهرست شده است. مقادیر بازیابی سوارسازی شده بین  $87 (\pm 6)$  تا  $99 (\pm 6)$  برای نمونه های آب و فاضلاب و بین  $88 (\pm 7)$  و  $95 (\pm 8)$  برای نمونه های آب میوه بدست آمده است. مقادیر بازیابی سوارسازی شده بالا نشان داده است که هیچ اثر ماتریس معنی



داری در نمونه های واقعی مشاهده نگردید. در نتیجه، روش مطرح شده صحت رضایت بخش و قابلیت خوبی را در تحلیل OPP ها در نمونه های آب و آب میوه نشان داده است.

### 3-7- کنترل کیفیت و بیمه کیفیت

برای تایید قابلیت پایایی داده های تحلیلی، یک بیمه کیفیت مناسب و روشهای کنترل کیفیت (QA/QC) برای نتایج اندازه گیری بکار بسته شد. یکی از روشهای QA/QC همان تخمین عدم قطعیت اندازه گیری تحلیلی میباشد. منابع اصلی عدم قطعیت در تحلیل کروماتوگرافی از جمله مقدار نمونه، مقادیر بازیایی، قابلیت تکرار و غلظت مربوط به قسمت بالایی LOD می باشند.



شکل 3- کروماتوگرام GC-CD-IMS که بعد از استخراج OPPها از فاضلاب کشاورزی بدست آمده است. (a)

خالی (b) نمونه سوار شده  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  (D, دیازینون P) پاراتیون

مقدار نمونه به برداشت حجم 5 میلی لیتری (برای مرحله DLLME) و 30 میکرولیتری (برای مرحله SPME) مربوط بوده است. عدم قطعیت نسبی حجم نمونه با معادله ذیل محاسبه گردید:

$$u_r(v_s) = \frac{\left(\frac{Tol_{vol}}{\sqrt{3}}\right)}{v} \quad (3)$$

که در آن  $Tol_{vol}$  تحمل بدست آمده از روی متون علمی است که در کاتالوگ های پی پت و میکروسرنگ ارائه شده و  $V$  هم حجم نمونه می باشد.

عدم قطعیت نسبی مربوط به بازیابی از سه آزمایش تکراری برای محلول سوار شده در میزان های غلظت انتخابی (0.1 and 1.0  $\mu\text{gL}^{-1}$ ) ارزیابی گردید و توسط معادله ذیل ارزیابی شد:

$$u_r(C_{\text{recovery}}) = \frac{\left(\frac{SD_{\text{rec}}}{\sqrt{n_{\text{rec}}}}\right)}{R_{\text{rec}}} \quad (4)$$

که در آن  $SD_{\text{rec}}$  انحراف استاندارد بازیابی های ارزیابی شده توسط سه آزمایش تکراری می باشد،  $n_{\text{rec}}$  تعداد آنالیزهای تکراری می باشد و  $R_{\text{rec}}$  میانگین بازیابی بدست آمده می باشد.

عدم قطعیت نسبی مربوط به قابلیت تکرار  $u_r(\text{rep})$  را می توان با معادله ذیل محاسبه نمود:

$$u_r(\text{rep}) = \frac{\left(\frac{SD_{\text{rep}}}{\sqrt{n_{\text{rep}}}}\right)}{R_{\text{rep}}} \quad (5)$$

که در آن  $SD_{\text{rep}}$  انحراف استاندارد بازیابی های ارزیابی شده توسط سه آزمایش تکراری می باشد،  $n_{\text{rep}}$  تعداد آنالیزهای تکراری می باشد و  $R_{\text{rep}}$  میانگین بازیابی بدست آمده می باشد.

عدم قطعیت نسبی با ماده آنالیز شده در غلظت LOD به ترتیب ذیل محاسبه گردید:

$$u_r(\text{LOD}) = \frac{\text{LOD}}{C_{\text{det}}} \quad (6)$$

$C_{\text{det}}$  غلظت ارزیابی شده برای بدست آوردن LOD می باشد.

سرانجام براساس عدم قطعیت های اشاره شده جداگانه ، عدم قطعیت ترکیب شده نسبی نتایج می تواند به ترتیب ذیل فرموله گردد:

$$u_r = \sqrt{(u_r(v_s))^2 + (u_r(C_{\text{recovery}}))^2 + (u_r(\text{rep}))^2 + (u_r(\text{LOD}))^2} \quad (7)$$

نیز، عدم قطعیت بسط یافته  $U$  به این ترتیب محاسبه می شود:

$$U = kx u_r \quad (8)$$

$U$  عدم قطعیت بسط یافته است، فاکتور  $k$  توزیع نرمال اندازه گیری است که یک میزان اطمینان تقریبی 95 درصد (معمولا  $k=2$  می باشد) است. بنا به جدول 4، مقادیر بسط یافته عدم قطعیت  $U$  که بوسیله DLLME-

SPME-GC-IMS تعیین گردیده بین 8.0 و 13.0% برای دیازینون، و در دامنه 9.9 و 13.6% برای

پاراتیون بدست آمد.

جدول 4- نتایج آنالیز شده برای نمونه های واقعی با استفاده از DLLME-SPME-GC-IMS

نمونه	ترکیب	مقدار افزوده ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	مقدار پیدا شده ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	بازیابی سوارسازی (%) a	عدم قطعیت					
					$u_r$ (نمونه) c	$u_r$ (بازیابی) d	$u_i$ (rep) <sup>e</sup>	$u_i$ (LOD) <sup>f</sup>	$u_i$ (%) g	$U_i$ (%) h
آب رودخانه	دیازینون	0.10	0.09 (5) <sup>f</sup>	98 (4) <sup>b</sup>	0.020	0.023	0.030	0.020	4.7	9.4
	پاراتیون	0.10	0.09 (6)	97 (5)	0.020	0.029	0.036	0.028	5.7	11.5
	دیازینون	1.00	0.99 (7)	99 (6)	0.020	0.036	0.043	0.020	6.2	12.5
	پاراتیون	1.00	0.98 (6)	98 (5)	0.020	0.031	0.032	0.028	5.6	11.2
آب دریاچه	دیازینون	0.10	0.09 (4)	93 (3)	0.020	0.019	0.021	0.020	4.0	8.0
	پاراتیون	0.10	0.09 (6)	90 (4)	0.020	0.024	0.033	0.028	5.3	10.6
	دیازینون	1.00	0.95 (7)	95 (4)	0.020	0.026	0.039	0.020	5.4	10.9
	پاراتیون	1.00	0.89 (8)	89 (6)	0.020	0.037	0.044	0.028	6.7	13.4
آب چاه	دیازینون	0.10	0.09 (6)	99 (4)	0.020	0.028	0.032	0.020	5.1	10.2
	پاراتیون	0.10	0.09 (7)	98 (5)	0.020	0.032	0.039	0.028	6.1	12.2
	دیازینون	1.00	0.98 (4)	98 (3)	0.020	0.020	0.021	0.020	4.0	8.1
	پاراتیون	1.00	0.97 (4)	97 (5)	0.020	0.028	0.022	0.028	4.9	9.9
فاضلاب کشاورزی	دیازینون	0.10	0.08 (7)	88 (5)	0.020	0.030	0.039	0.020	5.6	11.3
	پاراتیون	0.10	0.09 (5)	90 (7)	0.020	0.041	0.027	0.028	5.9	11.9
	پاراتیون	1.00	0.87 (8)	87 (6)	0.020	0.036	0.044	0.020	6.3	12.6
	دیازینون	1.00	0.89 (6)	89 (5)	0.020	0.028	0.034	0.028	6.2	12.5
آب سیب	پاراتیون	0.10	0.09 (4)	95 (8)	0.025	0.046	0.022	0.020	6.0	12.0
	دیازینون	0.10	0.09 (6)	94 (8)	0.025	0.045	0.033	0.030	6.8	13.6
	پاراتیون	1.00	0.94 (7)	94 (6)	0.025	0.036	0.038	0.020	6.1	12.2
	دیازینون	1.00	0.93 (6)	93 (4)	0.025	0.025	0.033	0.030	5.6	11.2
آب انگور	پاراتیون	0.10	0.09 (4)	91 (5)	0.025	0.030	0.022	0.020	4.9	9.8
	دیازینون	0.10	0.09 (7)	90 (6)	0.025	0.037	0.039	0.030	6.6	13.2
	پاراتیون	1.00	0.89 (4)	89 (9)	0.025	0.053	0.021	0.020	6.5	13.0
	پاراتیون	1.00	0.88 (5)	88 (7)	0.025	0.043	0.028	0.030	6.4	12.8

a بازیابی سوارسازی شده با آنالیز نمونه های واقعی سوارسازی شده با غلظت 0.10 و 1.00 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) محاسبه

گردید. b انحراف استاندارد نسبی، c عدم قطعیت استاندارد نسبی حجم های نمونه، d عدم قطعیت

استاندارد نسبی بازیابی، e عدم قطعیت استاندارد نسبی قابلیت تکرارپذیری، f عدم قطعیت استاندارد نسبی حدود

شناسایی، g عدم قطعیت ترکیبی نسبی، h عدم قطعیت بسط یافته ( $k=2$ ).

جدول 5- مقایسه روش DLLME-SPME با سایر روشهای استفاده شده برای تعیین OPPها

روش	نوع نمونه	دامنه دینامیک ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	LOD ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	درصد RS D	درصد بازیابی	منبع
DI-SPME-GC-MS	آب زیرزمینی	0.05-250	0.02	4.6-7.3	77-95	26
HS-SPME-GC-MS	آب رودخانه و آب	0.05-1	0.010-0.035	8-10	83-124	27
SBSE <sup>a</sup> -GC-PPD <sup>b</sup>	طبیعی	0.2-100	0.047	5.9-8.9	94-115	28
SPE <sup>c</sup> -DLLME-GC-PPD	آب دریاچه و آب	0.001-10	0.0003	3.6-6.5	98-106	29
DLLME-GC-FID	استخر	2.60-1000	0.85	4.4	84-98	30
SDME <sup>d</sup> -GC-PPD	آب چاه و آب مزرعه	10-500	1.20-1.48	5-11.8	76-107	31
$\mu$ SPE-HPLC-UV	آب و آب میوه	1-200	0.01	6.6-10.4	86-109	این
DLLME-SPME-GC-CD-IMS	آب پرتقال	0.015-3.000, 0.030-3.000	0.005-0.007, 0.010-0.015	5-9.4-9	87-99.88-95	مطالعه
	نوشیدنی های چای					
	آب، فاضلاب، آب میوه					

a استخراج با روش میله همزن جذبی، b شناساگر فتومتریک شعله، c استخراج فاز جامد، d میکرواستخراج قطره

منفرد

مقادیر رضایت بخش عدم قطعیت پایایی اطلاعات تحلیلی را توسط این روش آشکار کرده است.

### 3-8- مقایسه روش DLLME-SPME با سایر روشها

پارامترهای تحلیلی این روش با سایر مطالعات منتشره قبلی برای تعیین OPPها در نمونه های آب و آبمیوه مقایسه گردید (جدول 5). LODها و دامنه های دینامیک خطی پایین تر از مقادیر بدست آمده توسط اغلب روشها می باشد. مقادیر RSD با RSDهای گزارش شده سایر مطالعات قابل مقایسه می باشد. از اینرو، می توان گفت که روش DLLME-SPME یک روش مناسب برای تعیین غلظت قبل از آنالیز و میکرواستخراج OPPها در نمونه های واقعی هدف می باشد.

### 4- نتیجه گیری ها

در این مقاله، دو تا از روشهای میکرواستخراج با بیشترین قابلیت کاربرد یعنی DLLME و SPME در کنار هم رضایت بخش عمل کردند. کروماتوگرافی گازی-تخلیه کرونا-طیف سنجی تحرک یونی به شکل ابزار جداسازی برای جداسازی و تعیین OPPها صورت گرفت. روش مطرح شده به نام DLLME-SPME براساس روش تبخیر کامل اجرا شد.  $\text{HNTs-TiO}_2$  با تکنیک سل و ژل آماده شده و برای پوشش دهی SPME استفاده

گردید. روش مطرح شده با روشهای DLLME و SPME به طور جداگانه مقایسه گردید. این روش برای استخراج دیازینون و پاراتیون در آب رودخانه، آب چاه، آب دریاچه و فاضلاب کشاورزی استفاده گردید. کارایی استخراج این روش به ترتیب دو و سه مرتبه بهتر از SPME و DLLME به تنهایی بوده است. چون مرحله DLLME یک زمان استخراج کوتاه مدتی داشت (معمولا 5 الی 10 دقیقه)، هیچ افزایش معنی داری در زمان اجرا در روش جدید (در مقایسه با SPME به تنهایی) وجود نداشت. زمان آنالیز از دریافت نمونه تا آنالیز داده های نهایی کمتر از 1 ساعت بود. با ترکیب DLLME با SPME، عوامل چگالی سازی به طور برجسته ای تقویت گردید. این روش اجرای آسانی داشت. دقت رضایت بخش باعث شد که DLLME-SPME یک تکنیک آنالیز قابل اتکایی بشود. در روش مطرح شده، ما هیچ مشکلات تزریق مایع نداشتیم که منجر به آنالیزی با تداخلات کمتر گردید. روش DLLME-SPME می تواند به شکل روش استخراج توانمند و با کارایی عالی نگریسته شود که می تواند برای دامنه وسیعی از ماده های آنالیز شده با حلال های فرار و نیمه فرار توسعه یابد.

#### References

- [1] J. Yang, Y. Li, J. Wang, X. Sun, R. Cao, H. Sun, C. Huang, J. Chen, Molecularly imprinted polymer microspheres prepared by pickering emulsion polymerization for selective solid-phase extraction of eight bisphenols from human urine samples, *Anal. Chim. Acta* 872 (2015) 35-45.
- [2] C. Basheer, A.A. Alnedhary, B.S. Madhava Rao, S. Valliyaveetil, H.K. Lee, Development and application of porous membrane-protected carbon nanotube micro-solid-phase extraction combined with gas chromatography/mass spectrometry, *Anal. Chem.* 78 (2006) 2853-2858.
- [3] J. Aguirre, E. Bizkarguenaga, A. Iparraguirre, L.A. Fernández, O. Zuloaga, A. Prieto, Development of stir-bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of musks in vegetables and amended soils, *Anal. Chim. Acta* 812 (2014) 74-82.
- [4] C.L. Arthur, J. Pawliszyn, Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers, *Anal. Chem.* 62 (1990) 2145-2148.
- [5] H. Liu, P.K. Dasgupta, Analytical chemistry in a drop. Solvent extraction in a microdrop, *Anal. Chem.* 68 (1996) 1817-1821.
- [6] F. Rezaei, Y. Yamini, M. Moradi, B. Daraei, Supramolecular solvent-based hollow fiber liquid phase microextraction of benzodiazepines, *Anal. Chim. Acta* 804 (2013) 135-142.
- [7] M. Rezaei, Y. Assadi, M.R. Milani Hosseini, E. Aghaee, F. Ahmadi, S. Berijani, Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction, *J. Chromatogr. A* 1116 (2006) 1-9.
- [8] A. Spietelun, M. Pilarczyk, A. Klosowski, J. Namietnik, Current trends in solid-phase microextraction (SPME) fibre coatings, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4524-4537.
- [9] M.F. Alpendurada, Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis, *J. Chromatogr. A* 899 (2000) 3-14.
- [10] M.H. Banitaba, S.S. Hosseiny Davarani, S. Kazemi Movahed, Comparison of direct headspace and headspace cold fiber modes in solid phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons by a new coating based on poly(3,4-ethyleneedioxythiophene)/graphene oxide composite, *J. Chromatogr. A* 1325 (2014) 23-30.
- [11] M.A. Farajzadeh, D. Djozan, P. Khorram, Development of a new dispersive liquid-liquid microextraction method in a narrow-bore tube for preconcentration of triazole pesticides from aqueous samples, *Anal. Chim. Acta* 711 (2012) 70-78.
- [12] M.A. Farajzadeh, M.R. Afshar Mogaddam, A.A. Aghdam, Comparison of air-agitated liquid-liquid microextraction technique and conventional dispersive liquid-liquid micro-extraction for determination of triazole pesticides in aqueous samples by gas chromatography with flame ionization detection, *J. Chromatogr. A* 1300 (2013) 70-78.
- [13] M. Serrano, T. Chatzimatakis, M. Gallego, C.D. Stalikas, 1-Buryl-3-aminopropyl imidazolium-functionalized graphene oxide as a nanoadsorbent for the simultaneous extraction of steroids and  $\beta$ -blockers via dispersive solid-phase microextraction, *J. Chromatogr. A* 1436 (2016) 9-18.

- [14] R. Celano, A.L. Piccinelli, L. Campone, L. Rastrelli, Ultra-preconcentration and determination of selected pharmaceutical and personal care products in different water matrices by solid-phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction prior to ultra-high pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry analysis, *J. Chromatogr. A* 1355 (2014) 26-35.
- [15] M. Saraji, B. Farajmand, Microporous silica with nanolayer structure coated with renewable organic solvent film as a novel extracting phase: a combination of solid- and liquid-phase microextraction, *Anal. Chim. Acta* 721 (2012) 61-67.
- [16] M.T. Jafari, M. Saraji, H. Sherafatmand, Design for gas chromatography-corrina discharge-ion mobility spectrometry, *Anal. Chem.* 84 (2012) 10077-10084.
- [17] M. Saraji, M.T. Jafari, M. Mousaddegh, Halloysite nanotubes-titanium dioxide as a solid-phase microextraction coating combined with negative corona discharge-ion mobility spectrometry for the determination of parathion, *Anal. Chim. Acta* 926 (2016) 55-62.
- [18] M.A. Farajzadeh, B. Feriduni, M.R. Afshar Mogaddam, Development of a new extraction method based on counter current salting-out homogenous liquid-liquid extraction followed by dispersive liquid-liquid microextraction: application for the extraction and preconcentration of widely used pesticides from fruit juices, *Talanta* 146 (2016) 772-779.
- [19] C.L. Rainey, D.E. Bors, J.V. Goodpaster, Design and optimization of a total vaporization technique coupled to solid-phase microextraction, *Anal. Chem.* 86 (2014) 11319-11325.
- [20] M.J. George, L. Marjanovic, D.B. Williams, Solvent-assisted headspace sampling using solid phase microextraction for the analysis of phenols in water, *Anal. Chem.* 87 (2015) 9559-9562.
- [21] M.M. Vázquez, P.P. Vázquez, M.M. Galera, M.D. García, Determination of eight fluoroquinolones in groundwater samples with ultrasound-assisted ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction prior to high-performance liquid chromatography and fluorescence detection, *Anal. Chim. Acta* 748 (2012) 20-27.
- [22] C.M. Kahua, P.K. Boss, Sample preparation optimization in wine and grapes: dilution and sample/headspace volume equilibrium theory for headspace solid-phase microextraction, *J. Chromatogr. A* 1192 (2008) 25-35.
- [23] A.G. Kumara, A.K. Malika, D.K. Tewary, B. Singh, A review on development of solid phase microextraction fibers by sol-gel methods and their applications, *Anal. Chim. Acta* 610 (2008) 1-14.
- [24] P. Konieczka, J. Namieśnik, Estimating uncertainty in analytical procedures based on chromatographic techniques, *J. Chromatogr. A* 1217 (2010) 882-891.
- [25] J.L. Martínez Vidal, M. Moreno Frías, A. Garrido Frenich, F. Olea-Serrano, N. Olea, Determination of endocrine-disrupting pesticides and polychlorinated biphenyls in human serum by GC-ECD and GC-MS-MS and evaluation of contributions to the uncertainty of the results, *Anal. Bioanal. Chem.* 372 (2002) 766-775.
- [26] A. Menezes Filho, F.N. dos Santos, P.A. Pereira, Development, validation and application of a method based on D<sub>2</sub>-SPME and GC-MS for determination of pesticides of different chemical groups in surface and groundwater samples, *Microchem. J.* 96 (2010) 139-145.
- [27] D.A. Lambropoulou, T.A. Albanis, Optimization of headspace solid-phase microextraction conditions for the determination of organophosphorus insecticides in natural waters, *J. Chromatogr. A* 922 (2001) 243-255.
- [28] Z. Xiao, M. He, B. Chen, B. Hu, Polydimethylsiloxane/metal organic frameworks coated stir bar sorptive extraction coupled to gas chromatography-flame photometric detection for the determination of organophosphorus pesticides in environmental water samples, *Talanta* 156-157 (2016) 126-133.
- [29] S. Samadi, H. Sereshchi, Y. Assadi, Ultra-preconcentration and determination of thirteen organophosphorus pesticides in water samples using solid-phase extraction followed by dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography with flame photometric detection, *J. Chromatogr. A* 1219 (2012) 61-65.
- [30] M.A. Farajzadeh, M.R. Afshar Mogaddam, S. Rezaee Aghdam, N. Nouri, M. Ilamorzad, Application of elevated temperature-dispersive liquid-liquid microextraction for determination of organophosphorus pesticides residues in aqueous samples followed by gas chromatography-flame ionization detection, *Food Chem.* 212 (2016) 198-204.
- [31] E. Zhao, L. Han, S. Jiang, Q. Wang, Z. Zhou, Application of a single-drop microextraction for the analysis of organophosphorus pesticides in juice, *J. Chromatogr. A* 1114 (2006) 269-273.
- [32] X. Zheng, L. He, Y. Duan, X. Jiang, G. Xiang, W. Zhao, S. Zhang, Poly(ionic liquid) immobilized magnetic nanoparticles as new adsorbent for extraction and enrichment of organophosphorus pesticides from tea drinks, *J. Chromatogr. A* 1358 (2014) 39-45.

# ترجمه فا



## TarjomeFa.Com

برای خرید فرمت ورد این ترجمه، بدون واتر مارک، اینجا کلیک نمایید.

این مقاله، از سری مقالات ترجمه شده رایگان سایت ترجمه فا میباشد که با فرمت PDF در اختیار شما عزیزان قرار گرفته است. در صورت تمایل میتوانید با کلیک بر روی دکمه های زیر از سایر مقالات نیز استفاده نمایید:

لیست مقالات ترجمه شده ✓

لیست مقالات ترجمه شده رایگان ✓

لیست جدیدترین مقالات انگلیسی ISI ✓

سایت ترجمه فا ؛ مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده از نشریات معتبر خارجی