

## چکیده

کارایی روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی و کروماتوگرافی گازی با آشکار ساز فوتومتر شعله ای (DLLME-GC-FPD) برای تفکیک ترکیبات بوتیل و فنیل تین در نمونه های آبی بعد از مشتق سازی با سدیم تترااتیل بورات ( $\text{NaBEt}_4$ ) مورد ارزیابی قرار گرفت. بعضی از پارامترهای مهم مثل pH، میزان ( $\text{NaBEt}_4$ )، زمان مشتق سازی، نوع و حجم حلال های استخراج کننده و پخش کننده، زمان استخراج و اثر نمک برآورد و بهینه سازی شد. تحت شرایط بهینه، فاکتور تغلیظ بالا (825-1036) و حد تشخیص پایین (1-0/2 نانوگرم بر لیتر) بدست آمد. منحنی های کالیبراسیون برای آنالیت های مورد نظر در محدوده 0/5-1000 نانوگرم بر لیتر (بر حسب Sn) خطی بودند. انحراف استاندارد نسبی (RSDs) برای استخراج 20 نانوگرم بر لیتر از ترکیبات بوتیل و فنیل تین (بر حسب Sn) با استفاده از استاندارد داخلی، از 2/3 تا 5/9 % ( $n=7$ ) و بدون استفاده از استاندارد داخلی، از 4/1 تا 8/8 % ( $n=7$ ) بود. نمونه های آب رودخانه و دریا با استفاده از روش پیشنهاد شده با موفقیت آنالیز شدند. بازده نسبی ترکیبات مورد مطالعه در نمونه های آب دریا و رودخانه با مقدار 10 و 100 نانوگرم بر لیتر از ترکیبات بوتیل و فنیل تین (بر حسب Sn) که به صورت دستی اضافه شدند، % (82/5-104/7) محاسبه شد.

اندازه گیری ترکیبات آلی قلع در آب به روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی و کروماتوگرافی گازی

فصل اول : مقدمه و تئوری

1	1-1- عنصر قلع (Sn).....
3	2-1- مروری بر ترکیبات آلی قلع.....
5	3-1- کاربردها و منابع آلودگی ترکیبات آلی قلع.....
6	1-3-1- مونو و دی ارگانوتین ها.....
6	1-1-3-1- پایدار کننده های PVC.....
7	2-1-3-1- کاربردهای دیگر.....
7	2-3-1- ترکیبات تری ارگانوتین.....
7	1-2-3-1- پوششهای ضد رسوب خزه.....
10	2-2-3-1- سم ها.....
10	4-1- اثرات محیطی، سمیت و قوانین.....
10	1-4-1- حلالیت ترکیبات آلی قلع.....
11	2-4-1- پایداری و تخریب ترکیبات آلی قلع.....
12	5-1- تجمع زیستی ترکیبات آلی قلع.....
12	6-1- غلظتهای گزارش شده ترکیبات آلی قلع در محیط زیست.....
14	7-1- سمیت.....

عنوان	صفحه
8-1- خطرآت ترکیبات آلی قلع برای سلامتی انسان.....	16
9-1- قوانین.....	17
1-9-1- رنگهای ضد رسوب خزه.....	17
2-9-1- آفت کشها در کشاورزی.....	18

### فصل دوم : آنالیز ترکیبات آلی قلع

1-2- روشهای دستگاہی برای آنالیز ترکیبات آلی قلع.....	20
2-2- انواع روشهای مشتق سازی.....	22
1-2-2- مشتق سازی با عوامل گرینیارد.....	22
2-2-2- تولید هیدرید.....	23
3-2-2- اتیل دار کردن با سدیم تترا اتیل بورات.....	23
3-2- روشهای استخراج ترکیبات آلی قلع.....	25
1-3-2- استخراج مایع - مایع.....	25
2-3-2- استخراج با فاز جامد.....	26
3-3-2- میکرواستخراج با فاز جامد.....	27
4-3-2- میکرواستخراج با فاز مایع.....	28
4-2- روشهای استخراجی سریع.....	29
1-4-2- استخراج همراه شده بامیکروویو.....	29
2-4-2- استخراج با سیال فوق بحرانی.....	31
3-4-2- استخراج مایع با فشار تنظیم شده.....	32

عنوان	صفحه
2-4-4- استخراج با میله مغناطیسی چرخان.....	32
<b>فصل سوم : میکرواستخراج مایع - مایع پخشی</b>	
3-1-1- اصول اجرایی میکرواستخراج مایع-مایع پخشی.....	35
3-2- روابط تئوری میکرواستخراج مایع-مایع پخشی.....	36
3-3- ویژگی حلال ها.....	39
3-4- مقایسه روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی با روشهای مشابه.....	40
<b>فصل چهارم : کارهای تجربی</b>	
4-1-1- مواد و ابزار.....	42
4-1-1-1- مواد شیمیایی و معرف ها.....	42
4-2-1-1- تجهیزات و وسایل مورد نیاز.....	44
4-2-2- روش استخراج و اندازه گیری ترکیبات آلی قلع در آب.....	46
4-3-1-3- بهینه سازی شرایط استخراج.....	48
4-3-1-1- روش بررسی اثر نوع حلال پخش کننده.....	48
4-3-2-2- روش بررسی اثر حجم حلال پخش کننده.....	48
4-3-3-3- روش بررسی اثر نوع حلال استخراج کننده.....	49
4-3-4-4- روش بررسی اثر حجم حلال استخراج کننده.....	50
4-3-5-5- روش بررسی اثر زمان مشتق سازی.....	50
4-3-6-6- روش بررسی اثر مقدار واکنشگر مشتق ساز.....	50

عنوان	صفحه
7-3-4- روش بررسی اثر pH .....	51
8-3-4- روش بررسی اثر زمان استخراج .....	51
9-3-4- روش بررسی اثر افزایش نمک .....	51
4-4- روش بررسی تکرار پذیری میکرو استخراج مایع - مایع پخشی .....	52
5-4- روش محاسبه فاکتور تغلیظ .....	52
6-4- روش تهیه منحنی کالیبراسیون در استخراج مایع - مایع پخشی .....	52
7-4- آنالیز نمونه‌های حقیقی .....	53

**فصل پنجم : بحث و نتیجه‌گیری**

1-5- بهینه سازی شرایط استخراج .....	56
1-1-5- اثر نوع حلال پخش کننده بر کارایی استخراج .....	56
2-1-5- اثر حجم حلال پخش کننده بر کارایی استخراج .....	57
3-1-5- اثر نوع حلال استخراج کننده بر کارایی استخراج .....	58
4-1-5- اثر حجم حلال استخراج کننده بر کارایی استخراج .....	60
5-1-5- اثر زمان مشتق سازی بر کارایی استخراج .....	61
6-1-5- اثر مقدار واکنشگر مشتق ساز بر کارایی استخراج .....	62
7-1-5- اثر pH بر کارایی استخراج .....	63
8-1-5- اثر زمان بر کارایی استخراج .....	64
9-1-5- اثر افزایش نمک بر کارایی استخراج .....	65
2-5- ارقام شایستگی .....	67

صفحه	عنوان
68	3-5- آنالیز نمونه‌های حقیقی.....
71	4-5- نتیجه گیری.....
71	6-5- پیشنهادات.....

## فهرست جداول

صفحه	عنوان
2	جدول 1-1- خواص عمده عنصر قلع.....
5	جدول 2-1- مثال هایی از کاربردهای ترکیبات آلی قلع.....
13	جدول 3-1- غلظت های گزارش شده ترکیبات آلی قلع.....
44	جدول 4-1- برخی از ویژگی های ترکیبات آلی قلع مورد استفاده.....
45	جدول 4-2- شرایط دستگاه کروماتوگراف گازی.....
56	جدول 5-1- مقایسه فاکتور تغلیظ ترکیبات آلی قلع با تغییر نوع فاز پخش کننده .....
	جدول 5-2- فاکتور تغلیظ ارزیابی شده برای ترکیبات آلی قلع با حلال های استخراجی مختلف
59	به روش DLLME.....
	جدول 5-3- خصوصیات تجزیه ای برای ترکیبات آلی قلع در نمونه های آبی با استفاده از روش
68	..... DLLME-GC-FPD
	جدول 5-4- نتایج آنالیز آب رودخانه تجن، قبل و بعد از اضافه کردن ترکیبات آلی قلع به روش
70	.....DLLME-GC-FPD
	جدول 5-5- نتایج آنالیز آب دریای خزر قبل و بعد از اضافه کردن ترکیبات آلی قلع به روش
70	.....DLLME-GC-FPD

## فهرست اشکال

صفحه	عنوان
6	شکل 1-1- مکانیسم احتمالی تخریب شدن PVC .....
9	شکل 1-2- رنگهای ضد تجمع خزه .....
9	شکل 1-3- رنگهای کوپلیمر خود-برآق کننده <sup>1</sup> .....
36	شکل 1-3- میکرواستخراج مایع - مایع پخشی .....
47	شکل 1-4- مراحل میکرواستخراج مایع - مایع پخشی .....
58	شکل 1-5- تغییرات فاکتور تغلیظ بر حسب حجم اتانول به عنوان حلال پخش کننده .....
60	شکل 2-5- اثر افزایش حجم کربن تتراکلراید بر روی حجم فاز ته نشین شده .....
61	شکل 3-5- تغییرات فاکتور تغلیظ بر حسب حجم کربن تتراکلراید .....
62	شکل 4-5- تغییرات فاکتور تغلیظ بر حسب زمان مشتق سازی .....
63	شکل 5-5- تغییرات فاکتور تغلیظ بر حسب مقدار عامل مشتق ساز .....
64	شکل 6-5- تغییرات فاکتور تغلیظ بر حسب pH .....
65	شکل 7-5- تغییرات فاکتور تغلیظ بر حسب زمان استخراج .....
66	شکل 8-5- تغییرات فاکتور تغلیظ بر حسب درصد نمک .....
69	شکل 9-5- کروماتوگرامهای نمونه های حقیقی آنالیز شده با روش DLLME-GC-FPD .....

<sup>1</sup> Self-polishing paints



**اندازه‌گیری ترکیبات آلی قلع در آب به روش  
میکرو استخراج مایع - مایع پخشی و  
کروماتوگرافی گازی**

# فصل اول

## مقدمه و تئوری

### 1-1- عنصر قلع (Sn)

قلع عنصری است با عدد اتمی 50 در جدول تناوبی که پنجاه و یکمین عنصر فراوان روی زمین است، اما کلاً فقط حدود 0/01% پوسته زمین را تشکیل می دهد. قلع ابتدا از سنگ قلع معدنی ( $\text{SnO}_2$ ) بدست می آید. بعضی از مهمترین نواحی معدنی این عنصر شامل استرالیا، روسیه، مالزی، برزیل و اندونزی است. نام tin از واژه قدیمی آلمانی Zin یا واژه نروژی tin می آید که به معنی شمش است. سمبل Sn از واژه لاتین Stannum استخراج شده است. جدول 1-1 بعضی از مهمترین خواص این عنصر را نشان می دهد.

قلع فلزی، به رنگ سفید-نقره ای (که  $\beta$ -tin است) شناخته شده، اما در حقیقت دو فرم آلوتروپیک

دارد:

- قلع خاکستری یا  $\alpha$ -tin (با ساختار مکعبی)
- قلع سفید یا  $\beta$ -tin (با ساختار چهاروجهی) که این فرم کاربردهای زیادی دارد.

تحت حرارتی با دمای 13/2 درجه سانتی گراد، قلع خاکستری به آرامی شروع به تبدیل به قلع سفید می کند. هنگامی که قلع سفید تا دمای پائین تر از 13/2 درجه سانتی گراد، سرد می شود، به آرامی به شکل خاکستری اش تبدیل می گردد (که با اضافه کردن اندکی آنتیموان یا بیسموت می توان از آن جلوگیری کرد).

جدول 1-1: خواص عمده عنصر قلع

عدد اتمی: 50	دمای ذوب: 231/93°C
جرم مولی: 118/710 g/mol	دمای جوش: 2602 °C
اولین انرژی یونیزاسیون: 708 kJ/mol	دومین انرژی یونیزاسیون 1411 kJ/mol
شکل الکترونی (در حالت پایه) $[Kr]4d^{10}5s^25p^2$	
شکل اکسیداسیون: (+4 و +2 و 0)	
ایزوتوپ های پایدار:	
عدد جرمی	فراوانی طبیعی (%)
112	0/97
114	0/66
115	0/34
116	14/54
117	7/68
118	24/22
119	8/59
120	32/58
122	4/63
124	5/79

تبدیل قلع از فرم سفید پایدار به خاکستری ناپایدار اولین بار در لوله ابزارهایی از جنس این فلز که در کلیساهای جامع اروپایی کاربرد داشت، در طول زمستان های سرد مشاهده شد. این فرآیند، که بسیاری از ابزارها را خراب می کند، آفت قلع یا مرض قلع نامیده شد.

قلع محدوده استفاده بسیار وسیعی دارد بعضی از مثالهای آن شامل موارد زیر است:

- قوطی های قلع: قلع در مقابل خوردگی مقاومت خوبی نشان می دهد و به همین دلیل به عنوان پوشش روی دیگر فلزات استفاده می شود.

- شیشه پنجره ها: شیشه های ذوب شده در حوضچه ای از قلع گداخته پاشیده می شوند. شیشه روی سطح قلع شناور می شود و صفحات شیشه جامد با سطوح صاف و همتراز (که نیاز به صیقل دادن بیشتر ندارند) تهیه می شوند. این روش فرآیند پیلکینگتون<sup>1</sup> نامیده می شود.

- آلیاژها: برنز یک آلیاژ از قلع و مس است؛ لحیم یک نوع آلیاژ تشکیل شده از قلع و سرب است؛ یک نوع آلیاژ که با نیوبوم تهیه می شود جهت تهیه سیم های فوق هادی کاربرد دارد.

- شواهد باستان شناسی وجود دارد که نشان می دهد مردم قلع را از 5500 سال پیش استفاده می کردند. این عنصر در سکه ها، مجسمه ها و دیگر اشیاء قدیمی شناسایی شده است.

اینها موارد استفاده عنصر قلع فلزی بود. ترکیبات آلی قلع، همانطور که در ادامه خواهد آمد، و همچنین

$\text{SnO}_2$  و هالیدهای قلع نیز موارد استفاده گوناگونی دارند [1-3].

## 1-2- مروری بر ترکیبات آلی قلع<sup>2</sup>

فلز قلع و آلیاژهای آن از آغاز عصر برنز مورد استفاده بوده اند. اما ترکیبات آلی قلع تنها در 150 سال اخیر شناخته شده اند. اولین مطالعات سازمان یافته در این خصوص در اواسط قرن 19 انجام یافته است.

<sup>1</sup> Pilkington process

<sup>2</sup> Organotin Compounds (OTs)

تقریباً تمام ترکیبات آلی قلع شامل یک اتم مرکزی Sn، همراه با هیبریداسیون  $SP^3$  هستند که به صورت کووالانسی متصل به حداکثر 4 گروه است. این گروه ها می توانند آلی یا غیر آلی باشند. در نتیجه می توان این ترکیبات را با فرمول کلی  $R_nSnX_{4-n}$  نمایش داد. که در آن R یک گروه آلی است که می تواند آلکیل یا آریل باشد و X یک گروه غیر آلی و معمولاً از دسته هالیدها، اکسیدها یا هیدروکسیدهاست. در فرمول کلی ترکیبات آلی قلع گروههای آلکیل روی اتم مرکزی Sn، می توانند مونو، دی، تری، و تترا آلکیل باشند که جهت تشخیص تعداد با، n، نمایش داده می شوند. این گروههای آلکیل گاهی آلیفاتیک، زنجیرهای بدون شاخه جانبی با معمولاً یک (متیل)، چهار (بوتیل)، یا هشت (اکتیل) اتم کربن است. همچنین گروههای آروماتیک (فنیل) نیز جانشین های مهمی برای تشکیل ترکیبات آلی قلع هستند [9].

در کتابهای شیمی آلی و معدنی هم ترکیبات آلی قلع دو ظرفیتی<sup>1</sup>، و هم بسیاری از مولکولهای کمپلکسی حاوی اتم قلع<sup>2</sup> را بررسی کرده اند، اما این مواد در بیرون از آزمایشگاهها کمیابند. فهرست زیر برخی از نمونه های ترکیبات آلی قلع را نشان می دهد.

•  $Bu_4Sn$ : تترا -n- بوتیل تین؛ بعضی از زنجیره های جانبی در ترکیبات آلی قلع خطی هستند، بنابراین تشخیص آنها بر اساس نام و علامت اختصاری شان امکان پذیر نیست (TeBuT).

•  $Bu_3SN^+$ : تری بوتیل تین (TBuT)

•  $Me_3Sn^+$ : تری متیل تین (TMeT)

•  $Ph_3Sn^+$ : تری فنیل تین (TPhT)

•  $MeSn^{3+}$ : مونومتیل تین (MMeT)

<sup>1</sup>- این هنگامی است که قلع در پایه اکسیداسیون ۲+ باشد، (Sn(II)). بیشتر مواقع قلع در پایه اکسیداسیون ۴+، (Sn(IV)) با هیبریداسیون  $SP^3$  قرار می گیرد.

<sup>2</sup>- این مواد شباهت زیادی با ساختارهای Si دارند، (مطمئناً به این دلیل که Sn و Si در جدول تناوبی هم گروه اند).

پیوند Sn-C در حضور آب، هیدروژن اتمسفر و حررات پایدار است. پرتو UV، اسیدهای قوی و عوامل الکتروفیلی می توانند پیوند Sn-C را بشکنند. انرژی تفکیک این پیوند در حدود 190-220 کیلوژول بر مول است. حلالیت ترکیبات آلی قلع عمدتاً به اندازه و تعداد استخلافات آلی R بستگی دارد [16].

### 3-1- کاربردها و منابع آلودگی ترکیبات آلی قلع

قلع عنصری است که بیشترین تعداد مشتقات ترکیبات آلی فلزی را در کاربردهای تجاری دارد. در این میان فقط، مونو-، دی- و تری ارگانوتینها بزرگترین اشل کاربردی را دارند. تترا ارگانوتینها از طرف دیگر به عنوان حد واسطی برای تولید دیگر ترکیبات آلی قلع کاربرد دارند. جدول 2-1 فهرستی از کاربردهای ممکن این مواد را دسته بندی کرده است.

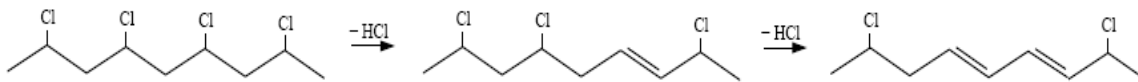
جدول 2-1: مثالهایی از کاربردهای ترکیبات آلی قلع [4]

کاربرد صنعتی	کارکرد	ترکیبات آلی قلع
پایدار کننده های PVC	پایدار سازی در برابر تخریب توسط نور و حرارت	$R_2SnX_2$ , $R_3SnX_3$ (R=Me, Bu, Oct)
رنگهای ضد رسوب خزه	آفت کش	$R_3SnX$ (R=Bu, Ph)
کشاورزی	سم های مختلف	$R_3SnX$ (R=Bu, Ph, Cy)
نگهدارنده های چوب	حشره کشهای و قارچ کشها	$Bu_3SnX$
تهیه شیشه	پیش ماده فیلم های $SnO_2$ روی شیشه	$Me_2SnX_2$ , $R_3SnX_3$ (R=Me, Bu)
محافظ لباس	آفت کش	$Ph_3SnX$
مزرعه داری	ضد کرم	$Bu_2SnX_2$

## 1-3-1-1- مونو و دی ارگانو تین ها

## 1-1-3-1- پایدار کننده های PVC

تولید انبوه ترکیبات آلی قلع در سال 1940 آغاز شد، در همان دوره تولید PVC نیز گسترش یافت. در آن زمان مشخص شد که افزودن میزان خاصی از ترکیبات آلی قلع می تواند مانع از تخریب شدن پلیمر PVC تحت تأثیر حرارت و نور شود. امروزه در حدود 70% از تولیدات سالانه ترکیبات آلی قلع به عنوان افزودنیهای پایدار کننده در صنایع پلاستیک استفاده می شود.



شکل 1-1: مکانیسم احتمالی تخریب شدن PVC

در شکل 1-1 یکی از مکانیسم های تخریب PVC نشان داده شده است. آنچه می بینیم یک واکنش زنجیره ای است که با یک دهیدروژناسیون اولیه شروع می شود. این فرایند می تواند در اثر دمای بالا یا پرتو UV آغاز شود. HCl که از پلیمر جدا می شود به عنوان یک کاتالیست عمل کرده و سرعت تخریب PVC را بیشتر می کند. ترکیبات آلی قلع با شکل  $R_2SnX_2$ ، از PVC به عنوان یک پاک کننده<sup>1</sup> HCl، محافظت کرده، و از عملکرد کاتالیزوری HCl جلوگیری می کنند. به جرات می توان گفت که ترکیبات آلی قلع از جمله بهترین پایدار کننده ها هستند. زیرا هر عامل بازی باید به اندازه کافی قوی باشد تا HCl را مهار کند، اما نباید آنقدر قوی باشد که خود باعث عمل تخریب PVC شود.

همین ترکیبات آلی قلع به عنوان آنتی اکسیدان نیز عمل می کنند. آنها با رادیکالهای آزاد که در طول فرآیند تخریب شدن ایجاد می شوند، واکنش می دهند، زیرا در حضور اکسیژن PVC به دو ماکرو رادیکال

<sup>1</sup> scavenging

شکسته می شود. میزان مصرف ترکیبات آلی قلع به عنوان پایدار کننده در PVC، حدود 0/3-0/5 % متغیر است [5].

### 1-3-1-2- کاربردهای دیگر

متیل و بوتیل تین تری کلراید همچنین به عنوان جایگزین  $\text{SnCl}_4$  برای پوشش دادن شیشه با  $\text{SnO}_2$  به کار می روند، بعضی از این پوششها باعث تولید شیشه های ضد خراش، هادی و ... بر اساس ضخامت لایه  $\text{SnO}_2$  پوشش داده شده می شوند.

یک کاربرد بسیار مهم دیگر دی ارگانوتینها، به خصوص دی بوتیل تین به عنوان کاتالیست در تولید فومهای پلی یورتان و سیلیکونها است. کاغذهای سیلیکونی شده، به عنوان کاغذ نان (برای پختن غذا و کیک) کاربرد دارند. بر اساس فرآیند تولید، این کاغذها می توانند حاوی غلظتهای بالای دی بوتیل تین (بالاتر از 0/14 میلی گرم بر گرم) و مونو بوتیل تین (بالاتر از 0/13 میلی گرم بر گرم) باشند؛ هنگامی که این کاغذهای سیلیکونی برای پخت غذا (در آون 170 درجه سانتی گراد) به قرار می گیرند، مونو، دی و حتی تری بوتیل تین در غذا به ترتیب در حداکثر غلظت 260، 270، 15 نانو گرم بر گرم تشخیص داده شده است [6].

### 1-3-2- ترکیبات تری ارگانوتین

تری ارگانوتین ها غالباً به عنوان بیوساید<sup>1</sup> یا عامل ضد زنده مصرف می شوند. مهمترین کاربرد آنها به عنوان عوامل ضد رسوب خزه<sup>2</sup> (عمدتاً تری بوتیل تین) و همچنین به عنوان آفت کش<sup>3</sup> در صنایع کشاورزی و نگهدارنده های چوب است.

<sup>1</sup> Biocides

<sup>2</sup> Antifouling agents

<sup>3</sup> Pesticides



### 1-2-3-1- پوشش‌های ضد رسوب خزه

ضد رسوب ها از نشست کردن و رشد ارگانیزم ها روی سطوح غوطه ور در آب مثل تورهای ماهیگیری، بدنه و قسمت شناور کشتی ها جلوگیری می کند. بسیاری از مواد شیمیایی مثل ترکیبات ارگانو جیوه، سرب، آرسنیک و ... می توانند به عنوان ضد رسوب استفاده شوند. بدیهی است که این مواد هنگامی که در مقادیر زیاد از آنها استفاده شود باعث ایجاد خطر برای محیط و سلامتی انسان می شوند. این مسئله دلیل جایگزینی آنها با تری بوتیل تین در سالهای 1960 بود.

دو نوع رنگ ضد رسوب خزه وجود دارد:

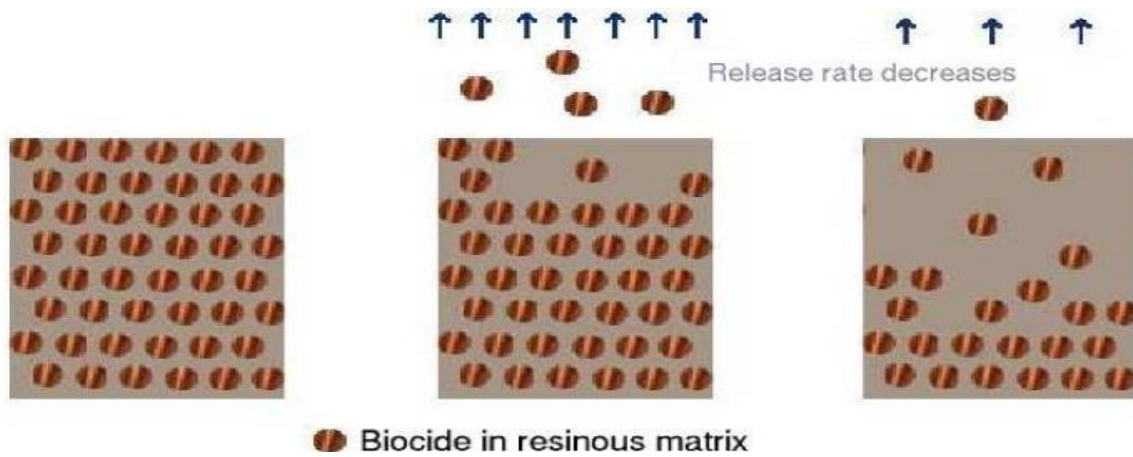
1. رنگهای ضد تجمع<sup>1</sup>

2. رنگهای کوپلیمر خود-برآق شونده<sup>2</sup>

رنگهای ضد تجمع به رنگ هایی گویند که عوامل فعال آنها (TBuT و ضد رسوب های دیگر) در شبکه رزینی پخش می شوند، سپس تری بوتیل تین از این ساختار خارج می شود، و یک لایه از آن روی سطح (مثلاً" بدنه کشتی) را می پوشاند که ارگانیزم هایی مثل خزه ها و جلبک ها نمی توانند روی آن نشست و تجمع کنند. مشکل این رنگها این است که سرعت رها سازی TBuT از رنگ، و تشکیل لایه غیر قابل کنترل است، به این صورت که پس از استفاده، تری بوتیل تین در ابتدا با سرعت بسیار بالایی رها می شود و با مرور زمان این سرعت کاهش می یابد. تأثیر ضد تجمعی این رنگها بین 0/5 تا 2 سال است و در بسیاری از کشورها استفاده از این دسته رنگهای ضد آلودگی ممنوع شده است [4].

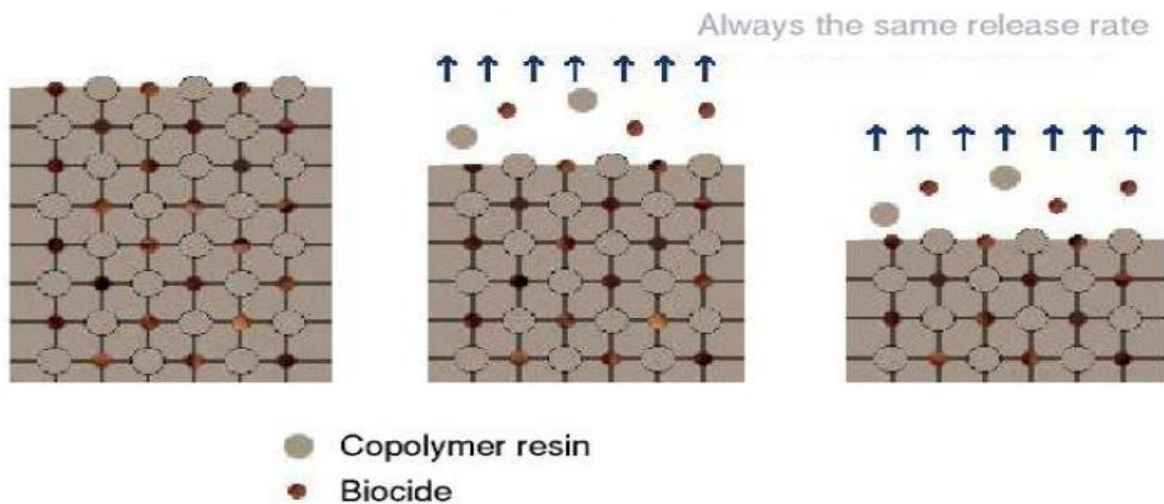
<sup>1</sup> Free association paints

<sup>2</sup> Self-polishing copolymer paints



شکل 1-2: رنگهای ضد تجمع خزه

در رنگهای کوپلیمر خود-برآق شونده ترکیبات ضد رسوب خزه به صورت شیمیایی با پلیمر (مثلاً پلی اکریلات) پیوند می دهد. عامل ضد رسوب شروع به منتشر شدن از سطح رنگ از طریق هیدرولیز پلیمر توسط آب دریا می کند. آب محیطی به آرامی به پوشش رنگ نفوذ می کند و عامل ضد رسوب همیشه با یک سرعت ثابت و به آرامی منتشر می شود. این رنگ ها برای محیط زیست بهترند. مدت عمر این رنگها به ضخامت پوشش رنگ بستگی دارد و به حدود 7 سال و بیشتر می رسد [7].



شکل 1-3: رنگهای کوپلیمر خود برآق شونده

### 1-3-2-2-سم ها

کاربرد کشاورزی سم های حاوی ترکیبات آلی قلع تا سال 1960 یکی دیگر از مهم ترین منابع آلودگی این مواد بود. این مساله بخاطر ورودی مستقیم آنها به خاک، آب و هوا توسط آبیاری و اسپری کردن سم است. تری متیل تین هیدروکساید و استات به عنوان قارچ کش استفاده می شدند که به دلیل ایجاد بیماری های مهم ممنوع شدند. به دلیل اثرات سمی گوناگونی که این آفت کشها بر ارگانسیم های مختلف می گذارند استفاده از آنها در بسیاری از کشورها محدود شده است [4].

### 4-1-1-اثرات محیطی، سمیت و قوانین

برای تعیین رفتار زیست محیطی این ترکیبات، ابتدا باید راجع به رفتار فیزیکی و شیمیایی آنها شناخت کافی وجود داشته باشد.

### 1-4-1-1- حلالیت ترکیبات آلی قلع

حلالیت در آب (در شرایط مختلف) یک فاکتور بسیار مهم است، زیرا به عنوان مثال بر روی سرعت تصفیه و توزیع نسبی آن بین آب و رسوب تأثیر می گذارد. مهمترین گونه های تری ارگانوتینها در آب، در pH پائین، کاتیونهای  $R_3Sn^+$  و در pH بالاتر،  $R_3SnOH$  هستند [8]. در آب دریا ارگانوتین کلریدها هم حائز اهمیتند. مشخص شده که حلالیت ترکیبات آلی قلع در آب وابستگی بسیار زیادی به میزان نمک، pH و دما دارد. عمدتاً حلالیت این ترکیبات با کاهش مقدار نمک، کاهش pH و بالا رفتن دما افزایش می یابد [9].

## 2-4-2- پایداری و تخریب ترکیبات ارگانوتین

در طبیعت تری ارگانوتینها (که سمی ترین گونه های ترکیبات آلی قلع هستند) تحت عمل تخریب به مونو و دی ارگانوتین های کمتر سمی و سپس به ترکیبات غیر آلی قلع تبدیل می شوند. این فرآیند از طریق از دست رفتن گروههای آلی از کاتیون Sn می باشد. برای این فرآیند پیوندهای Sn-C باید شکسته شوند، این اتفاق به چند طریق روی می دهد.



- فوتولیز: انرژی تفکیک پیوند Sn-C در حدود 190-220 کیلوژول بر مول است، اشعه UV با طول موج 290 نانومتر، حدود 400 کیلوژول بر مول انرژی دارد، بنابراین زمانی که جذب اتفاق می افتد پیوند Sn-C می شکند. اما فوتولیز در قسمت های عمیق آب و رسوبات ته دریا اهمیت چندانی ندارد. ترکیبات تری بوتیل تین تخریب نوری بیشتری نسبت به تری فنیل تین ها نشان می دهند.

- شکست بیولوژیکی: بعضی از باکتریها قادر به تخریب ترکیبات آلی قلع تحت شرایط خاص می باشند.
- شکست شیمیایی: پیوند Sn-C می تواند توسط هر دو عامل نوکلئوفیلی یا الکتروفیلی (مثل، اسیدهای معدنی، اسیدهای کربوکسیلی، فلزات قلیایی، ...) به طریق ناجورکافت شکسته شود.

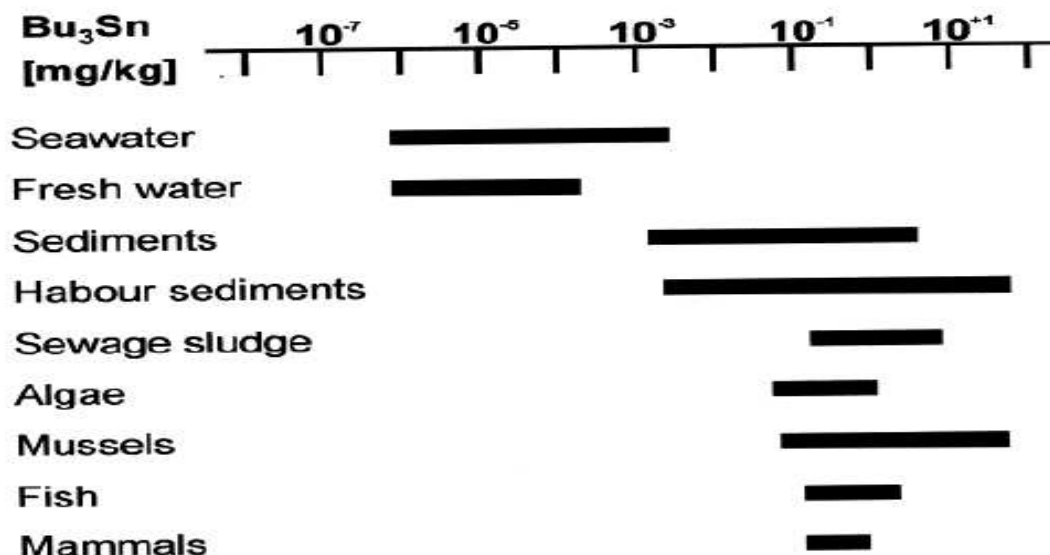
نیمه عمر ترکیبات آلی قلع به شدت نور، دما، انواع و میزان ارگانیسیم ها، خصوصیات ساختاری که ترکیبات آلی قلع در آن وجود دارند (رسوبات ته دریا، آب دریا و ...)، غلظت یون، pH و دیگر عوامل بستگی دارد، زمان نیمه عمر این ترکیبات در آب دریا از 6 روز تا چندین ماه گزارش شده است، اما این فاکتور در رسوبات ته دریا بین 1 تا 9 سال است. همانطور که مشاهده می شود رسوبات و گل و لای ته دریا به عنوان مخزن و انبار مهمی از ترکیبات آلی قلع به شمار می روند. همین مسئله باعث می شود آلودگی آنها همچنان تا سالها پس از متوقف شدن مصرفشان ادامه یابد [10,11].

## 5-1- تجمع زیستی ترکیبات آلی قلع

مهمترین ترکیبات گل و لای دریا هیدروکسید یا اکسید فلزات و سیلیکون هستند. از طرف دیگر بافت ماهی و صدف از پروتئین تشکیل شده که حاوی اتمهای نیتروژن است. ترکیبات آلی قلع گرایش زیادی به ترکیبات حاوی اتمهای نیتروژن و اکسیژن دارند، این گرایش به این دلیل است که ترکیبات آلی قلع به راحتی یک مرکز پنج یا شش کوئوردینه تشکیل می دهند که عنصر قلع توسط اتمهای الکترونگاتیو (مثل نیتروژن، اکسیژن و سولفور) کوئوردینه می شود. بنابراین، خاکها، رسوبات و گل و لای دریا و مواد ریزدانه متخلخل و همچنین توده های گیاهی ته دریا به عنوان مخزن و انباری برای ترکیبات آلی قلع عمل می کنند.

## 6-1- غلظتهای گزارش شده ترکیبات آلی قلع در محیط زیست

غلظت ترکیبات آلی قلع در یک ماتریکس خاص و در یک محل معین، به فاکتورهای زیادی وابسته است. شکل 4-1 گوناگونی گسترده تری بوتیل تین را در ساختارهای مختلف نشان میدهد.



شکل 4-1: محدوده غلظت TBuT در ساختارهای مختلف سیستم های آبی [4]

و در نهایت جدول 3-1 غلظت بعضی از ترکیبات آلی قلع گزارش شده، در ساختارهای مختلف محیطی را نشان می دهد.

جدول 3-1 غلظتهای گزارش شده ترکیبات آلی قلع [4]

مکان	ساختار	غلظت (نانوگرم بر گرم)	ترکیب
تایوان دریای مدیترانه لیمبورگ، بلژیک ژاپن	صدف دریایی جگر دلفین رسوبات منطقه کشتی سازی کبد انسان	406/6 200 1150 18	مونوبوتیل تین
تایوان دریای مدیترانه لیمبورگ، بلژیک، ژاپن	صدف دریایی جگر دلفین رسوبات منطقه کشتی سازی کبد انسان	280/9 1600 1670 66	دی بوتیل تین
تایوان دریای مدیترانه فرانسه اسکاندولا وستیندر - هلند لیمبورگ - بلژیک ژاپن	صدف دریایی جگر دلفین آب دریا آب دریا رسوبات دریاچه رسوبات منطقه کشتی سازی کبد انسان	417/2 400 12/7-21/9 ng/l 7/2 ng/l 400-520 6600 <2/0	تری بوتیل تین
ژاپن	خرچنگ نعل اسبی	بالاتر از 12000	تری فنیل تین

## 7-1- سمیت

در حالیکه قلع در شکل معدنی خود غیر سمی است، سم شناسی ترکیبات آلی قلع بسیار پیچیده به نظر می رسد. سمیت این ترکیبات شدیداً بستگی به طبیعت و تعداد گروههای آلکیل شان دارد. به طور عمده می توان گفت که سمیت با افزایش تعداد گروههای آلی افزایش می یابد (البته تترا ارگانوتین ها در این مورد استثنا هستند)، همچنین ترکیبات سه استخلافی آنها مثل تری بوتیل تین ها بالاترین سمیت را دارند چرا که شدیداً قطبی اند. مونو و تترا ارگانوتین ها سمیت بسیار کمی دارند، به این دلیل که عملاً غیر قطبی اند<sup>1</sup>. قطبیت نقش بسیار مهمی را در سرعت پخش و تجمع یک ترکیب در بافت بدن یک ارگانایسم زنده دارد و در نتیجه اثر سمیت ترکیب را به وضوح معین می کند.

لازم به ذکر است که گاهی، تترا ارگانوتینها یک اثر سمی تأخیری را نشان می دهند، به این معنی که این ترکیبات به تری ارگانوتینها تبدیل می شوند. ترکیبات آلی قلع قادرند به یکدیگر تبدیل شوند، بنابراین حضور یک ماده غیر سمی مثل تترا ارگانوتین می تواند خطرناک باشد چرا که امکان دارد به ساختارهای دیگر خود تخریب شود.

افزایش در طول زنجیره آلی، در بیشتر مواقع باعث کم شدن سمیت می شود. تترااتیل تین استات  $(Et_3SnOCOME)$  سمی ترین ترکیب آلی قلع برای پستانداران است. ولی مشتقات اکتیل تین برای ارگانایسمها کاملاً غیر سمی هستند (به همین دلیل این ترکیبات بیشتر به عنوان پایدار کننده های PVC و مواد بسته بندی غذا استفاده می شوند). اثرات مضر ترکیبات آلی قلع برای بسیاری از موجودات زنده دریایی، دسته بندی شده است. سطح غلظت بسیار کم میکروگرم بر کیلوگرم یا نانوگرم بر لیتر آنها می تواند اثر نیمه کشنده یا کشنده روی محدوده وسیعی از ارگانایسم های آبی مثل خزه ها، زئوپلانکتونها و بعضی از ماهیها داشته باشد.

<sup>1</sup> - به دلیل قطبیت بسیار کمی که ترکیبات تترا ارگانوتین دارند، حلالیت بسیار کمی دارند و در نتیجه دسترسی پذیری بیولوژیکی کمی دارند.

بعلاوه به نظر می رسد که ترکیبات آلی قلع بر ترشحات شیمیایی غدد درون ریز ارگانسیم ها تأثیر بگذارند و اثر معکوس روی سیستم تناسلی آنها داشته باشند.

مسمومیت حاد ناشی از یک ترکیب با اثر گذاری کوتاه و شدید و با یک بار قرار گرفتن در معرض آن ماده اتفاق می افتد. در بیشتر مواقع از درصد زنده ماندن یک گروه از ارگانسیم ها جهت بدست آوردن ایده ای برای این سمیت استفاده می شود. مقداری از ماده که در صورت مصرف آن فقط 50% از ارگانسیم ها زنده می مانند را LD50<sup>1</sup> (دز کشنده 50) گویند. این پارامتر گاهی برای تشخیص سمیت یک ترکیب به کار می رود. مانند بقیه مواد شیمیایی LD50 برای ترکیبات آلی قلع خیلی بالاتر از غلظت موجود گزارش شده در محیط زیست است. مسمومیت مزمن یک ترکیب اثرات ناشی از قرار گرفتن در معرض این مواد به صورت مکرر یا طولانی مدت است. خطر مسمومیت مزمن به سختی از مسمومیت حاد قابل تشخیص است [12].

ظهور خصوصیات جنسی نرینه در جنس ماده را ایمپوسکس<sup>2</sup> گویند. مطالعات گوناگون نشان داده است که این پدیده در میان شکم پایان بسیار اتفاق می افتد، بعضی از گونه های شکم پایان زمانی که در معرض تری بوتیل تین قرار گرفته اند، افزایش سطح تستسترون در جنس ماده را نشان داده اند. در غلظتی حدود 1 نانوگرم بر لیتر قدرت باروری نیمی از جنس ماده حفظ می شود و در غلظت 3-5 نانوگرم بر لیتر همه ماده ها عقیم می شوند؛ بنابراین غلظتهای بالاتر از 0/5 نانوگرم بر لیتر باعث کاهش شدید جمعیت این موجودات می شود [13].

<sup>1</sup> Lethal dose 50

<sup>2</sup> Imposex



## 2-5-4- خطرات ترکیبات آلی قلع برای سلامتی انسان

تاکنون موارد گوناگونی از اثرات مسمومیت حاد انسانی گزارش شده است. اما خوشبختانه این گزارشات عمدتاً به مردمی محدود می شد که مستقیماً با خود ترکیبات آلی قلع مثل قارچ کشها سر و کار داشته اند. بعضی مسمومیت های گروهی نیز رخ داده است. یک نمونه از مسمومیت های گروهی حادثه استالینون<sup>1</sup> 1954 در فرانسه بود، استالینون دارویی بود که برای درمان سیاه زخم، کورک، التهاب موضعی و اکنه به کار می رفت. مهمترین اجزاء تهیه این دارو دی اتیل تین دی یدید (15 میلی گرم در هر کپسول) و لینولئیک اسید (100 میلی گرم در هر کپسول) بود. در آن سال به دلیل نقص در فرآیند تولید و یا شاید تحت تأثیر فاکتورهای فیزیکی مختلف احتمالاً ترکیبات دیگر آلی قلع به طور ناخواسته تشکیل شدند. در آن زمان تخمین زده شد که حدود 1000 نفر دارو را مصرف کرده اند، از این میان حدود 210 نفر مسموم شدند که 100 مورد مسمومیت منجر به مرگ شد. از بین همه افراد مسموم شده، فقط 10 نفر به طول کامل بهبود یافتند. مهمترین نشانه های بیماری سردرد، حالت تهوع، استفراغ، تداخل دید (مثل گریز از نور یا دو بینی) و تداخلات روانی بود. مرگهای اتفاق افتاده در خلال کما و یا به دلیل نارسائی قلب یا دستگاه تنفسی رخ می داد و بسیاری از نشانه های بیماری مربوط به ایجاد ادم<sup>2</sup> مغزی می شد. تشکیل ادم مغزی بعد از مسمومیت با ترکیبات آلی قلع در موش و میمون نیز مشاهده شده است. دُز تخمین زده شده تری اتیلن تین یدید خورده شده، 3 گرم در محدوده زمانی 6 تا 8 هفته بود. به نظر می رسد که تری اتیل تین یدید اولین دلیل این مسمومیت باشد. اثر ایمپوسکس در مورد مسمومیت مزمن برای بیش از 150 گونه ثبت شده است [14]. آشکار است که تری بوتیل تین اثر همومورنی مغایر بر روی بسیاری از ارگانسیم ها دارد و به همین دلیل است که باید تا زمانی که ایده ای برای اثرات طولانی مدت تری بوتیل و دیگر ترکیبات آلی قلع روی انسان وجود ندارد باید مراقبت بیشتری نسبت به آلودگی های ناشی از ترکیبات آلی قلع بعمل آورد.

<sup>1</sup> Stalinon incident

<sup>2</sup> Edema

مردمی که غذای دریایی و به خصوص ماهی بیشتری می خورند، مثل مردم ژاپن، در معرض میزان بالاتری از تری بوتیل قرار دارند. هر چند که سازمان جهانی سلامت اعلام کرده که خطر مستقیم ناشی از این ترکیبات برای سلامتی انسان وجود ندارد [15].

## 9-1- قوانین

### 1-9-1- رنگهای ضد رسوب خزه

اولین محدودیتهای قانونی برای استفاده رنگهای ضد رسوب خزه در سال 1982 وضع شد. به دلیل مشکلات بوجود آمده در خلیج آرکا، در فرانسه استفاده از این رنگها بر روی قایقهای کوچکتر از 25 متر ممنوع شد.

انگلستان از 1987 استفاده از تری بوتیل تین مصرف شده در رنگها را در سطوح بالاتر از 25 متر روی کشتیها و تجهیزات صید ماهی منع کرد. بنابراین از آن تاریخ همه رنگهای ضد رسوب خزه همچون آفت کشها جزء ترکیبات مضر ثبت شدند و یک کمیته ویژه ناظر بر آفت کشها باید مجوز فروش و مصرف آن را می داد. از 1987 رنگهای ضد رسوب تری بوتیل تین فقط در ظرفهای 20 لیتری در دسترس بود.

در نوامبر 1990 کمیته حمایت از محیط زیست دریایی<sup>1</sup> (MEPC) وابسته به سازمان دریانوردی بین المللی<sup>2</sup> (IMO) توصیه نامه ای را تنظیم کرد که دولتها را موظف به ترویج قوانین زیر می کرد:

- حذف استفاده از کشتی های غیر آلومینیمی کمتر از 25 متر طول
- حذف استفاده از رنگهای با سرعت متوسط انتشار بیشتر از 4 میکروگرم بر سانتیمتر مکعب در روز
- گسترش سیستم تناوبی

<sup>1</sup> Marine Environment Protection Committee

<sup>2</sup> International maritime organization:

آژانس ویژه سازمان ملل که وظیفه بهبود سلامت و امنیت دریایی و جلوگیری از آلودگیهای ناشی از کشتیها را به عهده دارد.

ژاپن نیز استفاده از تری فنیل تین و تری بوتیل تین را در سال 1990 به کلی ممنوع کرد. کشورهای دیگری که کاملاً مصرف رنگهای ضد رسوب خزه را ممنوع کردند سوئیس، اتریش و نیوزلند بودند [16-18].

### 1-9-2- آفت کشتهای در کشاورزی

استفاده از آفت کشتهای بر پایه ترکیبات آلی قلع در کشاورزی، در بسیاری از کشورها شدیداً ممنوع شده است؛ برای مثال در بلژیک، تنها آفت کشتهای دارای مجوز می توانند مورد استفاده قرار گیرند. زمانی که استفاده میزان بالای این مواد نیاز باشد، تایید نامه رسمی یک کمیته ویژه لازم است. این تایید نامه منحصرأً برای بعضی از آفت کشتهای کشاورزی و فقط به صورت سالی یکبار صادر می شود.

توسعه روشهای تجزیه ای برای تشخیص و کنترل آلودگی ها در محیط زیست رو به افزایش است. از آنجا که مقادیر موجود ترکیبات آلی قلع در ساختارهای زیست محیطی بسیار اندک است، استفاده از روشهای تجزیه ای با حساسیت و دقت بالا، برای شناسایی این ترکیبات مورد اهمیت قرار می گیرد.

# فصل دوم

## آنالیز ترکیبات آلی قلع

در متون مختلف روشهای زیادی برای تعیین ترکیبات آلی قلع مورد بررسی قرار گرفته است. در واقع هر مرحله در فرآیند تجزیه این مواد برای اطمینان پذیری و قیاس پذیری نتایج نهایی بسیار مهم و تعیین کننده است. این مراحل شامل، نمونه گیری، نگهداری نمونه و تجزیه است [19].

همانگونه که در بخشهای قبل گفته شد غلظتهای ترکیبات آلی قلع تغییر پذیری گسترده ای دارد، به عنوان مثال رسوبات و گیاهان یک منطقه به طور معنی داری مقدار ترکیبات آلی قلع بیشتری نسبت به آبهای اطرافشان دارند. بنابراین قبل از جمع آوری نمونه تنها این مسأله مهم نیست که نوع نمونه ای که گرفته می شود (مثل گیاه یا رسوب) مورد توجه قرار گیرد حتی اینکه نمونه چگونه تهیه شده (مثلاً از چه عمقی از آب نمونه گیری شده) نیز مهم است. تغییرات فصلی نیز در غلظت ترکیبات آلی قلع قابل چشمپوشی نیست<sup>1</sup>. پس از انجام نمونه گیری، نمونه ها گاهی برای چندین ماه قبل از انجام آنالیز ذخیره و نگهداری می شوند. برای کم

<sup>1</sup> - تغییرات فصلی بیشتر مربوط به مصرف بیشتر انسانی در طول بعضی فصول سال است مثلاً تری بوتیل تین در طول تابستان بیشتر وارد محیط زیست می شود چرا که ترافیک کشتی های تفریحی بیشتر است یا تأثیر سرما و گرمای هوا روی پدیده تخریب شدن مهم است.

کردن خطر تخریب شدن در طول مدت نگهداری نمونه، توصیه می شود که نمونه ها پس از جمع آوری فوراً در فریزر قرار گیرند.

## 2-1- روشهای دستگاهی برای آنالیز ترکیبات آلی قلع

روشهای تجزیه ای زیادی برای تشخیص ترکیبات آلی قلع در ساختارهای مختلف در دسترس است. این روشها حداقل باید حائز سه شرط باشند:

- حد تشخیص / اندازه گیری پائین: ترکیبات آلی قلعی وجود دارند که حتی در حد غلظتی 1 نانوگرم بر لیتر برای برخی از ارگانیکسم ها سمی اند. روش باید حداقل قادر به گزارش و تشخیص این مقادیر باشد.

- اختصاصی بودن: روش باید قادر به تمیز بین ترکیبات مختلف آلی قلع باشد. زیرا گوناگونی بسیار زیادی در سمیت و دسترس پذیری زیستی این ترکیبات وجود دارد.

- دقت و درستی خوب

دستگاههای زیادی می توانند برای تفکیک و تشخیص ترکیبات آلی قلع مورد استفاده قرار گیرند. امروزه کروماتوگرافی گازی<sup>1</sup> (GC)، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا<sup>2</sup> (HPLC) و کروماتوگرافی سیال فوق بحرانی<sup>3</sup> (SFC)، از مهمترین تکنیک های جداسازی برای این ترکیبات می باشند. به دنبال این روشهای جداسازی برای تشخیص قلع معمولاً از آشکارسازهایی مثل آشکارساز جذب اتمی<sup>4</sup> (AAS)، آشکارساز نشر اتمی<sup>5</sup> (AES)، اسپکترومتری جرمی<sup>6</sup> (MS)، آشکارساز فوتومتر شعله ای<sup>7</sup> (FPD) و پلاسمای کوپل شده

<sup>1</sup> Gas chromatography

<sup>2</sup> High performance liquid chromatography

<sup>3</sup> Supercritical fluid chromatography

<sup>4</sup> Atomic absorption spectrometry

<sup>5</sup> Atomic emission spectrometry

<sup>6</sup> Mass spectrometry

<sup>7</sup> Flame photometric detector

القایی - اسپکترومتری جرمی<sup>1</sup> (ICP-MS) بیشتر استفاده می شود [20-22]. اما آشکارسازهای تخصصی تری نیز وجود دارند که می توانند برای تشخیص مقادیر بسیار کم ترکیبات آلی قلع به کار گرفته شوند. پلاسمای تحریک شده با میکروویو - اسپکترومتری نشر اتمی<sup>2</sup> (MIP-AES)، آشکارساز تله الکترونی<sup>3</sup> (ECD) و آشکارساز فوتومتر شعله ای پالسی<sup>4</sup> (PFPD)، از این دسته اند [23-26].

در این کار تحقیقاتی، آنالیز دستگاهی ترکیبات آلی قلع مورد نظر با استفاده از دتکتور فوتومتر شعله ای (FDP) کوپل شده با GC انجام شده است.

تکنیک تجزیه ای کروماتوگرافی گازی به طور کلی کارایی خوبی دارد، معمولاً قبل از استفاده از روش دستگاهی کروماتوگرافی گازی، یک مرحله آماده سازی نمونه وجود دارد که برای طول مدت، راندمان و صحت کلیه مراحل تجزیه ای تعیین کننده است.

گاهی نمونه مورد نظر برای آنالیز، یک نمونه بافتی مثل بافت بدن ماهی یا نمونه گیاهان دریاییست. بنابراین برای استخراج ترکیبات آلی قلع از این نمونه ها ابتدا به انجام یک مرحله هضم بافت نیاز است. روش مرسوم آماده سازی نمونه برای گونه های آلی قلع در یک نمونه زیستی بر اساس استخراج یا صاف کردن با یک مخلوط متانول - اسید است، همچنین مهمترین روند برای جدا کردن ترکیبات آلی قلع از نمونه های بیولوژیکی و رسوبات بر اساس استفاده از عوامل اسیدی جهت هضم نمونه در حد واسط آبی یا متانولی توسط سونیکیشن، هم زدن، تکان دادن با ارتعاش شدید یا استخراج با سوکسله و توسط یک حلال آلی است [27]. عوامل کمپلکس دهنده (تروپولون، دی اتیل دی تیوکاربامات (DDTC)) نیز گاهی برای افزایش بازده استخراج اضافه می شوند. هیدرولیز نمونه های بافتی می تواند توسط استیک اسید، تترا متیل آمونیوم هیدروکساید (TMAOH) یا محلول اتانول - پتاسیم هیدروکساید انجام گیرد [28].

<sup>1</sup> Inductive coupled plasma - mass spectrometry

<sup>2</sup> Microwave induced plasma – atomic emission spectrometry

<sup>3</sup> Electron capture detector

<sup>4</sup> Pulsed flam photometric detector

به طور کلی برای مواد بیولوژیکی، رسوبات و نمونه های خاکی عملیات تصفیه سازی لازم است. این ساختارها توسط فلورسیل، سیلیکاژل، آلومینا یا رزینهای تبادل یونی پاکسازی می شوند. اخیراً سیالات فوق بحرانی هم برای استخراج ترکیبات آلی قلع از رسوبات با ارائه مزایایی چون کاهش در مراحل کاری و محدود کردن استفاده از حلالهای آلی سمی و پرخطر مورد کاربرد قرار گرفته اند [29].

ترکیبات آلی قلع حاضر در طبیعت عمدتاً قطبی و غیر فرارند، و در نتیجه گونه های یونی یا کمپلکس شده این ترکیبات نیاز به مشتق سازی به گونه های فرار برای آنالیز با GC دارند. برای مشتق سازی ترکیبات آلی قلع عمدتاً این روشها شامل الکیلاسیون با واکنشگر گرینیارد (RMgX) [30]، تشکیل هیدرید (کاهش) با سدیم تترا هیدروبورات ( $\text{NaBH}_4$ ) [32,31] و اتیلاسیون با سدیم تترا اتیل بورات ( $\text{NaBEt}_4$ ) است [33,34]. با انجام عمل مشتق سازی گونه های مونو، دی و تری ارگانوتین یونی و غیر فرار تبدیل به گونه های تترا ارگانوتین غیر قطبی و فرار می شوند.

## 2-2-انواع روشهای مشتق سازی

### 2-2-1-الکیل دار کردن با واکنشگر گرینیارد

یک واکنشگر گرینیارد (الکیل منیزیم بروماید) برای انجام میتیلاسیون [36,35]، اتیلاسیون [37,38]، پروپیلاسیون [28]، بوتیلاسیون [39]، پنتیلاسیون [40] یا هگزیلاسیون [41]، ترکیبات آلی قلع به کار می رود. مهمترین فاکتورهای اثر گذار در این روش غلظت و نوع واکنشگر گرینیارد است. پارامترهای دیگر مثل زمان واکنش، تکان دادن و دما نقش کمتری دارند.

مشتق سازی با واکنشگر گرینیارد فقط در حلال غیر قطبی قابل انجام است، چرا که این عوامل به شدت تحت تأثیر اسیدها، آب، الکلها، کتونها و ... غیره می باشد، این مسئله برای مواقعی که دی کلرومتان یا کلروفرم (قطبی) به عنوان حلال استخراج گر انتخاب می شوند مهم است. این عوامل باید جایگزین شوند و فاز

آلی استخراج شده باید با  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  خشک شود. یک مزیت واکنشگر گرینیارد این است که امکان تشکیل تترا ارگانوتینهای با وزن مولکولی بالاتر وجود دارد، که بسیار پایدارترند. این کار با افزایش طول گروه آلکیل واکنشگر گرینیارد، انجام می گیرد.

### 2-2-2- تولید هیدرید

هیدریدسازی ترکیبات آلی قلع عمدتاً هنگامی استفاده می شود که اسپکترومتری جذب اتمی (AAS) برای تشخیص انتخاب شده باشد [42]. این عمل می تواند به صورت on-line یا off-line مورد استفاده قرار گیرد. پارامترهای بحرانی شامل غلظت  $\text{NaBH}_4$ ، pH (عمدتاً حدود 2) و گونه اسید مورد استفاده، می باشد. برای ساختارهای آبی توان هیدرید سازی بالا جهت تفکیک از تداخلات ممکن ماتریکس مد نظر قرار می گیرد. هر چند برای ماتریسهای بسیار پیچیده همچون رسوبات و گیاهان، تداخلات جدی تری ممکن است در حضور غلظتهای بالای فلز اتفاق بیفتد [43]. روش تشکیل هیدرید به همراه استخراج مایع-مایع یا purge and trap مرسوم است. این روش مشتق سازی فقط برای متیل و بوتیل تینها با سرعت بازیافت مناسبی عمل می کند.

### 2-2-3- اتیل دار کردن با سدیم تترا اتیل بورات

دو روش شرح داده شده هیدرید سازی و الکیلاسیون با واکنشگر گرینیارد، برای مشتق سازی ترکیبات آلی قلع نسبتاً "غیر فرار به کار میروند. هر دو روش هنگامی که برای نمونه های محیطی به کار میروند، یکسری معایب دارند. مشتق سازی با سدیم تترا اتیل بورات ( $\text{NaBEt}_4$ ) اولین بار توسط هانیگات<sup>1</sup> و همکارانش انجام گرفت [44]، این روش می تواند در محیطهای آبی، متانولی یا اتانولی اتفاق بیفتد و قادر است به دنبال هر تکنیک استخراجی انجام گیرد. اتیل دار کردن ترکیبات آلی قلع با  $\text{NaBEt}_4$  برای تعیین این ترکیبات در نمونه

<sup>1</sup> Honeycutt



های محیطی، اولین بار توسط آسبی و همکارانش، انجام گرفت [45] و مشخص شد که برای قلع، اتیلاسیون با  $\text{NaBEt}_4$  نسبت به روش تولید هیدرید برتری دارد زیرا تحت تأثیر تداخلات بحرانی نیست یا حداقل به خوبی تداخلات را می پوشاند. همچنین این روش در موارد نمونه های آبی روشی بسیار مرسوم است، زیرا مشتق سازی در جا<sup>1</sup> قابل اجرا است. پس از مشتق سازی، ترکیبات آلی قلع می توانند روی ستون GC به تله بیافتند یا به داخل یک فاز آلی استخراج شوند.  $\text{NaBEt}_4$  تنها عاملی است که قادر به انجام اتیلاسیون کمی در محیط آبی یا حلالهای قطبی است و این مساله یک مزیت بزرگ برای استفاده از آن نسبت به واکنشگر گرینیارد یا سدیم تترا هیدرو بورات است.

در این روش مشکل کف کردن در طول استخراج نمونه های محیطی حاوی ترکیبات بوتیل تین رخ نمی دهد در حالیکه در مشتق سازی با روش تولید هیدرید این مشکل وجود دارد. فرآیند اتیلاسیون تکرار پذیری بالایی دارد و توسط تداخلات معدنی تحت تأثیر واقع نمی شود مشتقات اتیله دار شده الکیل تینها نسبت به الکیل تین های هیدرید دار شده، مقاومت حرارتی بیشتری دارند، بنابراین اتیلاسیون می تواند در فاز آبی انجام شود و به دنبال آن استخراج به طور همزمان انجام گیرد.

محدوده مناسب pH برای مشتق سازی بین 4 تا 6 است. در pH پائینتر از 4،  $\text{NaBEt}_4$  به سرعت تخریب می شود به دلیل اینکه واکنش با  $\text{H}^+$  اتفاق می افتد و در pH های بالاتر، ترکیبات آلی قلع به شکل هیدرید شان در می آیند. عمدتاً یک بافر استات برای تنظیم pH بین 4 و 5/5 لازم است. عوامل دیگری که بر روی بازده اتیلاسیون تأثیر می گذارند شامل زمان واکنش و غلظت  $\text{NaBEt}_4$  هستند.

<sup>1</sup> In situ

### 2-3- روشهای استخراج ترکیبات آلی قلع

به دلیل کم بودن غلظت ترکیبات آلی قلع در نمونه های آبی محیطی، که از حد تشخیص اکثر تکنیکهای دستگاهی کمتر است معمولاً نیاز به یک مرحله مقدماتی تغلیظ برای آنالیز کروماتوگرافی وجود دارد. روشهای استخراجی بسیاری تاکنون جهت پیش تغلیظ ترکیبات آلی قلع مورد استفاده واقع شدند که این روشها به اختصار مورد بررسی قرار می گیرند.

#### 2-3-1- استخراج مایع - مایع<sup>1</sup>

در استخراج مایع - مایع دو فاز وجود دارد که با هم غیر قابل امتزاجند. معمولاً یکی از فازها آب و دیگری یک حلالی آلی است. استخراج زمانی رخ می دهد که آنالیت حلالیت بیشتری در فاز آلی داشته باشد. فرآیند LLE توسط تکان دادن شدید فاز آلی و آبی در یک قیف جداکننده انجام می گیرد، پس از اختلاط به فازها اجازه داده می شود تا از هم جدا شوند. به طور عمده برای جداسازی ترکیبات آلی قلع پس از مشتق سازی، از حلالهای غیرقطبی (بنزن، سیکلوهگزان، تولوئن و ایزواکتان) جهت استخراج استفاده می شود و مشتقات الکیلۀ غیر قطبی شده این ترکیبات از فاز آبی خارج شده و به فاز آلی غیر قطبی استخراج می شوند. این روش به دلیل سهولت انجام و قابلیت استفاده در مقیاس صنعتی گسترش بسیار زیادی یافته است هر چند عملیات LLE معایبی همچون، نیاز به مصرف حجم زیاد حلال های آلی، تشکیل امولسیون و تولید آلودگی فراوان، نیاز به ابزار شیشه ای گران قیمت، احتمال آتش گیری، زمان طولانی جهت استخراجهای کمی، محدود بودن فاکتور تغلیظ، نیاز به چندین مرحله عملیات دستی و تکرار ناپذیری، کمتر مورد استفاده واقع می شود و در نتیجه امروزه به دلیل مشکلات ذاتی این روش، روشهای استخراج دیگری جایگزین آن شده اند [46-48].

<sup>1</sup> Liquid-liquid extraction

2-3-2- استخراج با فاز جامد<sup>1</sup>

هنگامی ماده حل شده در یک مایع توسط یک ماده جامد جذب می شود که ثابت توزیع آن ماده در فاز جامد بیشتر از فاز مایع باشد. به طور عمده استخراج با فاز جامد برای تغلیظ ترکیبات آلی نیمه فرار از مایعات به فاز جامد انجام می گیرد. نمونه مایع در تماس با توده فاز استخراج کننده جامد قرار می گیرد و تعادلی بین دو فاز برقرار می شود و به دنبال آن تفکیک فیزیکی (توسط سرریز کردن یا صاف کردن) فاز جامد و مایع انجام می گیرد. بر خلاف SPE, LLE یک فرآیند غیر تعادلی و شبه تعادلی است. جذب در SPE باید قادر به جذب سریع و برگشت پذیر اجزاء مورد نظر نمونه برای تعیین کمی باشد. انتخاب نوع جاذب بنا به مورد کاربرد شامل جاذبهای قطبی، غیرقطبی، پلیمری، سیلیکای پیوند داده شده، کربن گرافیتی، رزینهای پلیمری اختصاصی، جاذبهای تبادل یونی، جاذبهای با میزان جذب کنترل شده و جاذبهای ایمونو افینیتی یا ایمونو جاذبها و پلیمر های قالب مولکولی (MIP)<sup>2</sup>، می باشند.

درصد بازیافت روش SPE به pH، حجم نمونه، نوع و مقدار جاذب، غلظت نمونه، قدرت و حجم حلال شستشو دهنده در مرحله واجذب بستگی دارد. به طور کلی در روش SPE نسبت به LLE فاکتورهای تغلیظ بزرگتر بدست می آید اما از معایب روش اثر حافظه ای و گرفتگی ستون یا دیسک جاذب است. روش SPE قادر به مینیاتوریزه شدن به میکروچیپها است و همچنین قابلیت هم مسیر شدن با تکنیکهای کروماتوگرافی به صورت on-line دارد [46-48]. تغلیظ گونه های آلی قلع در نمونه های آبی توسط استخراج فاز جامد، با استفاده از C18 یا جاذب های کربن دار انجام می گیرد. آنالیت ها می توانند روی جاذب جامد برای انجام مشتق سازی باقی بمانند [49-51]، یا بعد از الکیله شدن در حد واسط آبی استخراج شوند [52].

<sup>1</sup> Solid phase extraction<sup>2</sup> Molecular imprinted polymers

2-3-3- میکرو استخراج با فاز جامد<sup>1</sup>

روش مینیاتوریزه کردن استخراج ها (میکرواستخراج)، با استفاده از جاذب فاز جامد، منجر به گسترش خانواده ای از روشهای میکرو استخراج شد که SPME [53-54]، مهمترین آنها بود. در این روش فرایند استخراج نمونه بدون حلال است که این مساله یکی از مزایای مهم آن محسوب می شود. SPME یک روش نسبتاً ساده و سراسر است که فقط شامل جذب و واجذب می شود، این روش با تکنیکهای کروماتوگرافی سازگار است و فرآیند آن به راحتی قابل اتوماتیک شدن است. بر خلاف SPE، SPME یک فرآیند تعادلی است به این معنی که فرآیند استخراجی جامع نیست و همه آنالیت را استخراج نمی کند بلکه مقدار کمی از آن استخراج می شود که نماینده کل مقدار آنالیت موجود در نمونه است. جاذب معمولاً یک پلیمر از جنس پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS)، به ضخامت  $7-100\text{ mm}$  است که بر روی قطعه ای از جنس سیلیکای جوش خورده<sup>2</sup>، پوشش داده شده است. این جاذب درون نمونه مایع غوطه ور شده یا در فضای فوقانی آن قرار می گیرد. آنالیتها بین مایع یا گاز اطراف آن و ماده جاذب توزیع می شوند و پس از مدتی به تعادل می رسند. سپس فیبر به داخل محل تزریق دستگاه اندازه گیری انتقال یافته و گونه ها واجذب حرارتی شده و وارد سیستم اندازه گیری می شوند. این روش مشکل آلوده شدن و گرفتگی کارتریج و استفاده از حلالهای سمی آلی را ندارد [46-48]. برای ترکیبات آلی قلع فیبرهای غیر قطبی مثل PDMS اغلب استفاده می شوند و برای استخراج گونه های بوتیل تین، فیبر در دمای اتاق و در فضای فوقانی نمونه قرار می گیرد. از SPME فضای فوقانی برای تعیین متیل تین و بوتیل تینها در آب، رسوبات و مایعات بیولوژیکی استفاده شده است [55-59]. همچنین استفاده از SPME فضای فوقانی کوپل شده با GC-PFPD برای تجزیه 14 ترکیب آلی قلع در نمونه های بیولوژیکی و محیطی گزارش شده است [57]. نتایج بدست آمده نشان می دهد که SPME فضای فوقانی به عنوان یک روش بسیار مناسب و جالب توجه برای تشخیص ترکیبات آلی قلع می باشد. از معایب این روش

<sup>1</sup> Solid phase microextraction

<sup>2</sup> Fused silica

می توان به عدم تکرار پذیری آن بهنگام تعویض فیبر اشاره کرد. همچنین امکان تخریب فاز جامد و ظهور آن بصورت پیک های مختلف در کروماتوگرام از دیگر معایب روش است.

### 2-3-4- میکرواستخراج با فاز مایع<sup>1</sup>

استفاده گسترده از حلالهای آلی در آزمایشگاههای تجزیه ای به دلیل اهمیت زیست محیطی و سلامتی چندان مطلوب نیست. در دهه اخیر چندین روش بدون حلال یا با مصرف کم حلال گسترش یافته است. یکی از روشها میکرواستخراج با حلال است که میکرو استخراج فاز مایع (LPME) نیز نامیده می شود [60]. LPME بر اساس روش استخراج مایع - مایع سنتی پایه گذاری شده است، با این تفاوت که فقط چند میکرولیتر از حلال آلی به عنوان فاز استخراجی استفاده می شود. این روش در مقایسه با فرآیندهای بر پایه استفاده از جاذب مثل SPME و SPE بسیار ارزان تر است. مشخص شده که میکرو استخراج قطره آویزان<sup>2</sup> (SDME)، یک روش پیش آماده سازی نمونه جایگزین رو به رشد است، اما دریافت و بازیافت چند میکرولیتر از یک حلال نیازمند ابزار ویژه دستی جهت آویزان نگه داشتن قطره حلال آلی است که معمولاً چیزی بیشتر از یک سرنگ GC نیست.

امکان استفاده از حجم های بسیار کوچکی از حلال جهت انجام پیش تغلیظ برای ترکیبات آلی فرار با روش قطره آویزان در فضای فوقانی نمونه های آبی وجود دارد. استخراج قطره آویزان فضای فوقانی برای ترکیبات آلی قلع مشتق سازی شده در آب یا ماتریکسهای دیگر به طور گسترده در چندین سال اخیر مورد استفاده قرار گرفته است [61]. همچنین در یک ابتکار دیگر از یک میله با لایه غشاء مایع تکیه داده شده<sup>3</sup> (SLMP) برای استخراج و پیش تغلیظ بوتیل تین و فنیل تین ها استفاده شده است و استخراج از محلول آبی دهنده به حلال آلی گیرنده انجام می گیرد [62]. این ابزار شامل یک لوله پلی پروپیلن است که یک انتهای

<sup>1</sup> Liquid phase microextraction

<sup>2</sup> Single drop microextraction

<sup>3</sup> Supported liquid membrane drop

میله فیلتر خلل و فرج داری است که توسط یک لایه حلال آلی مثل ایزواکتان خیسانده شده است این لایه حلال آلی در مجاورت فاز آبی قرار می گیرد و ترکیبات آلی قلع مشتق سازی شده از فاز آبی به داخل این لایه استخراج می شوند. به طور کلی از مزایای روش میکرواستخراج فاز مایع سرعت استخراج بالا، سادگی، ارزان بودن تجهیزات مورد نیاز و حجم کم حلال آلی مصرفی است.

#### 2-4- روشهای استخراجی سریع<sup>1</sup>

برای تجزیه ترکیبات آلی قلع علاوه بر روشهای کلاسیک روشهای استخراجی همچون استخراج همراه شده با میکروویو<sup>2</sup> (MAE) [64,63]، استخراج سیال فوق بحرانی<sup>3</sup> (SFE) [65,63-67] و استخراج مایع تحت فشار<sup>4</sup> (PLE) [63,67,68]، امکانات جدیدی را ارائه می دهند که کاهش مؤثر و قابل توجه در زمان استخراج و امکان پیوسته<sup>5</sup> کردن سیستم تجزیه ای از مزایای این روش ها به شمار می روند. به این متدها، روشهای استخراجی سریع (FEM) می گویند. هر یک از این روشها به اختصار مورد بررسی قرار می گیرند.

#### 2-4-1- استخراج همراه شده با میکروویو (MAE)

میکروویو ناحیه ای از تابش الکترومغناطیسی در محدوده طول موج بین 0/1-100 سانتی متر است که بین فرکانس رادیویی و مادون قرمز واقع شده است. مکانیسم حرارتی که امواج میکروویو ایجاد می کند از حرارت معمولی متفاوت است. حرارت معمولی از طریق رسانش و همرفت منتقل می شود حال آنکه حرارت میکروویو به خاطر اینست که انرژی الکترومغناطیسی از طریق هدایت یونی و چرخش دوقطبی به شکل انرژی گرمایی در می آید. کارایی MAE برای آماده سازی نمونه در کاربردهای محیطی برای ساختارهای جامد

<sup>1</sup> Fast extraction methods

<sup>2</sup> Microwave assisted extraction

<sup>3</sup> Supercritical fluid extraction

<sup>4</sup> Pressurized liquid extraction

<sup>5</sup> On-line

مختلف (مثل: خاک، رسوبات و بافت های بیولوژیکی) به اثبات رسیده است و ابزاری اختصاصی جهت پیش تیمار سریع در نمونه های جامد برای تجزیه گونه های ارگانومتالیک به شمار می رود [46-48]. پارامترهایی چون حد واسط استخراجی، توان به کار گرفته شده و زمان پرتودهی در بهینه سازی روش حیاتی اند. این روش با موفقیت برای تشخیص ترکیبات آلی قلع تطبیق شده است. MAE به طور قابل ملاحظه ای از روشهای آماده سازی و فرآیندهای استخراجی دیگر سریعتر است، به طوریکه یک پیش تیمار نمونه نوعی تنها حدود 3 دقیقه زمان می گیرد. مهمترین اشکال MAE اینست که آنالیتهای موجود در محیط آبی باید سپس مشتق سازی شوند و به یک حلال غیر قطبی انتقال یابند، تا برای آنالیز با GC مناسب شوند که این مسئله باعث افزایش مراحل تجزیه ای می شود. این مانع می تواند توسط یکی کردن مراحل آماده سازی نمونه طی دو روش مختلف بر طرف شود [63]:

1- تلفیق فیلتراسیون، مشتق سازی و استخراج با حلال مایع- مایع برای تهیه مستقیم یک محلول از آنالیت که توسط GC تجزیه خواهد شد: میکروویو- همراه شده با مشتق سازی و استخراج با حلال<sup>1</sup>، (MADSE).

2- یکی کردن مرحله فیلتراسیون، مشتق سازی و استخراج گاز - مایع (تصفیه)، که یک روش را برای مشتقات فرارتر بوجود می آورد و می تواند در یک تله برودتی برای پرهیز از اتلاف آنالیت بازیافت و جمع آوری شود: میکروویو همراه شده با تصفیه و تله اندازی<sup>2</sup> (MAPT).

برای ترکیبات آلی قلع در رسوبات، تصفیه با استیک اسید در 3 دقیقه و به دنبال آن مشتق سازی (اتیلاسیون) و استخراج در 5 دقیقه انجام می گیرد که حاصل آن می تواند با GC آنالیز شود [69]. این دستاورد همچنین برای تجزیه ترکیبات آلی قلع با HPLC نیز امکان پذیر است [70]. بازده بالای استخراج با میکروویو یک مزیت بسیار مهم آن نسبت به روشهای سنتی همچون سوکسله است. از سوی دیگر MAE

<sup>1</sup> Microwave assisted derivatization solvent extraction

<sup>2</sup> Microwave assisted purge and trap

چندین محدودیت دارد. از آن جمله همه حلالهایی که در روشهای دیگر استفاده می شوند در استخراج با میکروویو قابل استفاده نیستند چرا که بعضی از حلالها میکروویو را جذب نمی کنند.

#### 2-4-2- استخراج با سیال فوق بحرانی<sup>1</sup>

استفاده از سیالات فوق بحرانی یک رویکرد جالب توجه برای آماده سازی نمونه بود چرا که سعی مشترکی در کاهش مصرف، مشکل دفع و قرار گرفتن طولانی مدت در معرض حلالهای آلی داشت. خصوصیات ذاتی سیالات فوق بحرانی ویسکوزیته کم و ضریب نفوذ بالای آنهاست که بسیار کمتر از میزان آن در مایعات است که باعث انتقال جرم مواد حل شده و استخراج سریعتر نسبت به استخراج مایع می شود. CO<sub>2</sub> یکی از متداولترین سیالات فوق بحرانی برای استخراج است چرا که غیرسمی، غیر آتشگیر، نسبتاً ارزان و به راحتی قابل خریداری است. هر چند که بازده کمی برای استخراج ترکیبات قطبی دارد و نیاز به افزایش دقیق اصلاح کننده<sup>2</sup> و عامل کمپلکس دهنده جهت بازیافت کامل گونه های قطبی و غیر قطبی دارد [71-73].

SFE به طور ویژه روی استخراج ترکیبات آلی قلع تمرکز دارد. چندین اصلاح کننده CO<sub>2</sub> همچون فرمیک اسید و متانول مورد آزمایش قرار گرفته اند. بازیافت کمی برای مشتقات دی و مونو مشاهده شده و دو راهکار جهت افزایش بازده استخراج پیشنهاد شده است:

1. افزایش یک عامل کمپلکس دهنده مثل سدیم دی اتیل تیوکاربامات (NaDDC) [74].
  2. الکیلاسیون در ظرف استخراج و پیش از انجام مرحله استخراج [75].
- برای ترکیبات آلی قلع، SFE روی ساختارهای زیست محیطی مختلفی همچون رسوبات [76]، خاکها [74،77]، نمونه های بیولوژیکی [78] و آب دریا [79]، با کمک استخراج مایع- جامد روی یک دیسک و به دنبال اتیلیاسیون درجا با واکنشگر گرینیار انجام گرفته است.

<sup>1</sup> Supercritical Fluid Extraction

<sup>2</sup> Modifier



## 2-4-3- استخراج مایع با فشار تنظیم شده

هم اکنون سیستم های استخراجی خودکار شده اندکی برای فرآوری کارآمد ترکیباتی آلی و آلی فلزی در ساختارهای جامد وجود دارند. چندین نسخه از استخراج گرهای سوکسله اتوماتیک شده پیشنهاد شده اند، اما با مشکلاتی همچون ظرفیت محدود، زمان استخراج طولانی و حجم مصرفی بالای حلال همراه بوده اند. استخراج با سیال فوق بحرانی بر این مشکلات فایده آمده است ولی مشکلاتی مثل: وابستگی ماتریکس استخراج، زمان بر بودن و بازیافت ناکامل برای گونه های آلی قلع قطبی، همچنان باقی است. PLE هم اکنون یک راه امیدبخش دیگر را بر پایه استفاده از حلالهای آلی در دماهای بالا تحت فشار ارائه میدهد [67,74]. زمان استخراج با PLE حدود 11 دقیقه برای هر نمونه است. استخراج ترکیبات آلی قلع از رسوبات با آماده سازی نمونه فریز و خشک شده و با سدیم استات و استیک اسید در متانول انجام می گیرد. ظرف استخراج، با حلال استخراج کننده پر شده و 5 دقیقه تا 100 درجه سانتیگراد حرارت داده می شود، 4 یا 5 چرخه 5 دقیقه ای تکرار می شود. بین هر چرخه استخراج، مقداری حلال اضافه می شود. میانگین بازیافت در حدود 99% است.

2-4-4- استخراج با میله مغناطیسی چرخان<sup>1</sup>

این روش مشابه روش میکرو استخراج با فاز جامد (SPME) است. یک میله مغناطیسی با لایه ای از یک جاذب پوشش داده شده و در نمونه غوطه ور می شود تا آنالیت را از نمونه استخراج کند. طبق گزارشات فرآیند SBSE معمولاً روش استخراج کامل به حساب نمی آید و تنها مقدار کمی از آنالیت موجود در نمونه را جذب می کند اما این روش ظرفیت استخراجی کمی بالاتری نسبت به SPME دارد. نمونه با این میله مغناطیسی پوشش داده شده چرخان به مدت مشخص (حدوداً کمتر از 60 دقیقه) هم زده می شود. رسیدن به تعادل به حجم نمونه و سرعت هم زدن بستگی دارد، لایه پوشش داده شده روی میله همزن مغناطیسی معمولاً

<sup>1</sup> Stir bar sorptive extraction

از جنس پلی دی متیل سیلوکسان به ضخامت 1-0/3 میلی متر است. پس از گذشت زمان هم زدن، نمونه معمولاً به داخل گاز کروماتوگراف واجذب حرارتی می شود [73].

به طور کلی روشهای LLE، SPE، SPME و SBSE برای استخراج مواد آلی نیمه فرار از مایعات کاربرد زیادی دارند که ترکیبات آلی قلع نیز از آن دسته اند. اخیراً روش SBSE برای تشخیص ترکیبات آلی قلع در نمونه های محیطی پس از مشتق سازی در محل با  $\text{NaBEt}_4$  و تکنیک تجزیه ای  $^1\text{CGC-ICP-MS}$  به کار گرفته شده است [80].

---

<sup>1</sup> Capillary gas chromatography – inductive coupled plasma – mass spectrometry

# فصل سوم

## میکرواستخراج مایع - مایع پخشی

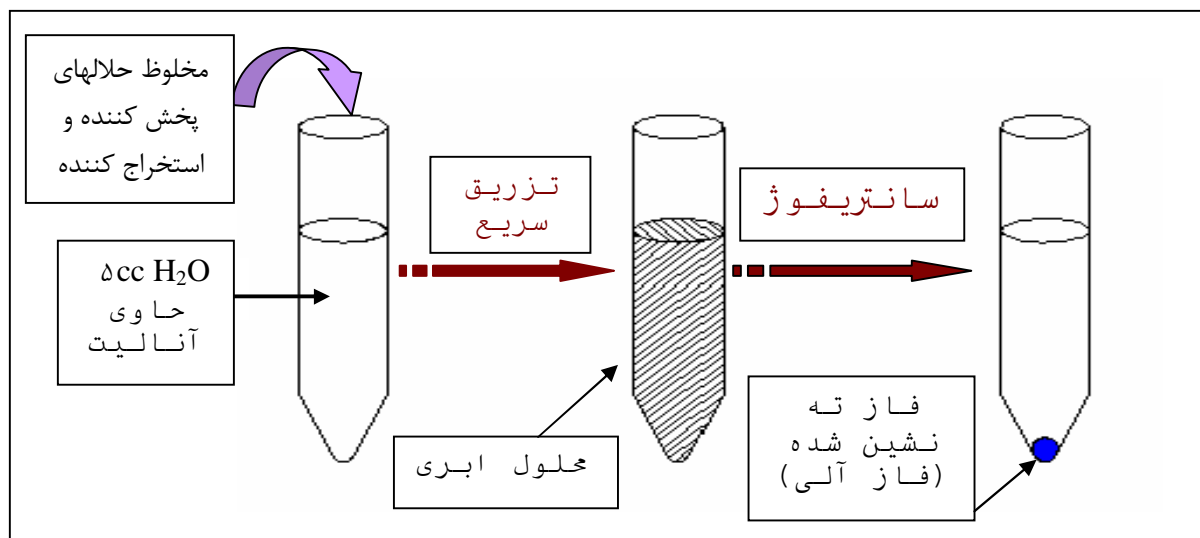
میکرواستخراج مایع - مایع پخشی<sup>1</sup>، یک روش جدید با کارایی و قدرت تغلیظ بالا است که برای اولین بار توسط آقای دکتر یعقوب اسدی در دانشگاه علم و صنعت ایران ارائه گردید. این روش استخراج، بسیار ساده، سریع و ارزان قیمت است، که از حلال آلی به مقدار بسیار کم استفاده می کند و با روشهای آنالیز دستگامی سازگار می باشد. این روش تاکنون جهت جداسازی و اندازه گیری آلاینده های آبهای طبیعی از قبیل هیدروکربنهای آروماتیک چند حلقه ای [81]، آفت کشهای ارگانو فسفره [82]، کلروفل ها [83]، کلرو بنزن ها [84]، فنل های فرار موجود در نوشیدنی ها [85] و غیره به کار برده شده است و نتایج رضایت بخشی از آنالیز این نمونه ها با کروماتوگرافی گازی حاصل شده است. این روش به علت حجم کم حلال آلی استخراج کننده مصرفی، دارای فاکتور تغلیظ بالا بوده و در نتیجه جهت آنالیز مقادیر خیلی کم این ترکیبات در آنها بسیار کارا می باشد. میکرو استخراج مایع - مایع پخشی در واقع شاخه ای از استخراج مایع - مایع معمولی می باشد که در جهت کاهش مصرف حلالهای آلی مضر طرح ریزی شده است. در کار تحقیقاتی حاضر، این روش جهت استخراج مقادیر کم ترکیبات آلی قلع از نمونه آبهای طبیعی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته است.

<sup>1</sup> Dispersive liquid-liquid microextraction

### 3-1- اصول اجرایی میکرواستخراج مایع - مایع پخشی

هنگامی که مخلوطی از دو حلال، یکی قابل اختلاط با آب مثل متانول و دیگری حلال آلی غیر قابل اختلاط با آب مانند تتراکلروکربن را با ترکیب درصد مشخص به محلول آبی حاوی آنالیت مورد نظر اضافه کنیم، محلول کدر رنگی حاصل می شود که این کدورت تا زمانی که محلول ابری شکل، سانتریفیوژ نشود، باقی می ماند. کدورت حاصل شده به این دلیل است که حلال آلی استخراج کننده بصورت قطرات بسیار ریز در بین لایه های حلال آبی پخش شود. اندازه قطرات تشکیل شده به حدی است که وزن این قطرات توانایی غلبه بر نیروهای بین مولکولی آب را نداشته و نمی توانند بدون حضور یک نیروی خارجی به یکدیگر متصل شده و ته نشین شوند. البته لازم به ذکر است که نیروهای جاذبه کوچک برهمکنشهای مولکولی حلال آب با مولکولهای حلال استخراج کننده نیز در پایداری این سیستم تأثیرگذار است.

بدین ترتیب سطح تماس بین دو فاز آلی و آبی تا زمانی که سانتریفیوژ انجام نشده، بسیار زیاد است و انتقال آنالیت از فاز آبی به فاز آلی به سرعت انجام می گیرد و بنابراین زمان استخراج بسیار کوتاه است و بلافاصله تعادل بین دو فاز برقرار می شود. پس از سانتریفیوژ دو فاز آبی و آلی از یکدیگر جدا می شوند و فاز آلی که حاوی آنالیت است به دستگاه تجزیه ای تزریق می شود (شکل 3-1).



شکل 3-1- میکرواستخراج مایع- مایع پخشی

از آنجایی که در این روش از حلال آلی به میزان بسیار کم (در حدود 10-50 میکرولیتر، بسته به قابلیت انحلال حلال آلی در آب) استفاده می شود، پس از سانتریفوژ قطره ای به اندازه 5-20 میکرولیتر ته نشین می شود که آنالیت در درون این قطره کوچک استخراج شده است.

### 3-2- روابط تئوریک میکرواستخراج مایع - مایع پخشی

مقدار آنالیت استخراج شده در فاز ته نشین شده،  $n_{sed}$  را می توان از روابط ریاضی استخراج

مایع- مایع، بدست آورد.

$$n_{tot} = n_{sed} + n_{aq} \quad (1-3)$$

$$n_{sed} = C_o \cdot V_{aq} - C_{aq} \cdot V_{aq} \quad (2-3)$$

همچنین ضریب توزیع به صورت غلظت آنالیت استخراج شده به غلظت آنالیت در فاز آبی پس از تعادل تعریف می شود.

$$n_{sed} = C_o \cdot V_{aq} - \frac{C_{sed}}{K_D} \cdot V_{aq} \quad (3-3)$$

$$n_{sed} = C_{sed} \cdot V_{sed} \quad (4-3)$$

با جایگذاری رابطه 4-3 در 3-3، رابطه زیر بدست می آید.

$$n_{sed} = C_o \cdot V_{aq} - \frac{n_{sed}}{V_{sed} \cdot K_D} \cdot V_{aq} \quad (5-3)$$

$$n_{sed} = \frac{C_o \cdot V_{aq}}{1 + \frac{V_{aq}}{V_{sed} \cdot K_D}} \quad (6-3)$$

$$n_{sed} = \frac{K_D \cdot V_{sed} \cdot C_o \cdot V_{aq}}{V_{aq} + K_D \cdot V_{sed}} \quad (7-3)$$

$n_{tot}$  = مقدار کل آنالیت در نمونه

$n_{sed}$  = مقدار آنالیت در فاز ته نشین شده

$n_{aq}$  = مقدار آنالیت در فاز آبی پس از تعادل

$K_D$  = ضریب توزیع آنالیت بین فاز ته نشین شده و محلول نمونه

$C_{sed}$  = غلظت آنالیت استخراج شده در فاز ته نشین شده

$C_{aq}$  = غلظت آنالیت در فاز آبی پس از تعادل

$C_o$  = غلظت اولیه آنالیت در نمونه

$V_{aq}$  = حجم نمونه آبی

$V_{sed}$  = حجم فاز ته نشین شده

معادله 7-3 نشان می دهد که یک رابطه مستقیم بین غلظت آنالیت و مقدار آنالیت استخراج شده

وجود دارد. این موضوع اساس اندازه گیری کمی را تشکیل می دهد.

فاکتور تغلیظ<sup>1</sup> در این روش به صورت نسبت غلظت آنالیت در فاز ته‌نشین شده به غلظت آنالیت در نمونه است:

$$EF = \frac{C_{Sed}}{C_o} \quad (8-3)$$

که غلظت در فاز ته‌نشین شده، از منحنی کالیبراسیون تزریق مستقیم محلول استاندارد آنالیت، در حلال استخراج کننده بدست می‌آید.

راندمان استخراج<sup>2</sup> به صورت درصد کل آنالیت استخراج شده به فاز ته‌نشین شده است که از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$ER = \frac{n_{sed}}{n_{tot}} \cdot 100 = \frac{C_{sed} \cdot V_{sed}}{C_o \cdot V_{aq}} \cdot 100 \quad (9-3)$$

$$ER = \left( \frac{V_{Sed}}{V_{aq}} \right) EF \times 100 \quad (10-3)$$

اگر راندمان استخراج 100% باشد، در آن صورت فاکتور تغلیظ برابر نسبت حجم فاز آبی به حجم فاز ته‌نشین شده می‌باشد.

راندمان نسبی<sup>3</sup> از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$RR = \frac{C_{founded} - C_{reat}}{C_{added}} \times 100 \quad (11-3)$$

که  $C_{founded}$ ،  $C_{reat}$  و  $C_{added}$  به ترتیب غلظت آنالیت بعد از افزودن مقدار مشخص استاندارد در نمونه حقیقی، غلظت آنالیت در نمونه حقیقی و غلظت مقدار معین استاندارد که به نمونه حقیقی اضافه شده است می‌باشد.

<sup>1</sup> Enrichment Factor (EF)

<sup>2</sup> Extraction Recovery (ER)

<sup>3</sup> Relative recovery

در این روش حتما باید مخلوط دو حلال را با هم به محلول آبی اضافه کرد تا کدورت حاصل شود ولی اگر این حلالها یکی یکی به آب اضافه شوند، کدورت حاصل نمی شود و بلافاصله فاز آلی ته نشین می شود.

اگر حجم محلول اولیه در حدود 5 میلی لیتر و حجم فاز ته نشین شده در حدود 5 میکرولیتر باشد و راندمان استخراج نیز 100% باشد، ماده مورد نظر در حدود 1000 مرتبه غلیظ تر می شود. البته حتی اگر راندمان استخراج کم باشد، چون آنالیت به داخل، حجم بسیار کم فاز آلی استخراج می شود، حساسیت روش، بالا است. بنابراین استخراج مایع - مایع پخشی، یک روش پیش تغلیظ با فاکتور تغلیظ بالاست که در مدت زمانی کوتاه، استخراج صورت می گیرد.

### 3-3- ویژگی حلالها

حلالهای آلی مانند تتراکلرید کربن، کلروبنزن، تتراکلرواتیلن، کربن دی سولفید و... در آب حل نمی شوند و دو فاز می دهند اما به کمک حلال سوم، مانند متانول، که قابلیت انحلال در آب و حلال آلی را دارد، محلول تکفاز و همگنی بدست می آید. حال می توان درصد این حلالها را طوری تغییر داد تا محلول کدر حاصل شود و حلال آلی در آب به صورت ذرات ریز پراکنده شود. هر کدام از این حلالها باید ویژگی خاصی داشته باشند.

دانستیه حلال آلی که به عنوان فاز استخراج کننده عمل می کند، باید بیشتر از آب باشد تا پس از سانتریفوژ قطره تشکیل شده ته نشین شود. اگر دانستیه حلال کمتر از آب باشد پس از سانتریفوژ قطره به بالای سطح آب رفته و در سطح آب پخش می شود و برداشتن 2-0/5 میکرولیتر و اندازه گیری آن بسیار مشکل خواهد بود. همچنین نقطه جوش حلال باید کمتر از نقطه جوش ترکیبات مورد آنالیز باشد تا پیک حلال تداخلی با پیک ترکیبات نداشته باشد. حلال پخش کننده نیز باید خاصیت انحلال در هر دو فاز آلی و آبی را داشته باشد.



## 3-4- مقایسه روش میکرواستخراج مایع - مایع پخشی با روشهای مشابه

میکرو استخراج مایع - مایع پخشی از جمله زیر گروههای استخراج مایع - مایع متداول می باشد، ولی تا حدود زیادی معایب روش استخراج مایع - مایع معمولی را بر طرف می سازد. اساس روش همانند استخراج مایع - مایع بر پایه تمایل نسبی آنالیت بین دو فاز غیر قابل اختلاط با هم می باشد. ولی به علت افزایش سطح تماس بین دو حلال و کاهش حجم حلال آلی مصرفی، معایب روش ذکر شده را ندارد.

این روش دارای شباهتهای چندی با برخی روشهای منتج شده از استخراج مایع - مایع مثل استخراج مایع - مایع همگن<sup>1</sup> (HLLE) و استخراج نقطه ابری<sup>2</sup> (CPE) می باشد.

در روش استخراج مایع - مایع همگن حلال استخراج کننده و آب به کمک یک ماده سوم، یک سیستم تعادلی همگن را فراهم می کنند که در نتیجه حلال استخراج کننده بطور یکنواخت در درون آب توزیع می گردد، به طوری که حد فاصل مشخصی برای آنها قابل تشخیص نیست. سپس به کمک تغییر یک عامل خارجی مانند تغییر pH، تغییر دما، تغییر فشار و یا افزودن نمک سیستم به حالت دو فازی تبدیل می شود. ضمن دو فازی شدن سیستم، انتقال آنالیت بین آب و حلال استخراج کننده انجام می گیرد. ولی هر یک از این سیستمهای دو فازی شده دارای معایبی می باشند، از جمله اینکه در مواردی که pH عامل دو فازی شدن است، در نوع آنالیت و پایداری آن با توجه به غلظت پروتون در محیط محدودیت ایجاد می گردد. در مواردی که تغییر دما باعث دو فازی شدن می شود، تنها آنالیتهای پایدار مناسب می باشند و در مواردی که از افزودن نمک استفاده می شود، غلظت بالای نمک در محیط، استفاده از روشهای دستگامی جهت آنالیز نمونه را دچار مشکل می کند. بنابراین میکرو استخراج مایع - مایع پخشی در مقایسه با استخراج مایع - مایع همگن دارای محدودیتهای کمتری می باشد. ولی از لحاظ فاکتور تغلیظ بالا، عدم نیاز به همزدن محلول، سرعت بالای استخراج و استفاده از حجم کم حلال آلی استخراج کننده، این دو روش دارای شباهتهای زیادی می باشند.

<sup>1</sup> Homogeneous liquid liquid microextraction

<sup>2</sup> Cloud point extraction

در مقایسه با تکنیک استخراج نقطه ابری نیز می توان برتری هایی را مشاهده کرد. به عنوان مثال نیاز به شرایط دمایی خاص جهت ابری شدن محلول حاوی سورفاکتانت، ثابت توزیع کوچک برای برخی گونه ها با آگریزی کمتر و زمان آنالیز طولانی تر به علت مراحل گرم کردن، سرد کردن و سانتریفوژ کردن نمونه ها، از معایب تکنیک استخراج نقطه ابری می باشد. همچنین عدم سازگاری فاز غنی از سورفاکتانت با تکنیکهای آنالیز دستگاهی از جمله کروماتوگرافی گازی نیز جزء این موارد است. از اینرو در مقایسه با این تکنیک، تکنیک میکرو استخراج مایع - مایع پخشی تا حدود زیادی این معایب را بر طرف می سازد.

البته لازم به ذکر است که با توجه به آزمایشهایی که تاکنون در مورد میکرو استخراج مایع - مایع پخشی انجام گرفته است، این تکنیک نیز دارای معایب چندی می باشد. از آن جمله نیاز به حجم نسبتاً زیاد حلال پخش کننده (حدود 0/5 میلی لیتر حلال به ازاء 5 میلی لیتر نمونه آبی)، وابستگی حجم فاز ته نشینی به دمای محیط، محدودیت در انتخاب حلالهای استخراج کننده به علت شرایط دانسیته و نقطه جوش و وابستگی پارامترهای مختلف جداسازی به یکدیگر را می توان ذکر کرد.

# فصل چهارم

## کارهای تجربی

در این کار تحقیقاتی، روش میکرو استخراج مایع - مایع پخشی (DLLME)<sup>1</sup> همراه با مشتق سازی، برای استخراج ترکیبات آلی قلع از نمونه‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. ترکیبات آلی قلع پس از استخراج، به وسیله کروماتوگراف گازی با آشکارساز فتومتر شعله ای (GC-FPD)، جداسازی و اندازه‌گیری شدند. اثر پارامترهای مختلف از قبیل نوع و حجم فازهای استخراج کننده و پخش کننده، اثر نمک، pH، زمان استخراج و مشتق‌سازی و اثر میزان سدیم تترا اتیل بورات (عامل مشتق ساز)، بر روی کارایی استخراج و مشتق‌سازی بررسی شده و شرایط بهینه انتخاب گردید.

### 1-4- مواد و ابزار

#### 1-1-4- مواد شیمیایی و معرف ها

- هلیوم با درجه خلوص 99/9999% (به عنوان گاز حامل)<sup>2</sup> و هوا با درجه خلوص 99/9995% (به

عنوان اکسیدان برای دتکتور FPD) از شرکت Air Product انگلیس تهیه شده است.

<sup>1</sup> Dispersive liquid liquid microextraction

<sup>2</sup> Carrier gas

- مونو و دی ارگانوتین ها، از کمپانی Dr. Ehrenstorfer آلمان خریداری شده‌اند (جدول 4-1).
- تری ارگانوتین ها از کمپانی Merck آلمان تهیه شدند (جدول 4-1).
- محلول مادر استاندارد هر یک از ترکیبات آلی قلع مورد نظر، با غلظت 1000 میلی گرم بر لیتر (بر حسب قلع) با توجه به دانسیته و درصد خلوص هریک در داخل متانول خالص تهیه گردید. محلول‌های کاری، از محلول مادر با رقیق کردن بوسیله متانول و با توجه به مصرف روزانه تهیه می گردید.
- تری پروپیل تین کلراید به عنوان استاندارد داخلی، از کمپانی Dr. Ehrenstorfer آلمان خریداری شد و محلول مادر و محلول کاری آن مثل سایر ترکیبات آلی قلع تهیه گردید.
- کربن تترا کلراید، تترا کلرو اتیلن، کلروبنزن، متانول، اتانول، استون، استونیتریل، استیک اسید، سدیم استات و سدیم کلراید از شرکت Merck آلمان خریداری شدند. کلروبنزن قبل از استفاده چهار بار تقطیر می شد.
- سدیم تترا اتیل بورات، که در این کار به عنوان عامل مشتق ساز استفاده شد، از شرکت Acros بلژیک خریداری گردید. محلول کاری این ماده به صورت روزانه و با حل کردن 0/01 گرم از آن در 1 میلی لیتر آب فوق خالص تهیه می شد.
- تمام محلول های آبی با آب فوق خالص شرکت قاضی تبریز رقیق سازی و تهیه می شدند.
- کلیه ظروف شیشه ای با آب فوق خالص شستشو شده و در طول شب جهت آلودگی زدایی در محلول اسید نیتریک (v/v) 10% قرار گرفته سپس دوباره با آب فوق خالص شستشو می گردید.
- نمونه آب حقیقی از آب رودخانه تجن و دریای خزر، واقع در شمال ایران تهیه شد و در تاریکی و دمای °C ۴، بدون فیلتراسیون و سانتریفوژ نگهداری می شد و تا 48 ساعت بعد از نمونه برداری، مورد آنالیز قرار می گرفت.

جدول 4-1- برخی از ویژگی‌های ترکیبات آلی قلع مورد استفاده

درصد خلوص	وزن مولکولی	نقطه ذوب (°C)	نقطه جوش (°C)	دانسیته (g/ml)	فرمول بسته	کلروفنل‌ها
%۹۷	۲۸۲/۱۶	-	۹۳	۱/۷	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> Sn	Monobutyltin trichloride
%۹۹	۳۰۳/۸۳	۳۹-۴۱	۱۳۵	۱/۴	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> Sn	Dibutyltin dichloride
%۹۹	۳۲۵/۴۹	-۹	۱۷۱-۱۷۳	۱/۲	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> ClSn	Tributyltin chloride
%۹۲	۳۰۲/۱۷	-	۱۴۲-۱۴۳	۱/۸	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )SnCl <sub>3</sub>	Monophenyltin trichloride
%۹۷	۳۴۳/۸۲	۴۱-۴۳	۳۳۳-۳۳۷	-	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	Diphenyltin dichloride
%۹۷	۳۸۵/۴۷	۱۰۳-۱۰۶	۲۴۰	-	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SnCl	Triphenyltin chloride
%۹۷	۲۸۳/۴۱	-۲۳/۵	۱۲۳/۱۳	۱/۳	(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> SnCl	Tripropyltin chloride

## 4-1-2- تجهیزات و وسایل مورد نیاز

- دستگاه کروماتوگراف گازی مدل GC-2010 ساخت شرکت Shimadzu ژاپن با آشکارساز فوتومتر

شعله ای (FPD) و دریچه تزریق از نوع Split/splitless و پردازش کننده اطلاعات GC Solution version

2.1 بود. شرایط کروماتوگراف گازی در جدول (4-2) ارائه شده است.

جدول 4-2- شرایط دستگاه کروماتوگراف گازی

Column type	<b>BPX5, L = 30 m, ID = 0.25 mm, Film Thickness = 0.25 mm</b>
Injector	<b>Split/Splitless, Injection mode: Splitless, Sampling Time:1 min, Split ratio: 100, Temperature= 280°C</b>
Detector	<b>Flame Photometric Detector (FPD), Temperature = 300°C H<sub>2</sub> Flow = 100 mL/min, Air Flow (99.9995%)= 120 mL/min</b>
Carrier gas	<b>He (99.9999%), Constant Linear Velocity , 35 cm/sec</b>
Column temperature program	<b>50°C (hold 2 min), <math>\frac{rate}{20^{\circ}C/min}</math> 150°C , <math>\frac{rate}{10^{\circ}C/min}</math> 250°C (hold 3 min)</b>

- دستگاه هیدروژن ژنراتور مدل OPGU-2200S ساخت کمپانی Shimadzu ژاپن، برای تولید هیدروژن مورد نیاز دتکتور FPD.

- دستگاه سانتریفوژ مدل 1020D ساخت شرکت Centurion انگلستان، که قابلیت سانتریفوژ تا 6000 دور بر دقیقه را دارد.

- سرنگ 5/00 میکرولیتری ساخت کمپانی SGE استرالیا جهت تزریق.

- سرنگهای 10، 25، 50، 100، 250، 500، 1000 و 2500 میکرولیتری ساخت کمپانی SGE استرالیا و Hamilton آمریکا.

- لوله‌های آزمایش 10 میلی‌لیتری درب دار، که انتهای آنها در کارگاه شیشه‌گری، مخروطی شکل شده است.

- ترازو ساخت کمپانی Sartorius آلمان با دقت 0/00001 و 0/001 گرم

- سمپلر با حجم های 10، 50 و 100 میکرولیتری ساخت شرکت Ependorf آلمان

- بالن ژوژه 5، 10، 25، 50 و 100 میلی‌لیتری

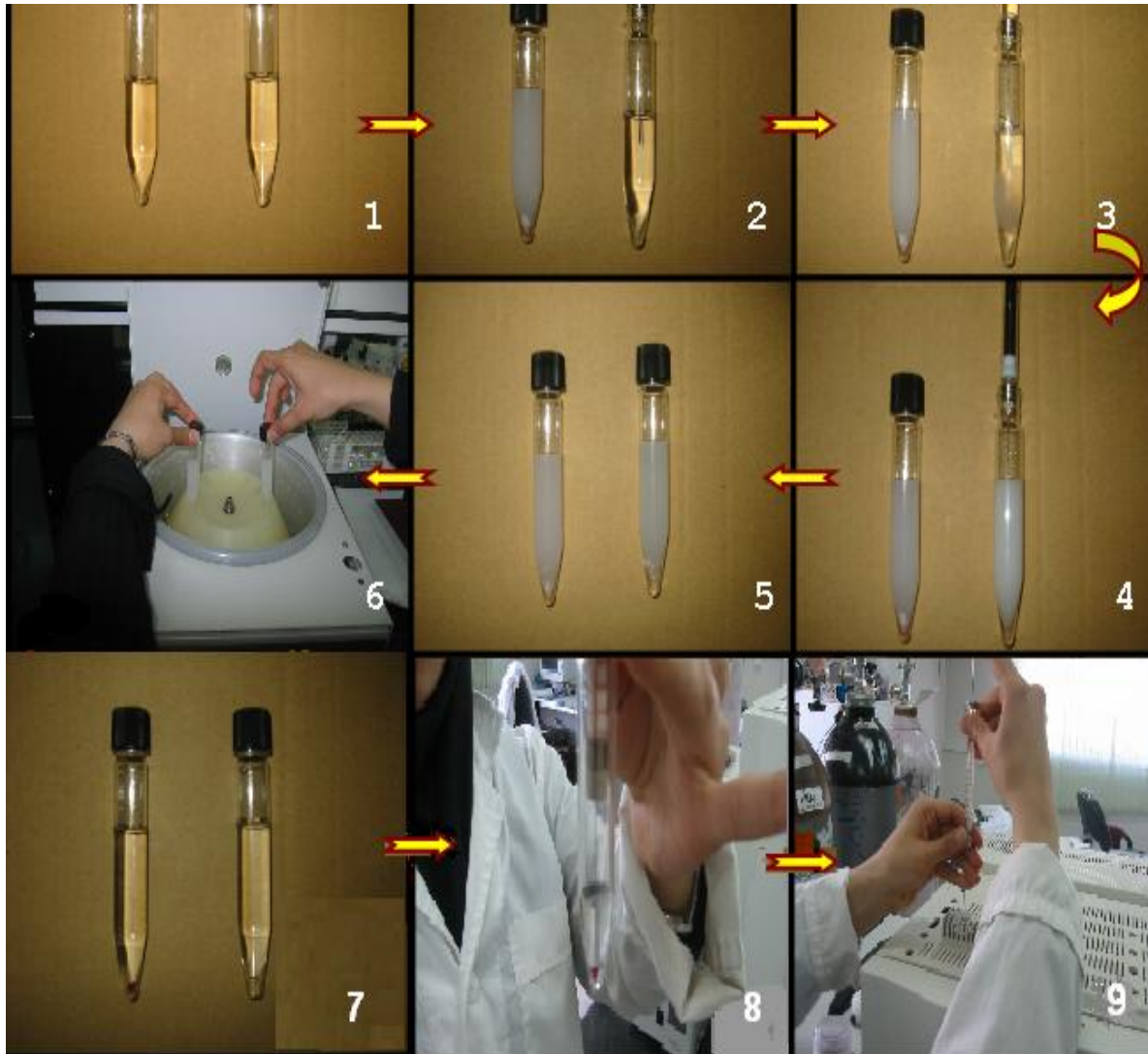
- انواع پیپت مدرج

#### 4-2- روش استخراج و اندازه‌گیری ترکیبات آلی قلع در آب

5/00 میلی لیتر آب مقطر درون هر لوله آزمایش (10 میلی لیتری در پیچ دار با انتهای مخروطی شکل) ریخته، سپس جهت تنظیم pH روی 5 و بافری کردن محیط، 0/50 میلی لیتر محلول اسید استیک- سدیم استات 1 مولار، به آن اضافه می شود. به همه ظروف، محلول استاندارد ترکیبات آلی قلع و همچنین محلول استاندارد داخلی تری پروپیل تین کلراید با غلظت 20 نانوگرم بر لیتر اضافه شد. سپس 25 میکرولیتر محلول 10 میلی گرم بر میلی لیتر، سدیم تترا اتیل بورات به این مجموعه اضافه شده و به هم زده شده و طی مدت 5 دقیقه این محلول به حال خود گذاشته شده تا مشتق سازی ترکیبات آلی قلع به طور کامل انجام گیرد. در نهایت 500 میکرولیتر اتانول (حلال پخش کننده)، حاوی 11/5 میکرولیتر کربن تتراکلراید (حلال استخراج کننده)، توسط یک سرنگ 500 میکرولیتری، داخل محلول آبی لوله آزمایش به سرعت تزریق می شود تا محلول ابری مورد نظر حاصل گردد، سپس محلول به مدت 2 دقیقه با سرعت 5000 دور بر دقیقه سانتریفوژ می شود تا فاز استخراج کننده (کربن تتراکلراید) ته نشین شود؛ (حجم فاز ته- نشین شده حدود  $5/0 \pm 0/2$  میکرولیتر می باشد)، سپس 2/00 میکرولیتر از فاز ته نشین شده توسط یک سرنگ 5/00 میکرولیتری برداشته شده و به دستگاه کروماتوگراف گازی تزریق می شود.

حجم فاز ته نشین شده نیز توسط سرنگ 10 میکرولیتری اندازه گیری می شود. شکل 4-1 مراحل

استخراج به روش میکرو استخراج مایع - مایع پخشی را نشان می دهد.



شکل 4-1- مراحل میکرو استخراج مایع - مایع پخشی



## 3-4- بهینه سازی شرایط استخراج

## 4-3-1- روش بررسی اثر نوع حلال پخش کننده

حلال پخش کننده باید هم با حلال استخراج کننده و هم با فاز آبی امتزاج پذیر باشد. برای پیدا کردن حلال پخش کننده مناسب که قدرت پخش کنندگی بیشتر و راندمان استخراج بالاتری داشته باشد، آزمایشات مشابهی تنها با تغییر نوع حلال پخش کننده ترتیب داده شد. برای این منظور 500 میکرولیتر اتانول (حلال پخش کننده) حاوی 11/5 میکرولیتر کربن تتراکلراید (حلال استخراج کننده) توسط یک سرنگ 500 میکرولیتری به نمونه آبی (5/00 میلی لیتر محلول آبی ترکیبات آلی قلع با غلظت 20 نانوگرم بر لیتر + 0/50 میلی لیتر محلول استیک اسید-سدیم استات 1 مولار + 25 میکرولیتر محلول 10 میلی گرم بر میلی لیتر سدیم تترا اتیل بورات) تزریق می شود و به مدت 2 دقیقه و با دور 5000 دور بر دقیقه سانتریفوژ می شود. توسط سرنگ 5/00 میکرولیتری، 2/00 میکرولیتر از فاز ته نشین شده، به درون GC تزریق می شود. برای بررسی تکرار پذیری، عملیات استخراج 3 بار تکرار شده است.

مشابه همین مراحل برای بررسی تاثیر استون، استونیتریل و متانول به عنوان حلال پخش کننده بر روی استخراج انجام شد. نتایج در بخش 5-1-1-1 بررسی شده است.

## 4-3-2- روش بررسی اثر حجم حلال پخش کننده

برای بررسی تأثیر حجم اتانول (حلال پخش کننده) بر روی راندمان استخراج، طوری عمل شد که حجم فاز ته نشینی ثابت بماند. به دلیل اینکه درصد کمی از کربن تتراکلراید در اتانول حل می شود، با افزایش مقدار اتانول، حجم فاز ته نشین شده کاهش می یابد برای جبران آن حجم فاز استخراج کننده نیز افزایش داده شد تا حجم فاز ته نشین شده دقیقاً 5 میکرولیتر ثابت باقی بماند. بدین منظور، حجم های مختلفی از محلول اتانول حاوی کربن تتراکلراید، تهیه شد.

250 میکرولیتر اتانول (حاوی 11 میکرولیتر کربن تتراکلراید)، 500 میکرولیتر اتانول (حاوی 11/5 میکرولیتر کربن تتراکلراید)، 750 میکرولیتر اتانول (حاوی 12/9 میکرولیتر کربن تتراکلراید)، 1000 میکرو

لیتر اتانول (حاوی 14/7 میکرولیتر کربن تتراکلراید)، 1250 میکرولیتر اتانول (حاوی 16/4 میکرولیتر کربن تتراکلراید) و 1500 میکرولیتر اتانول (حاوی 18/5 میکرولیتر کربن تتراکلراید)، هر کدام توسط سرنگ‌های 500، 1000 و 2500 میکرولیتری به نمونه‌های آبی (5/00 میلی‌لیتر محلول آبی ترکیبات آلی قلع با غلظت 20 نانوگرم بر لیتر + 0/50 میلی‌لیتر محلول استیک اسید-سدیم استات 1 مولار + 25 میکرولیتر محلول 10 میلی‌گرم بر میلی‌لیتر سدیم تترا اتیل بورات) تزریق شدند. به مدت 2 دقیقه با سرعت 5000 دور بر دقیقه سانتریفوژ شدند و از فاز ته‌نشین شده توسط سرنگ 5/00 میکرولیتری، 2/00 میکرولیتر به GC تزریق شد. حجم فازهای آلی ته‌نشین شده هم توسط سرنگ 10 میکرولیتری اندازه‌گیری شدند. نتایج در بخش 5-1-2 گزارش شده است.

#### 4-3-3- روش بررسی اثر نوع حلال استخراج کننده

در این قسمت سه حلال تتراکلرواتیلن، کربن تتراکلراید و کلروبنزن به عنوان فازهای استخراج کننده مورد آزمایش قرار گرفتند. حلالیت فازهای استخراج کننده در آب با هم متفاوت است. بنابراین برای بدست آوردن حجم ثابت از فاز ته‌نشین شده معادل 5 میکرولیتر در ته ظرف به اضافه کردن مقادیر متفاوتی، از هر حلال استخراج کننده نیاز می‌باشد. برای این منظور 500 میکرولیتر اتانول حاوی 7/5 میکرولیتر تتراکلرواتیلن (حلال استخراج کننده)، دفعه دوم حاوی 10/5 میکرولیتر کلروبنزن (حلال استخراج کننده)، و دفعه سوم حاوی 11/5 میکرولیتر کربن تتراکلراید (حلال استخراج کننده)، به نمونه آبی (5/00 میلی‌لیتر محلول آبی ترکیبات آلی قلع با غلظت 20 نانوگرم بر لیتر + 0/50 میلی‌لیتر محلول استیک اسید-سدیم استات 1 مولار + 25 میکرولیتر محلول 10 میلی‌گرم بر میلی‌لیتر سدیم تترا اتیل بورات) تزریق شدند. سپس محلول ابری حاصل به مدت 2 دقیقه با سرعت 5000 دور بر دقیقه سانتریفوژ شدند و در نهایت توسط یک سرنگ 5/00 میکرولیتری، 2/00 میکرولیتر از فاز ته‌نشین شده به GC تزریق شد. حجم فازهای آلی ته‌نشین شده هم توسط سرنگ 10 میکرولیتری اندازه‌گیری شدند. برای بررسی

تکرارپذیری، عملیات استخراج با هر فاز استخراج کننده 3 بار تکرار شد. نتایج در بخش 5-1-3 گزارش شده اند.

#### 4-3-4- روش بررسی اثر حجم حلال استخراج کننده

به منظور بهینه‌سازی حجم فاز استخراج کننده، تمامی شرایط استخراج ثابت گرفته شده و فقط حجم کربن تتراکلراید تغییر داده شد. بدین ترتیب که 500 میکرولیتر اتانول، به ترتیب حاوی 11/5، 16/5، 21/5، 27/0 و 33/0 میکرولیتر کربن تتراکلراید به پنج نمونه محلول آبی (5/00 میلی‌لیتر محلول آبی ترکیبات آلی قلع با غلظت 20 نانوگرم بر لیتر + 0/50 میلی‌لیتر محلول استیک اسید-سدیم استات 1 مولار + 25 میکرولیتر محلول 10 میلی گرم بر میلی لیتر سدیم تترا اتیل بورات) تزریق شد. سپس محلول ابری حاصل به مدت 2 دقیقه با سرعت 5000 دور بر دقیقه سانتریفوژ شدند و در نهایت توسط یک سرنگ 5/00 میکرولیتری، 2/00 میکرولیتر از فاز ته‌نشین شده به GC تزریق شد. حجم فازهای ته‌نشین شده به وسیله سرنگ 10/0 میکرولیتری اندازه‌گیری شدند. نتایج در بخش 5-1-4 ارائه شده است.

#### 4-3-5- روش بررسی اثر زمان مشتق‌سازی

منظور از زمان مشتق‌سازی، مدت زمان بین اضافه کردن عامل مشتق ساز به نمونه محلول آبی حاوی ترکیبات آلی قلع و تزریق مخلوط حلال پخش کننده و استخراج کننده جهت شروع مرحله استخراج می باشد. برای بررسی اثر زمان بروی کارایی مشتق‌سازی، آزمایش‌های مشابهی همانند بخش 4-2 ترتیب داده شد. تنها پارامتری که در این آزمایش ها تغییر داده شد زمان مشتق سازی بود که در محدوده زمانی بین 0/5 تا 10 دقیقه در نظر گرفته شد. نتایج در بخش 5-1-5 ارائه شده است.

## 4-3-6- روش بررسی اثر مقدار واکنشگر مشتق‌ساز

به منظور بهینه‌سازی مقدار واکنشگر مشتق‌ساز، تمامی شرایط استخراج ثابت گرفته شده و فقط مقدار سدیم تترا اتیل بورات تغییر داده شد. بدین ترتیب که به نمونه های آبی حاوی (5/00 میلی لیتر محلول آبی ترکیبات آلی قلع با غلظت 20 نانوگرم بر لیتر + 0/50 میلی لیتر محلول استیک اسید-سدیم استات 1 مولار) عامل مشتق ساز سدیم تترا اتیل بورات در محدوده غلظت 0/01-1/0 میلی گرم اضافه شد و پس از گذشت 5 دقیقه 500 میکرولیتر اتانول حاوی 11/5 میکرولیتر کلروبنزن با سرعت تزریق شده و پس از سانتریفوژ، فازهای ته‌نشین شده توسط GC آنالیز شدند. نتایج در بخش 5-1-6 ارائه شده است.

## 4-3-7- روش بررسی اثر pH

مشتق سازی ترکیبات آلی قلع بوسیله سدیم تترا اتیل بورات متأثر از غلظت پروتون (pH)، می باشد. برای این منظور pH محیط آبی با استفاده از استیک اسید-سدیم استات، اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم رقیق، در محدوده pH 2 الی 8 تنظیم شده و سپس عملیات مشتق سازی و استخراج همانند بخش 4-2 انجام گرفت. فازهای ته نشین شده در pH های مختلف بوسیله GC مورد ارزیابی قرار گرفتند که نتایج آنها در بخش 5-1-7 ارائه شده است.

## 4-3-8- روش بررسی اثر زمان استخراج

منظور از زمان استخراج، به مدت زمانی اطلاق می‌شود که نمونه در فاصله زمانی بین تزریق (مخلوط فازهای استخراج کننده و فاز پخش کننده) و قرار گرفتن در سانتریفوژ، کدر بماند. برای بررسی اثر زمان بر روی کارایی استخراج، آزمایش‌های مشابهی همانند بخش 4-2 ترتیب داده شد. تنها پارامتری که در این آزمایش ها تغییر داده شد زمان استخراج بود که در محدوده بین 0/01-10 دقیقه در نظر گرفته شد. نتایج در بخش 5-1-8 ارائه شده است.

## 4-3-9- روش بررسی اثر افزایش نمک

به منظور بررسی اثر نمک بر روی کارایی استخراج نیز آزمایش‌های مشابهی در نظر گرفته شد. در هر آزمایش به محلول تهیه شده مورد آزمایش مقادیر مشخصی NaCl افزوده شد. بدین ترتیب که به پنج نمونه آبی (5/00 میلی‌لیتر محلول آبی ترکیبات آلی قلع با غلظت 20 نانوگرم بر لیتر + 0/50 میلی‌لیتر محلول استیک اسید-سدیم استات 1 مولار + 25 میکرولیتر محلول 10 میلی گرم بر میلی لیتر سدیم تترا اتیل بورات)، سدیم کلراید اضافه شد تا غلظت نمک در محدوده (w/v) % 0-10 مورد آزمایش قرار گیرد. سپس 500 میکرولیتر اتانول حاوی 11/5 میکرولیتر کربن تتراکلراید به نمونه‌های فوق تزریق شدند. پس از سانتریفوژ، فازهای ته‌نشین شده توسط GC آنالیز شدند. حجم فازهای ته‌نشین شده به وسیله سرنگ 10/0 میکرولیتری اندازه‌گیری شدند. نتایج در بخش 5-1-9 ارائه شده است.

## 4-4-4- روش بررسی تکرار پذیری میکرو استخراج مایع - مایع پخشی

7 محلول را به روشی که در بخش 4-2 گفته شد، تهیه کرده و 2/00 میکرولیتر از فاز ته‌نشین شده به GC تزریق می‌شود. باید توجه داشت که در هر 7 بار استخراج، تمامی شرایط کاملاً یکسان باشند. نتایج در بخش 5-2 ارائه گردیده است.

## 4-5-5- روش محاسبه فاکتور تغلیظ

برای محاسبه فاکتور تغلیظ، از استخراج مایع-مایع معمولی استفاده شد. در یک لوله آزمایش، 5 میلی‌لیتر آب مقطر حاوی ترکیبات آلی قلع در محدوده غلظتی 1-25 میکروگرم بر لیتر (بر حسب Sn) می‌ریزیم، pH بر روی 5 تنظیم شده (0/5 میلی لیتر بافر استیک اسید-سدیم استات 1 مولار) و 0/001 گرم سدیم تترا اتیل بورات به آن اضافه کرده، مخلوط حاصل به مدت 5 دقیقه جهت انجام مشتق سازی به هم زده می‌شود. سپس 5 میلی‌لیتر ایزواکتان به عنوان حلال استخراج کننده نیز به آن اضافه کرده و به مدت 5

دقیقه به شدت به هم زده می‌شود تا استخراج معمولی انجام شود. پس از جدایی فازها، 2 میکرولیتر از فاز آلی به دستگاه GC تزریق می‌شود. نتایج در بخش 5-2 ارائه شده است.

#### 6-4- روش تهیه منحنی کالیبراسیون در میکرواستخراج مایع - مایع پخشی

جهت تهیه منحنی کالیبراسیون، محلول‌های استاندارد ترکیبات آلی قلع در محدوده غلظت 0/5-1000 نانوگرم بر لیتر، به حجم 5/00 میلی‌لیتر با استفاده از آب مقطر تهیه گردیده است و به تمام این محلول‌ها، 20 نانوگرم بر لیتر تری پروپیل تین کلراید به عنوان استاندارد داخلی نیز اضافه شده است، سپس 0/50 میلی‌لیتر محلول اسید استیک-سدیم استات 1 مولار و 25 میکرولیتر محلول 10 میلی‌گرم بر لیتر سدیم تترا اتیل بورات به همه محلول‌ها اضافه می‌شود و در نهایت پس از 5 دقیقه 500 میکرولیتر اتانول، حاوی 11/5 میکرولیتر کربن تتراکلراید به محلول‌ها تزریق می‌شود. پس از 2 دقیقه سانتریفوژ با سرعت 5000 دور بر دقیقه، 2/00 میکرولیتر از فاز ته‌نشین شده به GC تزریق می‌شود. نتایج در بخش 5-2 ارائه شده است.

#### 7-4 - آنالیز نمونه‌های حقیقی

برای بررسی کارآیی روش در آنالیز نمونه‌های حقیقی از 2 نمونه آب، که از رودخانه تجن و دریای خزر، جمع‌آوری شده بود، استخراج و آنالیز صورت گرفت. برای این کار دو سری آزمایش ترتیب داده شد. در سری اول 5/00 میلی‌لیتر از نمونه‌های مختلف آب در داخل لوله آزمایش ریخته، و به همه آنها 20 نانوگرم بر لیتر تری پروپیل تین کلراید به عنوان استاندارد داخلی اضافه می‌شود، سپس 0/50 میلی‌لیتر محلول اسید-سدیم استات 1 مولار و 25 میکرولیتر محلول 10 میلی‌گرم بر میلی‌لیتر سدیم تترا اتیل بورات به آنها اضافه می‌شود. پس از پنج دقیقه، 500 میکرولیتر اتانول حاوی 11/5 میکرولیتر کربن تترا کلراید، به محلول‌ها به سرعت تزریق می‌شود. به مدت 2 دقیقه و با سرعت 5000 دور بر دقیقه محلول سانتریفوژ می‌شود. سپس 2/00 میکرولیتر از فاز ته‌نشین شده به GC تزریق می‌شود.

در سری دوم آزمایش‌ها، برای بررسی بازیافت نسبی<sup>1</sup> (گذر از آب مقطر به نمونه حقیقی)، به نمونه آب رودخانه و دریا، علاوه بر استاندارد داخلی، 10 و 100 نانو گرم بر لیتر از ترکیبات آلی قلع، به صورت دستی اضافه شده و در ادامه همانند آزمایش‌های قبل، عملیات مشتق سازی، استخراج و آنالیز با GC انجام شد. نتایج در بخش 3-5 ارائه شده است.

---

<sup>1</sup> Relative Recovery

# فصل پنجم

## بحث و نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی که روش انجام آن در فصل قبل گزارش شده است از تکنیک میکرو استخراج مایع - مایع پخشی و دستگاه کروماتوگراف گازی به منظور آنالیز 6 ترکیب آلی قلع استفاده شد. به منظور انتخاب شرایط بهینه اثر پارامترهای مختلفی بر روی کارایی استخراج بررسی شد. نوع فازهای استخراج کننده و پخش کننده و همچنین انتخاب حجم بهینه این فازها، مقدار مشتق ساز، اثر pH، زمان و نمک از جمله عواملی هستند که بر روی کارایی استخراج اثرگذار می باشند. تأثیر این عوامل با بررسی فاکتور تغلیظ مورد ارزیابی قرار گرفت.

برای محاسبه فاکتور تغلیظ از استخراج مایع-مایع معمولی که آزمایش آن در بخش 4-5 شرح داده

شده است و از رابطه:

$$EF = \frac{C_{Sed}}{C_o}$$

استفاده شده است.



## 1-5- بهینه سازی شرایط استخراج

## 1-1-5- اثر نوع حلال پخش کننده بر کارایی استخراج

در تکنیک میکرو استخراج مایع- مایع پخشی، دو حلال غیر قابل اختلاط (نمونه آبی و فاز استخراج کننده)، به کمک حلال پخش کننده در کنار هم قرار می گیرند و فاز آلی در داخل فاز آبی حاوی آنالیت پراکنده می شود. چون سطح تماس فازهای آلی و آبی به این ترتیب بسیار افزایش می یابد، آنالیت موجود در آب به خاطر تمایل بیشتر به فاز آلی وارد این فاز می گردد و پس از سانتریفوژ، فاز آلی ته نشین شده به روش کروماتوگرافی گازی مورد آنالیز قرار می گیرد. حلال های استون، استونیتریل، متانول و اتانول به عنوان حلال پخش کننده مورد آزمایش قرار گرفتند شرایط آزمایش در بخش 4-3-1 آورده شده است. جدول 1-5 فاکتور تغلیظ ترکیبات آلی قلع را برای هر کدام از این حلالهای پخش کننده نشان می دهد.

جدول 1-5- مقایسه فاکتور تغلیظ ترکیبات آلی قلع با تغییر نوع فاز پخش کننده

نام ترکیب	نوع حلال پخش کننده			
	استون	استونیتریل	متانول	اتانول
	(SD <sup>2</sup> , n=3)	(SD, n=3)	(SD, n=3)	(SD, n=3)
MBT	911 (38)	935 (31)	941 (33)	923 (25)
DBT	968 (37)	992 (29)	970 (28)	987 (18)
TBT	995 (41)	1008 (34)	1014 (30)	1036 (23)
MPhT	810 (54)	841 (47)	840 (39)	825 (31)
DPhT	844 (46)	879 (35)	858 (40)	874 (29)
TPhT	935 (43)	977 (34)	967 (37)	951 (28)

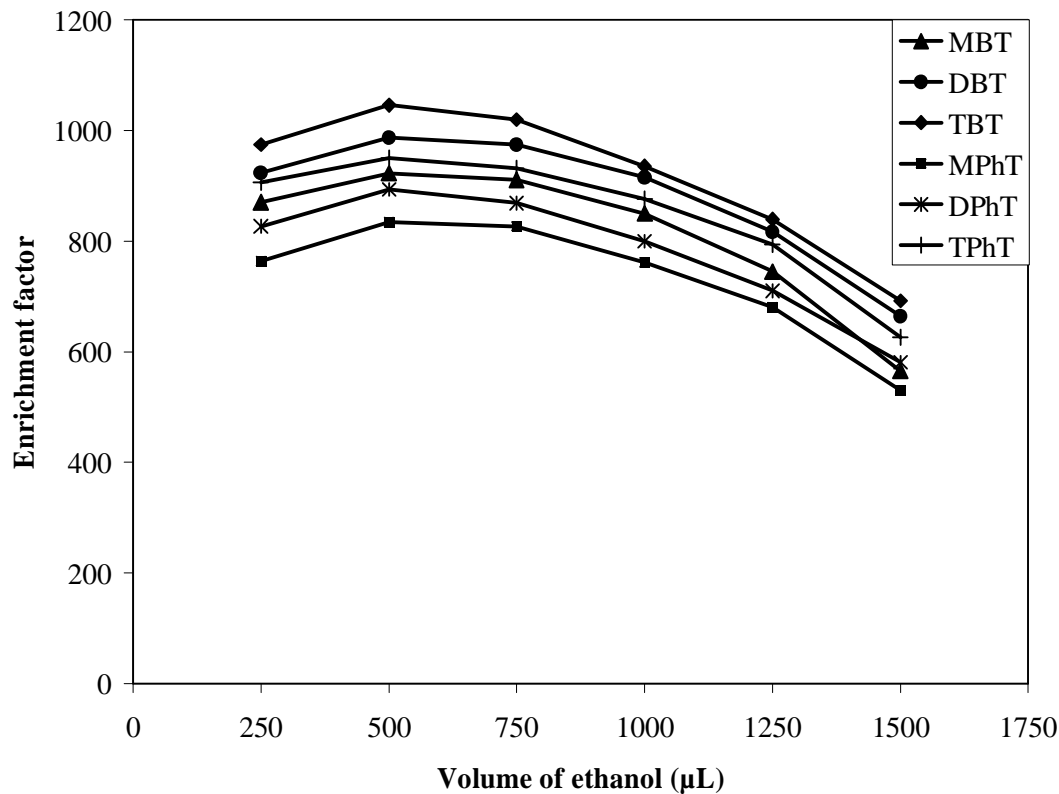
شرایط استخراج: حجم نمونه آبی، 5/00 میلی لیتر؛ حجم حلال پخش کننده (استون، استونیتریل، متانول، اتانول)، 500 میکرولیتر؛ حجم حلال استخراج کننده (کربن تتراکلراید)، 11/5 میکرولیتر؛ حجم فاز ته نشین شده، 5/0 ± 0/2 میکرولیتر؛ میزان سدیم تترا اتیل بورات، 0/25 میلی گرم؛ pH= 5؛ غلظت هر یک از ترکیبات آلی قلع، 20 نانوگرم بر لیتر بر حسب Sn.

<sup>2</sup> انحراف استاندارد.

همان طور که مشاهده می شود نتایج تفاوت آماری معنی داری را بین حلال های پخش کننده فوق نشان نمی دهد و فاکتورهای تغلیظ برای اکثر ترکیبات آلی قلع بالا بوده و با تغییر نوع حلال پخش کننده به طور جزئی تغییر می یابند. بنابراین نوع حلال پخش کننده تأثیر چندانی بر کارایی استخراج ندارد. ولی اتانول به خاطر سمیت کمتر و انحراف استاندارد کوچکتر به عنوان حلال پخش کننده مناسب انتخاب گردید.

### 5-1-2- اثر حجم حلال پخش کننده بر کارایی استخراج

نحوه بررسی حجم اتانول به عنوان حلال پخش کننده در میکرو استخراج مایع- مایع پخشی برای ترکیبات آلی قلع در بخش 4-3-2 ارائه شده است. شکل 5-1 تأثیر حجم اتانول را بر روی فاکتور تغلیظ نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود با افزایش حجم اتانول از 250 تا 500 میکرولیتر فاکتور تغلیظ برای اکثر ترکیبات، به طور جزئی افزایش می یابد و از 500 تا 1500 میکرولیتر کاهش نشان می دهد (باید در نظر داشت که در این بررسی سعی شده است با تغییر حجم حلال استخراج کننده، حجم فاز ته نشین شده حدود  $(5/0 \pm 0/2)$  میکرولیتر ثابت نگه داشته شود). کاهش فاکتور تغلیظ در مقادیر بالای اتانول به خاطر افزایش حلالیت ترکیبات آلی قلع در آب و کاهش ضریب توزیع آنها بین آب و کربن تتراکلراید می باشد. در حجم های کم اتانول نیز، فاز ابری به طور کامل تشکیل نمی شود؛ بنابراین، برای بیشتر شدن حالت کدروی محلول و کاهش احتمالی قطر ذرات فاز استخراج کننده (کربن تتراکلراید) و افزایش سطح تماس آن در داخل نمونه، حجم 500 میکرولیتر از اتانول به عنوان حجم بهینه انتخاب شد.



شکل 1-5 تغییرات فاکتور تغلیظ بر حسب حجم اتانول به عنوان حلال پخش کننده

<sup>1</sup> شرایط آزمایش: حجم نمونه آبی، 5/00 میلی لیتر؛ حجم حلال پخش کننده (اتانول)، 500 میکرولیتر؛ حجم حلال استخراج کننده (کربن تتراکلراید)، 11/5 میکرولیتر؛ حجم فاز ته نشین شده،  $5/0 \pm 0/2$  میکرولیتر؛ میزان سدیم تترا اتیل بورات، 0/25 میلی گرم؛ pH= 5؛ غلظت هر یک از ترکیبات آلی قلع، 20 نانوگرم بر لیتر بر حسب Sn.

### 5-1-3- اثر نوع حلال استخراج کننده بر کارایی استخراج

ویژگیهای حلال استخراج کننده شامل موارد زیر است:

- دانسیته حلال استخراج کننده باید بیشتر از آب باشد
- قابلیت استخراج ترکیبات مورد نظر را داشته باشد
- رفتار کروماتوگرافی گازی خوبی داشته باشد
- حلالیت کمی در آب داشته باشد.

با این شرایط حلالهای آلی قابل دسترس که تمامی این خواص را دارا باشد، شامل تتراکلرواتیلن ( $C_2Cl_4$ )، کلروبنزن ( $C_6H_5Cl$ ) و کربن تتراکلراید ( $CCl_4$ ) می‌باشند. بنابراین از اینها بعنوان حلال استخراج کننده استفاده شد. شرایط این آزمایش در بخش 3-3-4 گزارش شده است. نتایج مربوط به فاکتور تغلیظ این حلال‌ها در جدول 2-5 ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود کربن تتراکلراید دارای فاکتور تغلیظ بالاتری نسبت به دو حلال دیگر می‌باشد.

جدول 2-5- فاکتور تغلیظ ارزیابی شده برای ترکیبات آلی قلع با حلالهای استخراجی مختلف به روش DLLME<sup>1</sup>

نام ترکیب	نوع حلال استخراج کننده		
	کربن تتراکلراید	تتراکلرواتیلن	کلروبنزن
	(SD <sup>2</sup> , n=3)	(SD, n=3)	(SD, n=3)
MBT	923 (25)	759 (20)	611 (16)
DBT	987 (18)	820 (19)	627 (15)
TBT	1036 (23)	893 (23)	739 (19)
MPhT	825 (31)	684 (26)	760 (25)
DPhT	874 (29)	717 (27)	803 (28)
TPhT	951 (28)	744 (22)	865 (23)

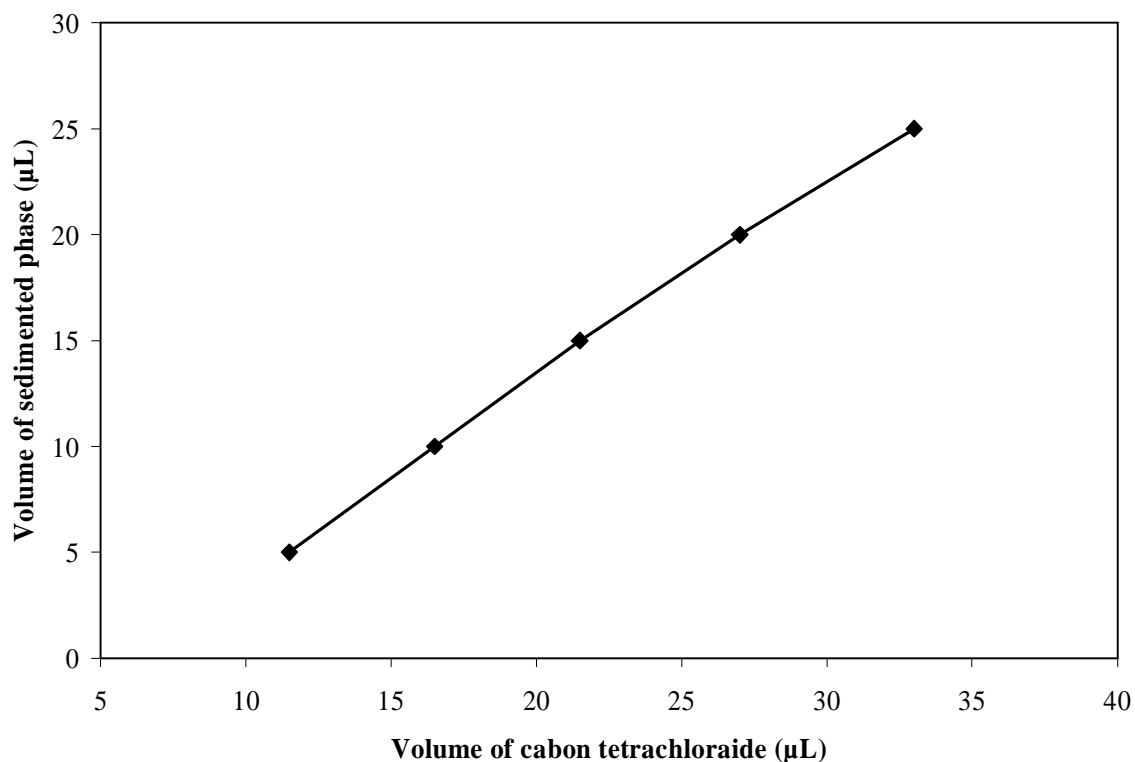
<sup>1</sup> شرایط آزمایش: حجم نمونه آبی، 5/00 میلی لیتر؛ حجم حلال پخش کننده (تانول)، 500 میکرولیتر؛ حجم حلال استخراج کننده، 10/5 میکرولیتر کلروبنزن، 7/5 میکرولیتر تتراکلرواتیلن و 11/5 میکرولیتر کربن تتراکلراید؛ حجم فاز ته نشین شده،  $5/0 \pm 0/2$  میکرولیتر؛ میزان سدیم تترا اتیل بورات، 0/25 میلی گرم؛  $pH=5$ ؛ غلظت هر یک از ترکیبات آلی قلع، 20 نانوگرم بر لیتر بر حسب Sn.

<sup>2</sup> انحراف استاندارد

## 4-1-5- اثر حجم حلال استخراج کننده بر کارایی استخراج

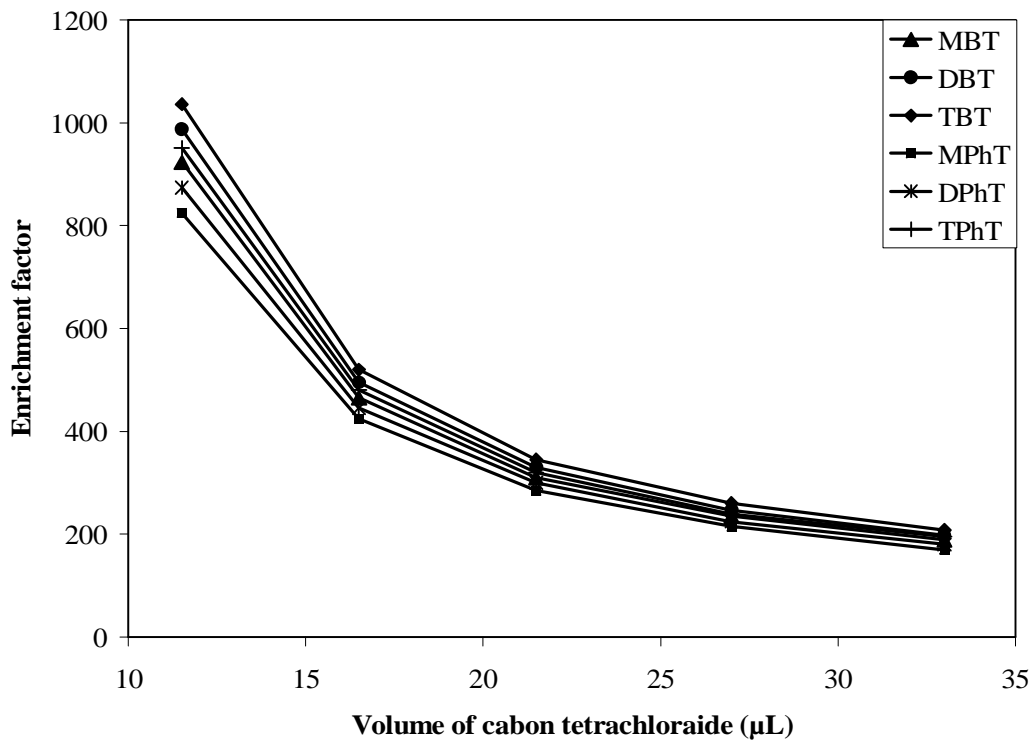
روش بررسی تأثیر حجم کربن تتراکلراید به عنوان حلال استخراج کننده در بخش 4-3-4 گزارش شده است. طبیعی است که با افزایش حجم فاز استخراج کننده، حجم فاز ته نشین شده نیز افزایش می یابد (شکل 2-5).

شکل 3-5 تغییرات فاکتور تغلیظ را بر حسب حجم کربن تتراکلراید نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود با افزایش حجم کربن تتراکلراید بعنوان حلال استخراج کننده فاکتور تغلیظ کاهش می یابد چون حجم فاز ته نشین شده افزایش پیدا می کند. بنابراین با توجه به نتایج حاصل، 11/5 میکرولیتر به عنوان حجم مناسب برای حلال استخراج کننده (کربن تتراکلراید) انتخاب گردید.



شکل 2-5- اثر افزایش حجم کربن تتراکلراید بر روی حجم فاز ته نشین شده

شرایط آزمایش: حجم نمونه آبی، 5/00 میلی لیتر؛ حجم حلال پخش کننده (تانول)، 500 میکرولیتر، میزان سدیم تترا اتیل بورات، 0/25 میلی گرم؛ pH= 5؛ غلظت هر یک از ترکیبات آلی قلع، 20 نانوگرم بر لیتر بر حسب Sn.

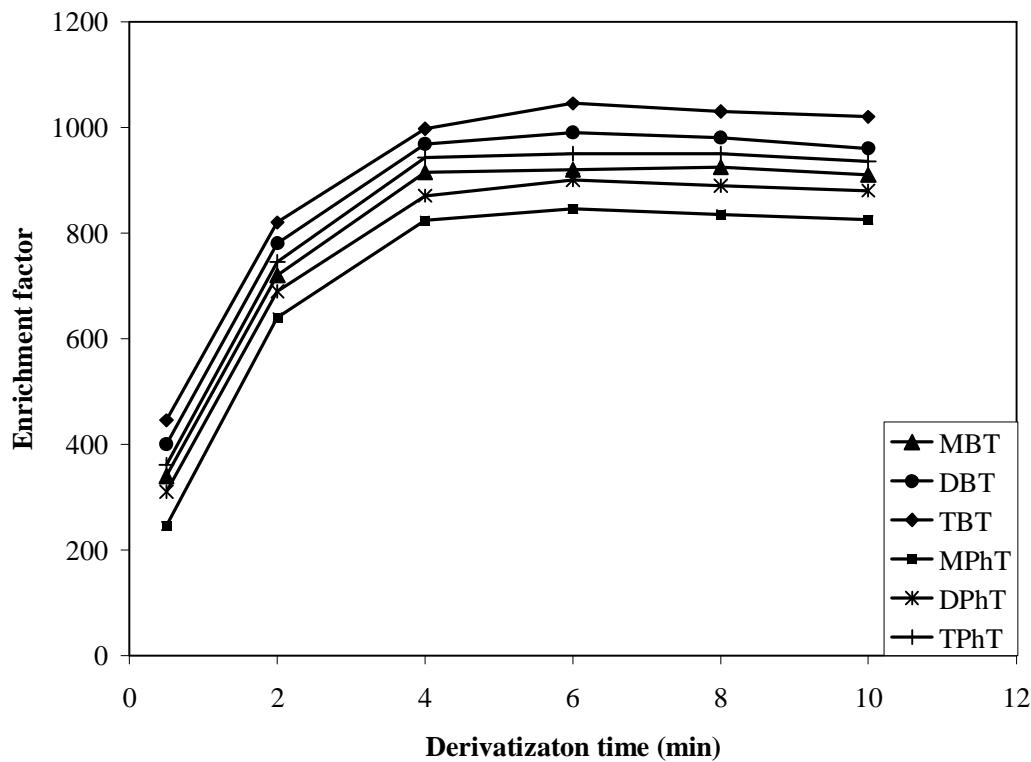


شکل 5-3 تغییرات فاکتور تغلیظ بر حسب حجم کربن تتراکلراید

شرایط آزمایش: حجم نمونه آبی، 5/00 میلی لیتر؛ حجم حلال پخش کننده (تانول)، 500 میکرولیتر، میزان سدیم تترا اتیل بورات، 0/25 میلی گرم؛ pH= 5؛ غلظت هر یک از ترکیبات آلی قلع، 20 نانوگرم بر لیتر بر حسب Sn.

#### 5-1-5 اثر زمان مشتق سازی

روش بررسی تأثیر مدت زمان مشتق سازی بر روی کارایی مشتق سازی در بخش 4-3-5 گزارش شده است. شکل 5-4 تأثیر زمان مشتق سازی را بر روی فاکتور تغلیظ نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، تا زمان 4 دقیقه، فاکتور تغلیظ، با افزایش مدت زمان استخراج افزایش می یابد؛ ولی پس از گذشت 4 دقیقه، زمان تأثیر چندانی بر روی افزایش فاکتور تغلیظ نمی گذارد. بر اساس این نتایج، زمان 5 دقیقه به عنوان زمان کافی برای مشتق سازی انتخاب گردید.



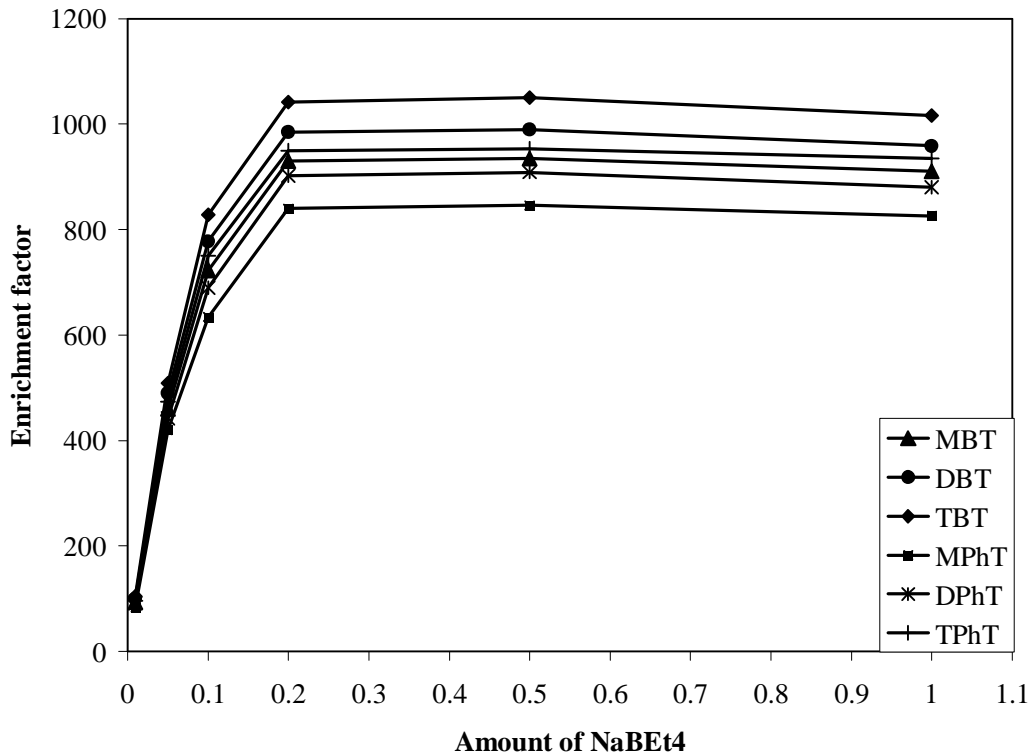
شکل 4-5 تغییرات فاکتور تغلیظ بر حسب زمان مشتق سازی

شرایط آزمایش: حجم نمونه آبی، 5/00 میلی لیتر؛ حجم حلال پخش کننده (تانول)، 500 میکرولیتر؛ حجم حلال استخراج کننده (کربن تتراکلراید)، 11/5 میکرولیتر؛ حجم فاز ته نشین شده،  $5/0 \pm 0/2$  میکرولیتر؛  $\text{pH} = 5$ ؛ غلظت هر یک از ترکیبات آلی قلع، 20 نانوگرم بر لیتر بر حسب Sn.

#### 5-1-6- اثر مقدار واکنشگر مشتق ساز بر کارایی استخراج

همانطور که در بخش 2-2 اشاره شد، برای بهتر شدن رفتار کروماتوگرافی ترکیبات آلی قلع، آنها را مشتق سازی می کنند. یکی از مشتق سازهای رایج، سدیم تترا اتیل بورات می باشد، که در این کار از آن استفاده شد. شرایط آزمایش در بخش 4-3-6 گزارش شده است و نتایج هم در شکل 5-5 به صورت تغییرات فاکتور تغلیظ بر حسب تغییرات مقدار سدیم تترا اتیل بورات نشان داده شده است.

نتایج نشان می دهد با افزایش مقدار سدیم تترااتیل بورات تا 0/2 میلی گرم، فاکتور تغلیظ افزایش می یابد و پس از آن ثابت می ماند؛ بنابراین مقدار 0/25 میلی گرم سدیم تترااتیل بورات به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید.



شکل 5-5 تغییرات فاکتور تغلیظ بر حسب مقدار عامل مشتق ساز (NaBEt<sub>4</sub>)

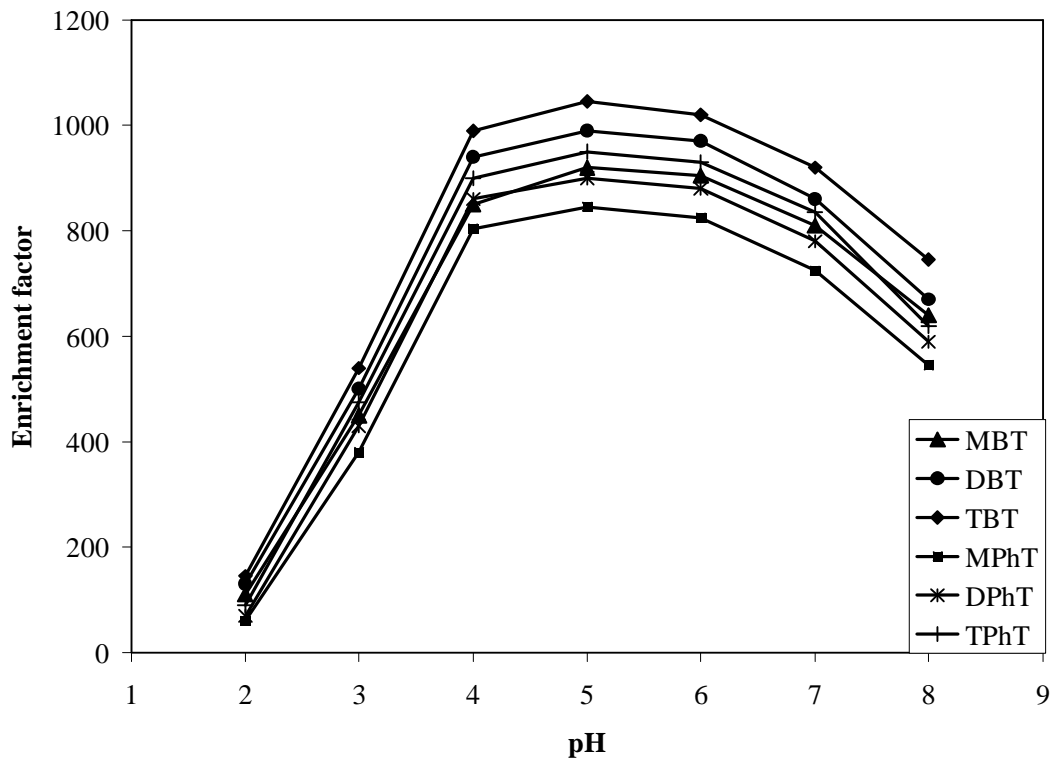
شرایط آزمایش: حجم نمونه آبی، 5/00 میلی لیتر؛ حجم حلال پخش کننده (اتانول)، 500 میکرولیتر؛ حجم حلال استخراج کننده (کربن تتراکلراید)، 11/5 میکرولیتر؛ حجم فاز ته نشین شده، 0/2 ± 5/0 میکرولیتر؛ pH= 5؛ غلظت هر یک از ترکیبات آلی قلع، 20 نانوگرم بر لیتر بر حسب Sn.

### 5-1-7- اثر pH بر کارایی استخراج

روش بررسی تأثیر pH محلول آبی بر کارایی استخراج در بخش 4-3-7 ارائه شده است، شکل 5-6 تغییرات فاکتور تغلیظ را بر حسب pH نشان می دهد. برای مشتق سازی ترکیبات آلی قلع با سدیم تترااتیل بورات بهترین محدوده pH بین 4 تا 6 است، در pH های کمتر از 4، NaBEt<sub>4</sub> به دلیل واکنش با H<sup>+</sup> به



سرعت تخریب می شود و در pH های بالاتر از 6، ترکیبات آلی قلع به شکل هیدروکسید خود تبدیل می شوند. همانطور که مشاهده می شود فاکتور تغلیظ در pH حدود 5 برای اکثر ترکیبات آلی قلع به بیشترین مقدار می رسد.



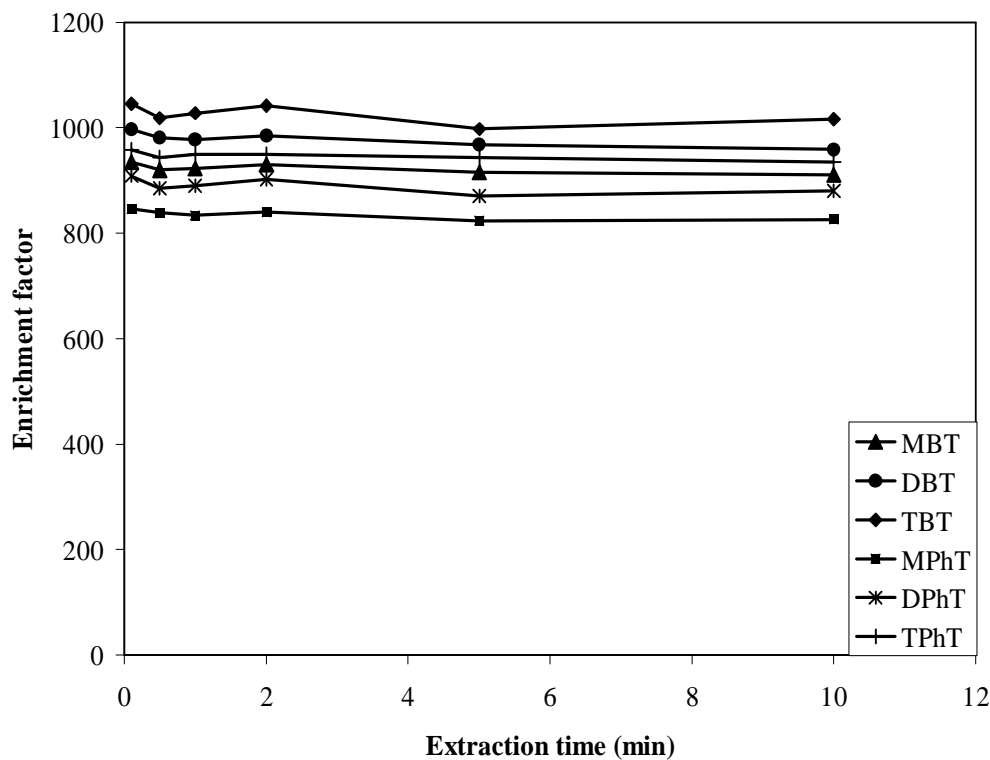
شکل 5-6 تغییرات فاکتور تغلیظ بر حسب pH

شرایط آزمایش: حجم نمونه آبی، 5/00 میلی لیتر؛ حجم حلال پخش کننده (اتانول)، 500 میکرولیتر؛ حجم حلال استخراج کننده (کربن تتراکلراید)، 11/5 میکرولیتر؛ حجم فاز ته نشین شده،  $5/0 \pm 0/2$  میکرولیتر؛ میزان سدیم تترا اتیل بورات، 0/25 میلی گرم؛ غلظت هر یک از ترکیبات آلی قلع، 20 نانوگرم بر لیتر بر حسب Sn.

### 5-1-8- اثر زمان استخراج بر کارایی استخراج

شرایط این آزمایش در بخش 4-3-8 گزارش شده است و نتایج در شکل 5-7 به صورت نمودار تغییرات فاکتور تغلیظ در مقابل زمان استخراج نشان داده شده است. همان گونه که در شکل مشهود است

برای اکثر ترکیبات، زمان استخراج تاثیر محسوسی بر روی کارایی استخراج ندارد. این مسأله به خاطر سرعت بالای استخراج و به دلیل زیاد بودن سطح تماس فازهای آبی و آلی رخ می‌دهد و باعث می‌شود که تعادل استخراج بسیار سریع برقرار شود. یعنی هیچگونه کنترل سینتیکی بر استخراج وجود ندارد و به محض کدر شدن سیستم، عملیات استخراج انجام می‌گیرد و گذشت زمان تاثیری بر کارایی استخراج نداشته و استخراج تقریباً مستقل از زمان است. حجم فاز ته‌نشین شده نیز تقریباً ثابت و برابر  $5/0 \pm 0/2$  میکرولیتر به دست آمد. یکی از مهمترین مزایای میکرو استخراج مایع- مایع پخشی این عدم وابستگی کارایی استخراج به زمان می‌باشد که منجر به کاهش زمان استخراج و تکرارپذیری نتایج می‌گردد.

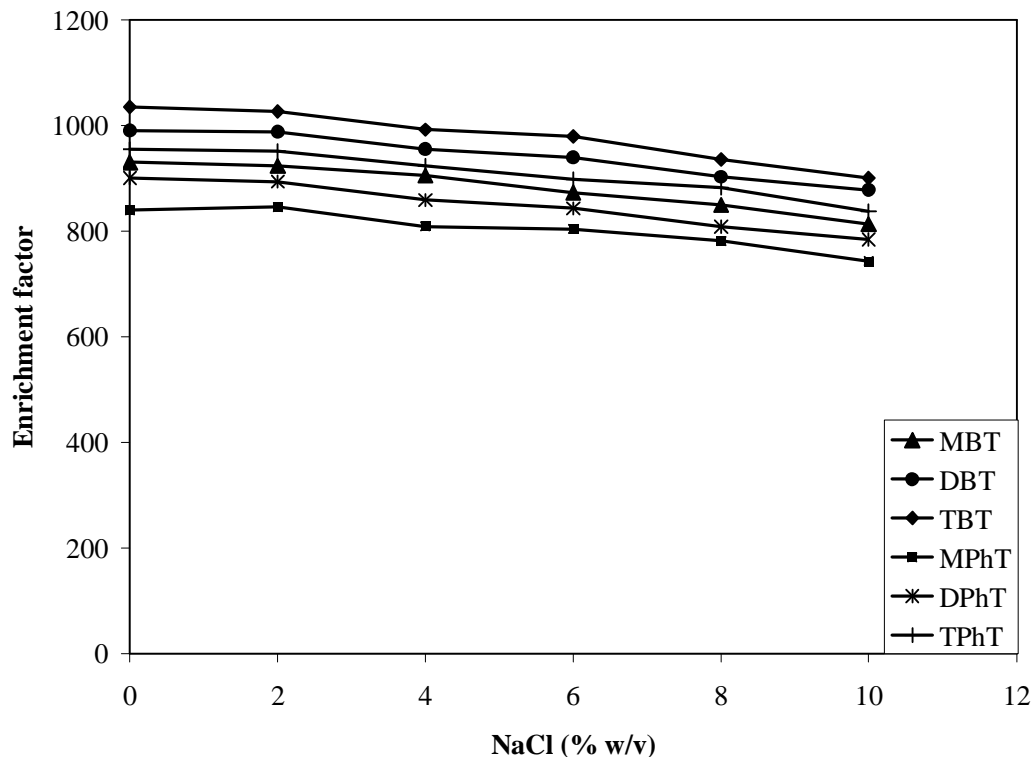


شکل 5-7 تغییرات فاکتور تغلیظ بر حسب زمان استخراج

شرایط آزمایش: حجم نمونه آبی،  $5/00$  میلی لیتر؛ حجم حلال پخش کننده (تانول)،  $500$  میکرولیتر؛ حجم حلال استخراج کننده (کربن تتراکلراید)،  $11/5$  میکرولیتر؛ حجم فاز ته نشین شده،  $5/0 \pm 0/2$  میکرولیتر؛ میزان سدیم تترا اتیل بورات،  $0/25$  میلی گرم،  $pH=5$ ؛ غلظت هر یک از ترکیبات آلی قلع،  $20$  نانوگرم بر لیتر بر حسب Sn.

## 5-1-9- اثر افزایش نمک بر کارایی استخراج

اثر نمک بر کارایی استخراج ترکیبات آلی قلع در محدوده 0-10 درصد و در بخش 4-3-9 مورد بررسی قرار گرفت. شکل 5-8 نشان می دهد که فاکتورهای تغلیظ به میزان بسیار جزئی با افزایش مقدار نمک کاهش می یابد که البته می توان این کاهش را نادیده گرفت. کاهش جزئی فاکتورهای تغلیظ با افزایش نمک را می توان به افزایش حجم فاز ته نشین شده (از 5 میکرولیتر به حدود 6 میکرولیتر) به خاطر کاهش حلالیت حلال استخراج کننده در آب، در حضور نمک ربط داد. نتایج بدست آمده توانایی روش را برای جداسازی ترکیبات آلی قلع از نمونه های واقعی با غلظت بالای نمک، مثل آب دریا را نشان می دهد.



شکل 5-8 تغییرات فاکتور تغلیظ بر حسب درصد نمک

شرایط آزمایش: حجم نمونه آبی، 5/00 میلی لیتر؛ حجم حلال پخش کننده (اتانول)، 500 میکرولیتر؛ حجم حلال استخراج کننده، 11/5 میکرولیتر کربن تتراکلراید؛ میزان سدیم تترا اتیل بورات، 0/25 میلی گرم؛ pH= 5؛ غلظت هر یک از ترکیبات آلی قلع، 20 نانوگرم بر لیتر بر حسب Sn.

## 2-5- ارقام شایستگی

برای تهیه منحنی کالیبراسیون عملیات استخراج و آنالیز با کروماتوگراف گازی روی 8 محلول استاندارد آبی (با غلظت‌های ذکر شده در بخش 4-6) انجام گرفت. منحنی‌های کالیبراسیون با استفاده از سطح زیرپیک ترکیبات و همچنین نسبت سطح زیرپیک ترکیبات به سطح زیرپیک استاندارد داخلی در مقابل غلظت استانداردها، برای هر ترکیب رسم گردید.

مقدار ضریب همبستگی ( $r^2$ )، محدوده خطی منحنی کالیبراسیون (LR)، حد تشخیص (LOD) (حد تشخیص از سه برابر سیگنال به نویز محاسبه شده است)، انحراف استاندارد نسبی (RSD) و فاکتور تغلیظ (EF)، برای هر کدام از ترکیبات آلی قلع در جدول 3-5 ارائه شده است.

بر اساس نتایج بدست آمده، حد تشخیص روش برای اندازه‌گیری ترکیبات آلی قلع بسیار پایین بوده (1-0/2 نانوگرم بر لیتر) و محدوده خطی منحنی کالیبراسیون نسبتاً وسیع و برای اکثر ترکیبات 1000-0/5 نانوگرم بر لیتر می‌باشد. همچنین فاکتور تغلیظ ترکیبات آلی قلع مورد مطالعه 1036-825 می‌باشد. لازم به ذکر است که کل عملیات استخراج در کمتر از هشت دقیقه قابل اجرا می‌باشد.

درصد انحراف استاندارد نسبی برای هفت تکرار بدون در نظر گرفتن استاندارد داخلی 8/8-4/1 و با در نظر گرفتن استاندارد داخلی 9/5-2/3 می‌باشد که نشان دهنده تکرار پذیری قابل قبول، حتی بدون استفاده از استاندارد داخلی می‌باشد.

جدول 3-5 خصوصیات تجزیه ای برای ترکیبات آلی قلع در نمونه های آبی با استفاده از روش DLLME-GC-FPD

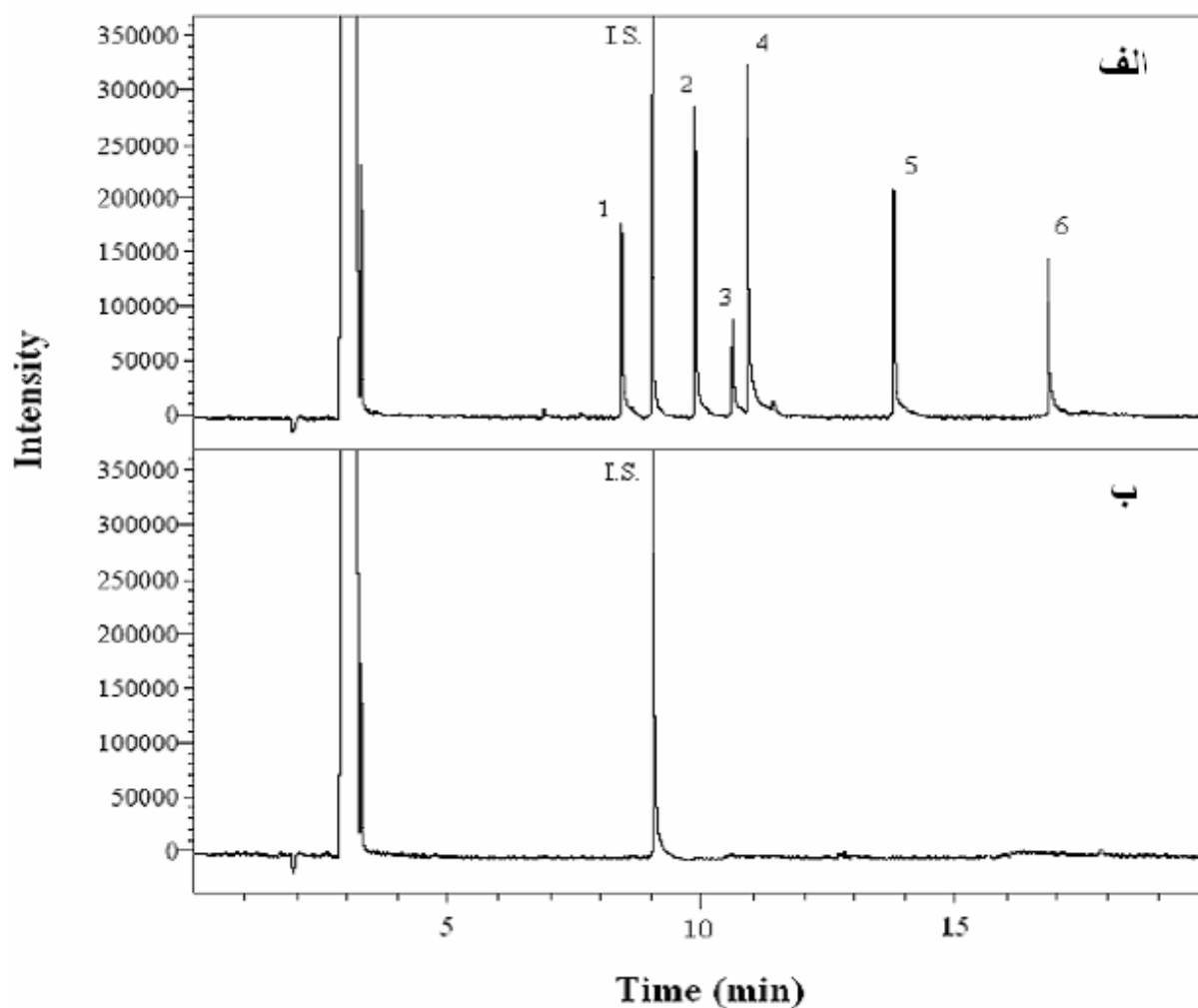
ترکیبات ارگانوتین	RSD% (n=7) با استاندارد داخلی	RSD% (n=7) بدون استاندارد داخلی	EF	LR (ng/L)	r <sup>2</sup> بدون استاندارد داخلی	r <sup>2</sup> با استاندارد داخلی	LOD (ng/l) (S/N=3)
MBT	3/7	6/4	923	2-1000	0/9992	0/9990	0/5
DBT	2/8	۴/۱	987	1-1000	0/9995	0/9989	0/3
TBT	2/3	5/0	1036	0/5-500	0/9997	0/9993	0/2
MPhT	5/9	8/8	825	2-1000	0/9992	0/9984	1/0
DPhT	4/5	8/1	874	1-1000	0/9990	0/9988	0/5
TPhT	3/2	7/3	951	2-1000	0/9993	0/9991	0/7

شرایط آزمایش: حجم نمونه آبی، 5/00 میلی لیتر؛ حجم حلال پخش کننده (اتانول)، 500 میکرولیتر؛ حجم حلال استخراج کننده (کربن تتراکلراید)، 11/5 میکرولیتر؛ حجم فاز ته نشین شده،  $5/0 \pm 0/2$  میکرولیتر؛ میزان سدیم تترا اتیل بورات، 0/25 میلی گرم؛ pH= 5

### 3-5- آنالیز نمونه های حقیقی

برای بررسی کارایی روش، جهت اندازه گیری ترکیبات آلی قلع در نمونه های واقعی، یک نمونه آب رودخانه تجن و یک نمونه آب دریای خزر واقع در شمال ایران، مورد آزمایش قرار گرفتند. سپس با افزودن محلول های استاندارد ترکیبات آلی قلع به نمونه های آب، بازیافت نسبی محاسبه شد. نتایج در جداول 4-5 و 5-5 ارائه شده است. مشاهده می شود که در هیچکدام از نمونه های آب، ترکیبات آلی قلع موجود نمی باشند. شکل 5-9 کروماتوگرام های نمونه آب رودخانه، قبل و بعد از اضافه کردن استاندارد ترکیبات آلی قلع را نشان می دهد. همچنین مقادیر بازیافت نسبی (گذر از آب مقطر به آب حقیقی)، بین 82/5

و 104/7 می باشد که نشان می دهد ماتریکس نمونه تاثیر کمی بر روی بازده میکرواستخراج مایع-مایع پخشی دارد.



شکل 5-9- کروماتوگرامهای نمونه آب رودخانه تجن که با روش DLLME-GC-ECD آنالیز شده است.

الف) پس از اضافه کردن استاندارد ترکیبات آلی قلع به غلظت 10 نانوگرم بر لیتر (بر حسب Sn)

ب) قبل از اضافه کردن استاندارد ترکیبات آلی قلع

جدول 4-5- نتایج آنالیز آب رودخانه تجن قبل و بعد از اضافه کردن ترکیبات آلی قلع به روش DLLME-GC-FPD

نام ترکیب	غلظت موجود در نمونه (ng/L)	10 ng/l اضافه شده به آب رودخانه		100 ng/l اضافه شده به آب رودخانه	
		مقدار اندازه گیری شده (µg/L)	بازیابی نسبی (%)	مقدار اندازه گیری شده (µg/L)	بازیابی نسبی (%)
MBT	nd	۱۰/۳۶ ± 0/32	103/6	98/2 ± 2/1	98/2
DBT	nd	9/55 ± 0/24	95/5	102/6 ± 1/8	102/6
TBT	nd	۹/۸۱ ± 0/27	98/1	104/7 ± 1/6	104/7
MPhT	nd	۹/۰۴ ± 0/53	90/4	97/0 ± 3/8	97/0
DPhT	nd	۹/۳۰ ± 0/41	93/0	100/5 ± 2/9	100/5
TPhT	nd	۹/۷۳ ± 0/34	97/3	98/6 ± 2/5	98/6

جدول 5-5- نتایج آنالیز آب دریای خزر قبل و بعد از اضافه کردن ترکیبات آلی قلع به روش DLLME-GC-FPD

نام ترکیب	غلظت موجود در نمونه (ng/L)	10 ng/l اضافه شده به آب دریا		100 ng/l اضافه شده به آب دریا	
		مقدار اندازه گیری شده (µg/L)	بازده نسبی (%)	مقدار اندازه گیری شده (µg/L)	بازده نسبی (%)
MBT	nd	۹/۵۱ ± 0/47	95/1	101/6 ± 3/5	101/1
DBT	nd	9/23 ± 0/38	92/3	95/0 ± 2/7	95/0
TBT	nd	۹/۷۵ ± 0/36	97/5	93/9 ± 2/5	93/9
MPhT	nd	۸/۲۵ ± 0/60	82/5	94/7 ± 4/0	94/7
DPhT	nd	۹/۰۸ ± 0/55	90/8	93/2 ± 3/6	93/2
TPhT	nd	۸/۸۷ ± 0/49	88/7	98/1 ± 3/2	98/1

## 5-4- نتیجه گیری

میکرو استخراج مایع- مایع پخشی، یک روش نو در استخراج می‌باشد که در عین سادگی، سرعت استخراج و فاکتور تغلیظ بالایی که دارد، از حلال‌های آلی به میزان کم استفاده می‌کند. این روش استخراج با روش‌های مختلف آنالیز دستگاهی سازگار می‌باشد و به عنوان روش پیش تغلیظ قبل از آنالیز، قابل استفاده می‌باشد.

در این کار تحقیقاتی، اندازه‌گیری ترکیبات آلی قلع در آب به روش میکرو استخراج مایع - مایع پخشی و کروماتوگرافی گازی با آشکارساز فوتومتر شعله ای، صورت گرفت. عملیات استخراج توسط 500 میکرولیتر اتانول حاوی 11/5 میکرولیتر کربن تتراکلراید انجام گرفت. بر اساس نتایج بدست آمده، حد تشخیص روش برای اندازه گیری ترکیبات آلی قلع نسبتاً پایین بوده (1-0/2 نانوگرم بر لیتر) و محدوده خطی منحنی کالیبراسیون بسیار وسیع (در اکثر موارد 1000-0/5 نانوگرم بر لیتر) می‌باشد. همچنین فاکتور تغلیظ ترکیبات آلی قلع مورد مطالعه 825-1036 می‌باشد. راندمان‌های نسبی برای نمونه آب رودخانه تجن و آب دریای خزر به ترتیب در محدوده 104/7%-90/4 و 101/1%-82/5 می‌باشد.

## 5-5- پیشنهادات

به دلیل جدید بودن این روش، کارهای تحقیقاتی زیادی را می‌توان بر روی دیگر ترکیبات آلی و معدنی با تغییر نوع حلال ها انجام داد. همچنین می‌توان از میکرو استخراج مایع- مایع پخشی، به عنوان روش پیش تغلیظ برای سایر روش‌های آنالیز دستگاهی استفاده کرد. در بسیاری از زمینه‌های علمی و تحقیقاتی برای اندازه‌گیری در حد مقادیر بسیار کم<sup>1</sup> استفاده از این روش استخراج بسیار سودمند است.

<sup>1</sup> Ultra trace



---

## References

- [1] <http://www.periodieksysteem.com>
- [2] <http://education.jlab.org>
- [3] <http://www.webelements.com>
- [4] M. Hoch, review; *Ap. Geochem*, 16 (2001) 719.
- [5] <http://www.specialchem4polymers.com>
- [6] S. Takahashi, H. Mukai, S. Tanabe, *Env. Pollution*, 106 (1999) 213.
- [7] I. Omae, *App. Organomet. Chem*, 17 (2003) 81.
- [8] R.C. Cornelis, H.M. Crews, J.A. Caruso, K.G. Heumann, *Handbook of elemental speciation: Techniques and Methodology - Chapter 1*; John Wiley & Sons 2003 (from <http://www.spectroscopynow.com>)
- [9] K. Inaba, H. Shiraishi, Y. Soma, *Wat. Res*, 29 (1995) 1415.
- [10] R.D. Barnes, A.T. Bull, R.C. Poller, *Pestic. Sci.* 4 (1973) 305-317.
- [11] M.J. Waldock, J.E. Thain, D. Smith, S. Milton, *Proc. 3rd Int.* (1990) 46-49
- [12] A. Gallna, F. Magno, L. Tallandini, *Rapid Commun. Mass Spectrom*, 14 (2000) 373.
- [13] W. Vincke, M. Devolder, *water* 74 (1994) 10.
- [14] P.E. Gibbs, G.W. Bryan, *J. Mar. Biol. Ass.* 66 (1986) 767-777
- [15] A.C. Belfroid, M. Purperhart, F. Ariese, *Mar. Pollut. Bull.* 3 (2000) 226.
- [16] S. Takahashi, S. Tanabe, T. Kubodera, *Japan. Environ Sci. Technol.* 31 (1997) 3103
- [17] <http://www.imo.org>

- 
- [18] <http://www.ortepa.org>
- [19] R. Morabito, *Microchem. J.*, 51 (1995) 198.
- [20] R. Lobinski, F.C. Adams, *Spectrochim. Acta B*, 52 (1997) 1865.
- [21] M. Abalos, J.M. Bayona, R. Compano, M. Granados, C. Leal, M.D. Prat, *J. Chromatogr. A*, 788 (1997) 1.
- [22] L. Ebdon, S.J. Hill, C. Rivas, *Trends Anal. Chem.*, 17 (1998) 277.
- [23] S. Tutschku, S. Mothes, K. Dittrich, *J. Chromatogr. A*, 683 (1994) 269.
- [24] H.P. Li, G.C. Li, J.F. Jena, *J. Chromatogr. A*, 1012 (2003) 129.
- [25] J.A. Jacobsen, F. Stuer-Lauridsen, G. Pritzl, *App. Organomet. Chem*, 11 (1997) 737.
- [26] E. Millan, J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A*, 873 (2000) 63.
- [27] J.A. Stab, W.P. Cofino, B. Van Hauttum, V.A.T. Bunkman, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 347 (1993) 247.
- [28] M. Nagase, M. Kondo, K. Hasebe, *Analyst*, 120 (1995) 1923.
- [29] J.M. Bayona, Y. Cai, *Trends Anal. Chem.*, 13 (1994) 327.
- [30] M.D. Muller, *Anal. Chem.*, 59 (1987) 617.
- [31] O.F.X. Donard, S. Rapsomanikis, J.H. Weber, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 772.
- [32] M.O. Andreae, J.T. Byrd, *Anal. Chim. Acta*, 156 (1984) 147.
- [33] J. Ashby, S. Clark, P.J. Craig, *J. Anal. At. Spectrom.*, 3 (1988) 735.
- [34] P. Michel, B. Averty, *Appl. Organomet. Chem.*, 5 (1991) 393.
- [35] D. Milde, Z. Plzak, M. Suchanek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 62 (1997) 1403.

- [36] I. Tolosa, J. Dachs, J. M. Bayona, *Mikrochim. Acta*, 109 (1992) 87.
- [37] R. Alzaga, J.M. Bayona, *J. Chromatogr. A.*, 655 (1993) 51.
- [38] Y.K. Chau, F. Yang, R.J. Maguire, *Anal. Chim. Acta*, 320 (1996) 165.
- [39] J.S. Lobinska, M. Ceulemans, W. Dirckx, C. Witte, R. Lobinski, F.C. Adams, *Microchim. Acta*, 113 (1994) 287.
- [40] V.L. Avila, Y. Liu, W.F. Beckert, *J. Chromatogr. A.*, 785 (1997) 279.
- [41] Y. Cai, R. Alzaga, J.M. Bayona, *Anal. Chem.*, 66 (1994) 1161.
- [42] R. Ritsema, *Microchim. Acta*, 109 (1992) 61.
- [43] Y. Cai, S. Rapsomanikis, M.O. Andrea, *Microchim. Acta*, 109 (1992) 67.
- [44] J.B.J. Honeycutt, J.M. Riddle, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 369.
- [45] J.R. Ashby, S. Clark, P.J. Craig, *J. Anal. At. Spectrom.*, 3 (1998) 735.
- [46] Somenath Mitra, *Sample preparation techniques in analytical chemistry, (Chemical analysis ; v. 162)* , New Jersey Institute of Technology, 2003.
- [47] *Sample preparation in chromatography, first edition, Journal of Chromatography library, Vol. 65.*
- [48] Robert L. Grob, *Modern practice of gas chromatography, fourth edition*, John Wiley & Sons, Inc. publications
- [49] S. Chiavarini, C. Cremisini, T. Ferri, R. Morabito, C. Ubaldi, *Appl. Organomet. Chem.*, 6 (1992) 147.
- [50] J.L. Gomez Ariza, R. Beltran, E. Morales, I. Giraldez, M. Ruiz-Benitez, *Appl. Organomet. Chem.*, 8 (1994) 553.
- [51] S. Diez, L. Ortiz, J.M. Bayona, *Chromatographia*, 52 (2000) 657.

- 
- [52] J. Szpunar, M. Ceulemans, R. Lobinski, F.C. Adams, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 347 (1993) 256.
- [53] G. Ilespes, V. Desauziers, C. Montigny, M. Potin-Gautier, *J. Chromatogr. A.*, 826 (1998) 67.
- [54] Z. Zhong, M.J. Yang, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 66 (1994) 844.
- [55] L. Moens, T. De Smaele, R. Dams, P. Van Den Broeck, P. Sandra, *Anal. Chem.*, 69 (1997) 1604.
- [56] E. Millan, J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A.*, 873 (2000) 63.
- [57] M.L. Gac, G. Lespes, M.P. Gautier, *J. Chromatogr. A.*, 999 (2003) 123.
- [58] L. Dunemann, H. Hajimiragha, J. Begerow, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 363 (1999) 466.
- [59] I. Arambarri, R. Garcia, E. Millan, *Chemosphere*, 51 (2003) 643.
- [60] J.T. Liu, P. Cheng, O. Suzuki, *Forensic Sci. Int.*, 97 (1998) 93.
- [61] V. Colombini, C. Bancon-Montigny, L. Yang, P. Maxwell, R.E. Sturgeon, Z. Mester, *Talanta*, 63 (2004) 555.
- [62] E. Cukrowskaa, L. Chimuka, H. Nsengimana, V. Kwaramba, *Anal. Chim. Acta*, 523 (2004) 141.
- [63] J.L. Gomez-Ariza, E. Mortales, I. Graldez, D. Sanches-Rodas, A. Velasco, *J. Chromatogr. A.*, 938 (2001) 211.
- [64] O.F.X. Donard, B. Lalere, F. Martin, R. Lobinski, *Anal. Chem.*, 67 (1995) 4250.
- [65] Y.K. Chau, F. Yang, M. Brown, *Anal. Chim. Acta*, 304 (1995) 85.
- [66] N.P. Vela, J.A. Caruso, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 11 (1996) 1129.

- 
- [67] C.G. Arnold, M. Berg, S.R. Mueller, U. Dommann, R.P. Schwarzerbach, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 309.
- [68] S. Chiron, S. Roy, R. Cottier, R. Jeannot, *J. Chromatogr. A*, 879 (2000) 137.
- [69] I.R. Pereiro, A. Wasik, R. Lobinski, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 363 (1999) 460.
- [70] W.S. Chao, S.J. Jiang, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 13 (1998) 1337.
- [71] S.L. Cleland, L.K. Olson, J.A. Caruso, J.M. Carey, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 9 (1994) 975.
- [72] K. Li, S.F.Y. Li, *J. Chromatogr. Sci.*, 33 (1995) 309.
- [73] D. Harvey, *Modern Analytical Chemistry*, first edition, McGraw-Hill Companies, Inc.
- [74] Y. Liu, V. Lopez-Avila, M. Alcaraz, W.F. Beckert, *J. High Resolut. Chromatogr.*, 16 (1993) 106.
- [75] C. Maldonado, R. Alzaga, P. Bou, J.M. Bayona, presented at the 8th Symposium of Environmental and Biological. Samples in Chromatography, Almeria, October 1997.
- [76] J. Dachs, R. Alzaga, J.M. Bayona, P. Quevauviller, *Anal. Chim. Acta*, 286 (1994) 319.
- [77] Y. Liu, V. Lopez-Avila, M. Alcaraz, W.F. Beckert, *Anal. Chem.*, 66 (1994) 3788.
- [78] U. Kumar, N.P. Vela, J.G. Dorsey, J.A. Caruso, *J. Chromatogr. A*, 655 (1993) 340.
- [79] R. Alzaga, J.M. Bayona, *J. Chromatogr. A*, 655 (1993) 5.
- [80] J. Vercauteren, C. Peres, C. Devos, P. Sandra, F. Vanhaecke, L. Moens, *Anal. Chem.*, 73 (2001) 1509.

- 
- [81] M. Rezaee, Y. Assadi, M.R. Milani Hosseini, E. Aghaee , F. Ahmadi, S. Berijani, J. Chromatogr. A, 1116 (2006) 1.
- [82] S. Berijani, Y. Assadi, M. Anbia, M.R. Milani Hosseini, E. Aghaee, J. Chromatogr. A, 1123 (2006) 1.
- [83] N. Fattahi, Y. Assadi, M.R. Milani Hosseini, E. Zeini Jahromi, J. Chromatogr. A, 1157 (2007) 23.
- [84] R. Rahnema Kozani, Y. Assadi, F. Shemirani, M.R. Milani Hosseini, M.R. Jamali, Talanta ,72 (2007) 387.
- [85] L. Farina, E. Boido, F. Carrau, E. Dellacassa, J. Chromatogr. A, 1157 (2007) 46.
- [86] S. Aguerre, C. Bancon-Montigny, G. Lespes, M. Potin-Gautier, Analyst, 125 (2000) 263.



## Speciation of butyl and phenyltin compounds using dispersive liquid–liquid microextraction and gas chromatography–flame photometric detection

Afsoon Pajand Birjandi<sup>a,b</sup>, Araz Bidari<sup>a,b</sup>, Fatemeh Rezaei<sup>a,b</sup>,  
 Mohammad Reza Milani Hosseini<sup>a,b</sup>, Yaghoub Assadi<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

<sup>b</sup> Electroanalytical Chemistry Research Center, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 12 February 2008  
 Received in revised form 31 March 2008  
 Accepted 1 April 2008  
 Available online 7 April 2008

#### Keywords:

Dispersive liquid–liquid microextraction  
 Organotin compounds  
 Water analysis  
 Gas chromatography–flame photometric detection

### ABSTRACT

Dispersive liquid–liquid microextraction and gas chromatography–flame photometric detection (DLLME–GC–FPD) were performed for the speciation of butyl and phenyltin compounds in water samples after derivatization with sodium tetraethylborate (NaBEt<sub>4</sub>). Some important parameters, such as pH, amount of NaBEt<sub>4</sub>, derivatization time, kind and volume of extraction and disperser solvents, extraction time and salt effect were investigated and optimized. High enrichment factors (825–1036) and low detection limits (0.2–1 ng L<sup>-1</sup>) were obtained under the optimum conditions. The calibration graphs were linear in the range of 0.5–1000 ng L<sup>-1</sup> (as Sn) for the target analytes. The relative standard deviations (RSDs) for the extraction of 20 ng L<sup>-1</sup> (as Sn) of butyl and phenyltin compounds varied from 2.3 to 5.9% (*n* = 7) and from 4.1 to 8.8% (*n* = 7) with and without using internal standard, respectively. Seawater and river water samples were successfully analyzed using the proposed method and the relative recoveries of the studied compounds in the water samples, at spiking levels of 10.0 and 100 ng L<sup>-1</sup> (as Sn) were obtained to be 82.5–104.7%.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

During the past decades, usage of organotin compounds that are legislatively banned and have been included in the European list of priority pollutants [1], especially in the form of their chloride complexes (R<sub>n</sub>SnX<sub>4-n</sub>), in industrial processes and products as accelerators, polyvinyl chloride (PVC) stabilizers, coatings, antifouling paints and biocides has increased significantly [2]. Contamination of marine and fresh water environments by these species is primarily due to their use in antifouling paints [3]. Their extremely toxicity and severe effects on both aquatic organisms [4] and mammals [5], including humans and also their high bioaccumulation potential have led to the control of pollution levels of organotin species, such as butyl and phenyltin compounds in environmental samples, especially at low concentration levels. Therefore, the development of accurate and sensitive analytical methods for these compounds determination is of special impor-

tance. Subsequently, different studies confirmed the presence of the organotin compounds in all compartments of the aquatic environment like water [6], sewage sludge [7], suspended matter [8], sediments [9] and biomass [10].

Analytical methods for the determination of organotin compounds should provide sufficient sensitivity; most methods combine a separation technique such as gas chromatography (GC), liquid chromatography (LC) or supercritical fluid chromatography (SFC) with an element-selective detection method like atomic absorption spectrometry (AAS), atomic emission spectrometry (AES), mass spectrometry (MS), flame photometric detection (FPD) or inductively coupled-plasma mass spectrometry (ICP-MS) [11–13]. GC techniques are widely used in comparison with the other methods mentioned, which is due to the commercial availability of more highly developed detectors and hyphenated techniques (based on GC separations). Since levels of organotin compounds in environmental water samples are usually below the detection limits of the above-mentioned techniques, it is necessary to apply a preconcentration step prior to chromatographic analysis.

For GC analysis, polar ionic organotin species need to be extracted from the sample matrix and converted into their fully alkylated and more volatile forms by derivatization, which makes

\* Corresponding author at: Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran. Tel.: +98 21 73912750; fax: +98 21 77491204.

E-mail address: [y.assadi@iust.ac.ir](mailto:y.assadi@iust.ac.ir) (Y. Assadi).

their separation possible with the aid of this analytical system. The derivatization step leads to sharper peaks and therefore better separation and higher sensitivity. This step includes alkylation by Grignard reagents [14], hydride generation by sodium borohydride [15], or ethylation by sodium tetraethylborate [16].

Various extraction methods have been described for organotin compounds among which ethylation with sodium tetraethylborate ( $\text{NaBEt}_4$ ) followed by liquid–liquid extraction (LLE) into hexane or isooctane [16–24] is the most common procedure. Another procedure is based on supercritical fluid extraction (SFE) with carbon dioxide that needs the addition of organic modifiers of complexing agents to improve the efficiency of the extraction [25]. Solid-phase extraction (SPE) is an attractive approach when the solid-phase is housed in cartridges or disks due to the possibility of integration in on-line flow analysis [26]. Although these conventional extraction methods are efficient and precise, they are relatively time-consuming and the organic solvents used are hazardous to human health and extremely expensive with respect to their disposal.

Recently, microextraction techniques such as solid-phase microextraction (SPME) [27–35] and solvent-phase microextraction [36,37], have been widely applied for the preconcentration and quantification of tin species in water and in aqueous extracts of sediments and biological matrices of different compounds. Solvent-phase microextraction (single drop microextraction, liquid-phase microextraction, liquid–liquid microextraction, etc.) based on a traditional LLE technique, is a less well-known method that utilizes only a few microliters of organic solvent as the extracting phase [36,37]. It should be noted that the feasibility of organic solvent single drop to achieve preconcentration for headspace analysis of organotin compounds in aqueous samples has been discussed previously [38].

Nowadays, a new mode of liquid-phase microextraction (LPME) named dispersive liquid–liquid microextraction (DLLME) as a high-performance, powerful, rapid and inexpensive microextraction method has been proposed [39]. The basic principles of this method is dispersion of extraction solvent (immiscible in water) assisted with disperser solvent (miscible in both water and extraction solvents) within aqueous solution which lead to very high contact area between aqueous phase and extraction solvent. With the development of DLLME, its application has been extended to separation, preconcentration and determination of organic [39–50] and inorganic [51–56] compounds in water samples.

From commercial, economical and environmental point of view, DLLME offers several important advantages over conventional solvent extraction methods: faster operation, easier manipulation, no needs to large amounts of organic extraction solvents, low time and cost, high recovery and enrichment factor, less stringent requirements for separation and easier linkage to analytical methods such as GC [39–43], GC-MS [44–47], high-performance liquid chromatography (HPLC) [48–50], fiber optic-linear array detection spectrophotometry (FO-LADS) [51], electrothermal atomic absorption spectrometry (ET-AAS) [51–54] and flame atomic absorption spectrometry (FAAS) [55,56]. Thus, DLLME could be considered as an alternative technique to fit these purposes because of its simplicity and applicability in almost all analytical laboratories.

This work is mainly focused on the suitability of DLLME-GC-FPD method for speciation and determination of butyl and phenyltin compounds in water samples after derivatization with  $\text{NaBEt}_4$ . In addition, some important parameters, such as pH, amount of  $\text{NaBEt}_4$ , derivatization time, kind and volume of extraction solvent and disperser solvent, extraction time and salt effect were investi-

gated and optimized. To evaluate the applicability of the proposed method, it was then applied for the analysis of environmental water samples.

## 2. Experimental

### 2.1. Regents and standards

Monobutyltin trichloride (MBT, 97%), dibutyltin dichloride (DBT, 99%), monophenyltin trichloride (MPhT, 92.5%), diphenyltin dichloride (DPHT, 97%) and tripropyltin chloride (TPT, 97%) were purchased from Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Germany). Tributyltin chloride (TBT, 99%) and triphenyltin chloride (TPHT, 97%) were purchased from Merck (Darmstadt, Germany). The individual organotin stock standard solutions containing  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (as Sn) were prepared in methanol. When stored in the dark at  $+4^\circ\text{C}$ , stock standard solutions are stable for at least 1 year [22]. Working solutions were prepared by appropriate dilution of the stock standard solutions. Tripropyltin chloride was used as the internal standard. All aqueous solutions were prepared with ultra-pure water (Ghazi, Tabriz, Iran).  $\text{NaBEt}_4$  was obtained from Acros (Geel, Belgium): working solution was made daily by dissolving 0.01 g in 1 mL ultra pure water and storing in dark at  $+4^\circ\text{C}$ . Other chemical used were carbon tetrachloride (analytical grade for determination with dithizone), tetrachloroethylene (for spectroscopy) and chlorobenzene (for extraction) as extraction solvents, methanol (Suprasolv for gas chromatography), ethanol (for spectroscopy), acetone (Suprasolv for gas chromatography) and acetonitrile (hyper grade for liquid chromatography) as disperser solvents, acetic acid (Suprapure), sodium acetate (Suprapure) and NaCl (Suprapure), obtained from Merck.

All glasswares were rinsed with ultra pure water, decontaminated overnight in 10% (v/v) nitric acid solution and rinsed again [27].

The seawater and river water samples, used to design the method, were collected from Northern Iran in glass bottles, stored in the dark at  $4^\circ\text{C}$  and analyzed within 48 h of collection without any previous treatment or filtration.

### 2.2. Instrumentation

A Shimadzu 2010 gas chromatograph (Kyoto, Japan) equipped with a FPD system and a split/splitless injector was used. The separation of organotin compounds was carried out on capillary column BPX5 ( $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm i.d.}$ ) coated with 95% methyl-5% phenylsilicone ( $0.25 \mu\text{m}$  film thickness) (SGE, Melbourne, Australia). Ultra pure helium (99.9999%, Air products, Surrey, UK) passed through a molecular sieve trap and oxygen trap (Chromatography Research Supplies, Louisville, KY, USA) was used as the carrier gas at constant linear velocity of  $35 \text{ cm s}^{-1}$ . The injection port was held at  $280^\circ\text{C}$  and used in the splitless mode with splitless time of 1 min. The oven temperature was initially held at  $50^\circ\text{C}$  for 2 min, and then programmed at  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  to 150 and  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  to a final temperature of  $250^\circ\text{C}$  which was held for 3 min. The FPD temperature was maintained at  $300^\circ\text{C}$ , hydrogen gas was generated with hydrogen generator (OPGU-2200s, Shimadzu) for FPD at a flow rate of  $100 \text{ mL min}^{-1}$ . The flow rate of zero air (99.9995%, Air Products) for FPD was  $120 \text{ mL min}^{-1}$ .

All the 10-mL screw cap conical bottomed glass test tubes (extraction vessels) were maintained at  $500^\circ\text{C}$  for 30 min in a furnace (Carbolite, model CWF 1200, Hope Valley, UK) to remove organic compounds and sediment fine droplets of the extrac-



tion solvent well (carbon tetrachloride) in the centrifugation step.

pH measurements were made with a Metrohm pH meter (Model: 691, Herisau, Switzerland) using a combined glass electrode. Phase separation was conducted with a Centurion Scientific centrifuge (Model 1020D, Arundel, UK).

### 2.3. Derivatization and microextraction procedure

A 5.00-mL aliquot of water samples (ultra pure water, river water or seawater) were placed in a 10-mL screw cap conical bottomed glass test tube, spiked with the internal standard solution (tripropyltin chloride) at the concentration of 20 ng L<sup>-1</sup> and the butyltins and phenyltins standard solutions. pH was adjusted to 5 with sodium acetic acid and sodium acetate buffer solutions (0.50 mL of 1 M buffer for 5.00 mL of sample). Derivatization was carried out using 25 µL NaBEt<sub>4</sub> solution (0.01 g NaBEt<sub>4</sub> in 1 mL ultra pure water) within 5 min. A 500-µL volume of ethanol (disperser solvent) containing 11.5 µL carbon tetrachloride (extraction solvent) was injected rapidly into the aqueous solution with a 500-µL gastight syringe (Hamilton, Reno, NV, USA). The injection led to a cloudy water solution caused by the fine droplets dispersion of the immiscible extraction solvent (carbon tetrachloride) in the aqueous sample and resulted in the generation of a high contact area between the aqueous phase and the extraction solvent. In this step, the ethylated organotin compounds were extracted from the water samples into the fine droplets of carbon tetrachloride within less than 5 s which is the time needed to transfer the test tube to centrifuge.

The final step of the microextraction procedure was centrifugation (2 min at 5000 rpm) to collect the dispersed tiny droplets of carbon tetrachloride in the bottom of the conical test tube. The volume of the sedimented phase, which was about 5.0 ± 0.2 µL, was determined with a 10.0-µL microsyringe (SGE). For the detection of the enriched analytes (organotin compounds), 2.00 µL of the sedimented phase was removed with the aid of a 5.00-µL microsyringe (zero dead volume, nozzle tip needle, SGE) and injected into GC.

## 3. Result and discussion

In order to obtain a high enrichment factor, effect of different parameters affecting the derivatization (ethylation) and microextraction conditions were optimized. Eq. (1) was used for the calculation of the enrichment factor.

$$EF = \frac{C_{sed}}{C_0} \quad (1)$$

where EF, C<sub>sed</sub> and C<sub>0</sub> are the enrichment factor, the analyte concentration in the sedimented phase and the initial analyte concentration in the aqueous sample, respectively. C<sub>sed</sub> was calculated from the calibration graph obtained by the conventional LLE and GC-FPD (extraction conditions: 5.00 mL standard water sample in the concentration range of 1–25 µg L<sup>-1</sup> (as Sn) of butyl and phenyltin compounds, 0.0010 g NaBEt<sub>4</sub> with derivatization time of 5 min, pH 5 and extracted with 5.00 mL isoctane for 5 min).

### 3.1. Effect of derivatization parameter

The overall derivatization conditions for ethylation of butyltins chloride and phenyltins chloride using NaBEt<sub>4</sub> such as pH, amount of NaBEt<sub>4</sub> and time have been discussed in detail elsewhere [16–24]. Similarly, our attempts were primarily centered on optimizing these parameters under our microextraction conditions (DLLME). For this propos, pH, the amount of NaBEt<sub>4</sub> and the time required for derivatization of 5.00 mL aqueous butyl and phenyltin compounds (concentration of 20 ng L<sup>-1</sup> as Sn) were tested in the range of 3–7, 0.01–1.0 mg and 0.5–10 min, respectively. The optimum values of pH, NaBEt<sub>4</sub> and derivatization time were obtained to be 5 ± 0.5, 0.25 mg (25 µL solution of 0.01 g NaBEt<sub>4</sub> in 1 mL ultra pure water) and 5 min, respectively, which are almost similar to those reported in the literature [16–24].

### 3.2. Influence of the extraction solvent kind and volume

Selection of an appropriate extraction solvent plays an important role to get a high sensitivity in DLLME. Therefore, kind and volume of the solvent was studied and optimized. Extraction solvent should have special characteristics including low solubility in water, extraction capability of interested compounds, higher density than water and it should also show a good chromatographic behavior. A variety of water immiscible organic solvents, which have the above-mentioned characteristics, such as chlorobenzene, tetrachloroethylene and carbon tetrachloride were investigated as the possible extraction solvents. To investigate the effect of extraction solvent, a series of sample solutions were tested using 500 µL ethanol containing different volumes of extraction solvents to achieve 5.0 µL volume of the sedimented phase. Solubility of extraction solvents in water are different. Therefore, to recover 5.0 µL volume of the sedimented phase at the bottom of a conical test tube, it is necessary to add an excess to account for this solubility. Thereby, 10.5, 7.5 and 11.5 µL of chlorobenzene, tetrachloroethylene and carbon tetrachloride were used, respectively. According to the results displayed in Table 1, carbon tetrachloride shows higher extraction efficiency in comparison with tetrachloroethylene and chlorobenzene and as a result, carbon

**Table 1**  
Enrichment factor of different extraction solvents evaluated for extraction of butyl and phenyltins by DLLME<sup>a</sup>

Compounds	Enrichment factor		
	Chlorobenzene, mean (SD <sup>b</sup> , n = 3)	Tetrachloroethylene, mean (SD <sup>b</sup> , n = 3)	Carbon tetrachloride, mean (SD <sup>b</sup> , n = 3)
MBT	611 (16)	759 (20)	923 (25)
DBT	672 (15)	820 (19)	987 (18)
TBT	739 (19)	893 (23)	1036 (23)
MPhT	760 (25)	684 (26)	825 (31)
DPhT	803 (28)	717 (27)	874 (29)
TPhT	865 (23)	744 (22)	951 (28)

<sup>a</sup> Extraction conditions: water sample volume, 5.00 mL; disperser solvent (ethanol) volume, 500 µL; extraction solvent volumes, 10.5 µL chlorobenzene, 7.5 µL tetrachloroethylene and 11.5 µL carbon tetrachloride; sedimented phase volume, 5.0 ± 0.2 µL; amount of NaBEt<sub>4</sub>, 0.25 mg; pH 5; concentration of each butyl and phenyltins, 20 ng L<sup>-1</sup> (as Sn).

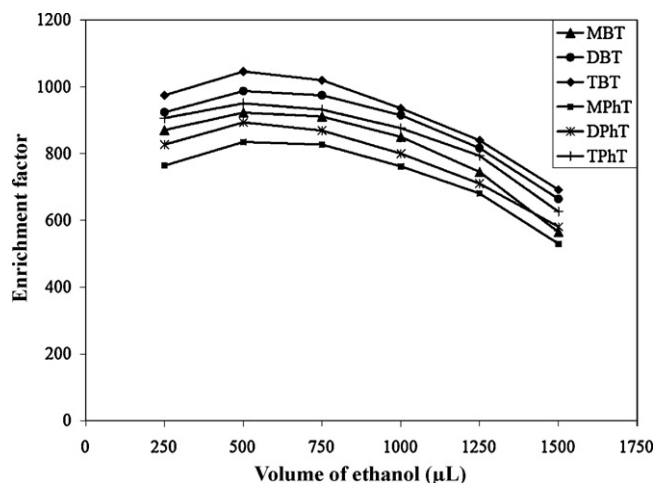
<sup>b</sup> SD, standard deviation.

**Table 2**  
Enrichment factors of different disperser solvents evaluated for extraction of butyl and phenyltins by DLLME<sup>a</sup>

Compounds	Enrichment factor			
	Acetone, mean (SD <sup>b</sup> , n = 3)	Acetonitrile, mean (SD <sup>b</sup> , n = 3)	Methanol, mean (SD <sup>b</sup> , n = 3)	Ethanol, mean (SD <sup>b</sup> , n = 3)
MBT	911 (38)	935 (31)	941 (33)	923 (25)
DBT	968 (37)	992 (29)	970 (28)	987 (18)
TBT	995 (41)	1008 (34)	1014 (30)	1036 (23)
MPhT	810 (54)	841 (47)	840 (39)	825 (31)
DPhT	844 (46)	879 (35)	858 (40)	874 (29)
TPhT	935 (43)	977 (34)	967 (37)	951 (28)

<sup>a</sup> Extraction conditions: water sample volume, 5.00 ml; extraction solvent (carbon tetrachloride) volume, 11.5  $\mu$ L; disperser solvent (acetone, acetonitrile, methanol and ethanol) volume, 500  $\mu$ L; sedimented phase volume,  $5.0 \pm 0.2$   $\mu$ L; amount of NaBEt<sub>4</sub>, 0.25 mg; pH 5; concentration of each butyl and phenyltins, 20 ng L<sup>-1</sup> (as Sn).

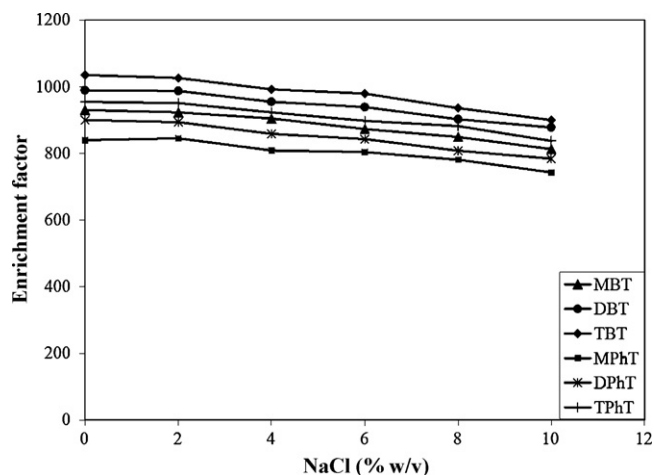
<sup>b</sup> SD, standard deviation.



**Fig. 1.** Effect of the volume of ethanol (disperser solvent) on the enrichment factor of butyl and phenyltins obtained from DLLME. Extraction conditions: volume of water sample, 5.00 mL; volume of extraction solvent (carbon tetrachloride), 11.5  $\mu$ L; amount of NaBEt<sub>4</sub>, 0.25 mg; pH 5; concentration of butyl and phenyltin compounds, 20 ng L<sup>-1</sup> (as Sn).

tetrachloride was selected as optimal extraction solvent in this work.

To investigate the effect of extraction solvent volume on the enrichment factor, additional experiments were performed using 500  $\mu$ L ethanol containing different volumes of carbon tetrachloride (11.5, 16.5, 21.5, 27.0 and 33.0  $\mu$ L). Increasing the volume of carbon tetrachloride from 11.5 to 33.0  $\mu$ L, the volume of the sedimented phase increased approximately from 5 to 25  $\mu$ L. The result shows enrichment factor decreases with increasing the volume of



**Fig. 2.** Effect of salt addition on the enrichment factor of butyl and phenyltin compounds obtained from DLLME. Extraction conditions, as with Fig. 1.

carbon tetrachloride; it is clear that by increasing the volume of carbon tetrachloride the volume of the sedimented phase increases. Subsequently, at low volume of the extraction solvent (11.5  $\mu$ L) high enrichment factors were obtained. According to the results, 11.5  $\mu$ L of carbon tetrachloride was chosen as the optimum extraction solvent volume.

### 3.3. Influence of the disperser solvent kind and volume

Since disperser solvent should be miscible in both extraction solvent and aqueous sample, selecting an appropriate disperser solvent is of special importance in DLLME. For the sake of acquiring

**Table 3**  
Analytical characteristics of DLLME-GC-FPD for determination of butyl and phenyltins in water sample<sup>a</sup>

Compounds	RSD <sup>b</sup> (% , n = 7)	RSD <sup>c</sup> (% , n = 7)	EF <sup>d</sup>	LR <sup>e</sup> (ng L <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup> <sup>f</sup>	r <sup>2</sup> <sup>g</sup>	LOD <sup>h</sup> (ng L <sup>-1</sup> )
MBT	3.7	6.4	923	2-1000	0.9992	0.9990	0.5
DBT	2.8	4.1	987	1-1000	0.9995	0.9989	0.3
TBT	2.3	5.0	1036	0.5-500	0.9997	0.9993	0.2
MPhT	5.9	8.8	825	2-1000	0.9992	0.9984	1.0
DPhT	4.5	8.1	874	1-1000	0.9990	0.9988	0.5
TPhT	3.2	7.3	951	2-1000	0.9993	0.9991	0.7

<sup>a</sup> Extraction conditions: water sample volume, 5.00 ml; extraction solvent (carbon tetrachloride) volume, 11.5  $\mu$ L; disperser solvent (ethanol) volume, 500  $\mu$ L; sedimented phase volume,  $5.0 \pm 0.2$   $\mu$ L; amount of NaBEt<sub>4</sub>, 0.25 mg; pH 5; concentration of internal standard (tripropyltin chloride), 20 ng L<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> RSD by using internal standard at a concentration of 20 ng L<sup>-1</sup> (as Sn) of each butyl and phenyltins.

<sup>c</sup> RSD without using internal standard at a concentration of 20 ng L<sup>-1</sup> (as Sn) of each butyl and phenyltins.

<sup>d</sup> EF, enrichment factor.

<sup>e</sup> LR, linear range.

<sup>f</sup> r<sup>2</sup> by using internal standard.

<sup>g</sup> r<sup>2</sup> without using internal standard.

<sup>h</sup> LOD, limit of detection for a S/N = 3.

the most suitable disperser solvent, four kinds of disperser solvents: acetone, acetonitrile, methanol and ethanol were studied. A series of sample solutions were studied using 500  $\mu\text{L}$  of each disperser solvent containing 11.5  $\mu\text{L}$  of carbon tetrachloride and the enrichment factors were then investigated. Results presented in Table 2 show no statistically significant differences between the disperser solvents; however, less toxicity and the lowest standard deviation of ethanol make it a better choice.

After choosing ethanol as appropriate disperser solvent, it is necessary to optimize its volume. Influence of the disperser solvent (ethanol) volume on the extraction efficiency was tested over the range of 250–1500  $\mu\text{L}$ , but variation of ethanol volume (disperser solvent) caused changes in the sedimented phase volume. Hence, it was impossible to consider the influence of ethanol volume on the extraction efficiency in DLLME, independently. To avoid this problem and in order to attain a constant volume of the sedimented phase, ethanol and carbon tetrachloride volumes were changed simultaneously. The experimental conditions were fixed and included the use of different ethanol volumes: 250, 500, 750, 1000, 1250 and 1500  $\mu\text{L}$ , containing 11.0, 11.5, 12.9, 14.7, 16.4 and 18.5  $\mu\text{L}$  of carbon tetrachloride, respectively. Under these conditions, the sedimented phase volume remained constant ( $5.0 \pm 0.2 \mu\text{L}$ ). Fig. 1 shows the curves of enrichment factors of organotin compounds versus the volume of ethanol. At the low volume of disperser solvent, ethanol cannot disperse extraction solvent properly and the cloudy solution is not formed completely and at high volume, the solubility of ethylated organotin compounds in water increases, therefore, the extraction efficiency decreases. According to the results, 500  $\mu\text{L}$  of ethanol was chosen as the optimum disperser solvent volume.

### 3.4. Influence of the extraction time

Extraction time (interval time between the injection of a mixture of disperser solvent and extraction solvent, before starting to centrifuge) is important factor that may affect analytes extraction efficiency from aqueous phase into organic phase. Variation of enrichment factor of organotin compounds as a function of extraction time was studied in the range of 0.1–10 min. The resulting data show that the extraction time has no significant effect on the extraction efficiency for all the target compounds. It was revealed that after the formation of the cloudy solution, the contact area between the extraction solvent and the aqueous phase was considerably large, delineating why the extraction equilibrium could be established very fast. In this method the most time-consuming procedures were the derivatization of organotin compounds and centrifugation of the sample solutions in the extraction procedure, which were about 5 and 2 min, respectively.

### 3.5. Influence of salt addition

The effect of salt concentration on the microextraction of the studied organotin compounds was evaluated by adding NaCl (0–10%, w/v) into 5.00 mL of the spiked aqueous organotin solution ( $20 \text{ ng L}^{-1}$  as Sn). The result (Fig. 2) shows that the enrichment factors very slightly decreased with the increase of NaCl concentration in the studied range. It is clear that by increasing the NaCl concentration, the volume of the sedimented phase slightly increases because of the decrease in solubility of the extraction solvent in the presence of salt. These observations reveal the possibility of using this method for the organotin compounds separation from saline solutions up to 10% (w/v).

**Table 4** Concentrations of butyl and phenyltins in seawater and river waters, and relative recovery of butyl and phenyltins spiked seawater and river waters<sup>a</sup>

Compounds	Seawater, mean $\pm$ SD <sup>b</sup> ( $\text{ng L}^{-1}$ )	10 $\text{ng L}^{-1}$ spiked seawater		100 $\text{ng L}^{-1}$ spiked seawater		River water, mean $\pm$ SD <sup>b</sup> ( $\text{ng L}^{-1}$ )		10 $\text{ng L}^{-1}$ spiked river water		100 $\text{ng L}^{-1}$ spiked river water	
		Found, mean $\pm$ SD <sup>b</sup> ( $\text{ng L}^{-1}$ )	Relative recovery (%)	Found, mean $\pm$ SD <sup>b</sup> ( $\text{ng L}^{-1}$ )	Relative recovery (%)	Found, mean $\pm$ SD <sup>b</sup> ( $\text{ng L}^{-1}$ )	Relative recovery (%)	Found, mean $\pm$ SD <sup>b</sup> ( $\text{ng L}^{-1}$ )	Relative recovery (%)	Found, mean $\pm$ SD <sup>b</sup> ( $\text{ng L}^{-1}$ )	Relative recovery (%)
MBT	nd <sup>c</sup>	9.51 $\pm$ 0.47	95.1	101.6 $\pm$ 3.5	101.1	nd <sup>c</sup>	10.36 $\pm$ 0.32	103.6	98.2 $\pm$ 2.1	98.2	
DBT	nd <sup>c</sup>	9.23 $\pm$ 0.38	92.3	95.0 $\pm$ 2.7	95.0	nd <sup>c</sup>	9.55 $\pm$ 0.24	95.5	102.6 $\pm$ 1.8	102.6	
TBT	nd <sup>c</sup>	9.75 $\pm$ 0.36	97.5	93.9 $\pm$ 2.5	93.9	nd <sup>c</sup>	9.81 $\pm$ 0.27	98.1	104.7 $\pm$ 1.6	104.7	
MPHT	nd <sup>c</sup>	8.25 $\pm$ 0.60	82.5	94.7 $\pm$ 4.0	94.7	nd <sup>c</sup>	9.04 $\pm$ 0.53	90.4	97.0 $\pm$ 3.8	97.0	
DPHT	nd <sup>c</sup>	9.08 $\pm$ 0.55	90.8	93.2 $\pm$ 3.6	93.2	nd <sup>c</sup>	9.30 $\pm$ 0.41	93.0	100.5 $\pm$ 2.9	100.5	
TPHT	nd <sup>c</sup>	8.87 $\pm$ 0.49	88.7	98.1 $\pm$ 3.2	98.1	nd <sup>c</sup>	9.73 $\pm$ 0.34	97.3	98.6 $\pm$ 2.5	98.6	

<sup>a</sup> Extraction conditions: water sample volume, 5.00 mL; extraction solvent (carbon tetrachloride) volume, 11.5  $\mu\text{L}$ ; disperser solvent (ethanol) volume, 500  $\mu\text{L}$ ; sedimented phase volume,  $5.0 \pm 0.2 \mu\text{L}$ ; amount of  $\text{NaBEt}_4$ , 0.25 mg; pH 5; concentration of internal standard (tripropyltin chloride), 20  $\text{ng L}^{-1}$ .

<sup>b</sup> SD, standard deviation ( $n = 3$ ).

<sup>c</sup> nd, not detected.

**Table 5**  
Comparison of DLLME-GC-FPD with other extraction methods for determination of butyl and phenyltins in water

Method	Sample consumption (mL)	RSD <sup>a</sup> (%)	LOD <sup>b</sup> (ng L <sup>-1</sup> )	Extraction solvent volume (μL)	Sample preparation time (min)	Reference
LLE-GC-FPD	100	6–11	4–21	300	30	[27]
LLE-GC-FPD	100	6–11	4.1–9.9	300	30	[29]
SPME-GC-FPD	100	8–11	2–18	–	60	[27]
SPME-GC-FPD (magnetic stirring)	100	7–17	0.16–1.42	–	60	[29]
SPME-GC-FPD (mechanical stirring)	100	3–16	0.006–0.583	–	60	[29]
HS-SPME-GC-PFPD	80	9–21	0.01–11.3	–	10	[31]
DLLME-GC-FPD	5	2.3–5.9	0.2–1	11.5	<8	Represented method

<sup>a</sup> RSD, relative standard deviation.

<sup>b</sup> LOD, limit of detection.

### 3.6. Analytical characteristics of the method

The characteristics of quantitative analysis shown in Table 3 were obtained under optimized conditions. As can be seen, good linearities were observed for all analytes, with the correlation coefficient ( $r^2$ ) ranging from 0.9990 to 0.9997 and from 0.9984 to 0.9993 with and without the use of internal standard, respectively. The precisions were studied by extracting the spiked water sample at the concentration of 20 ng L<sup>-1</sup> (as Sn) of butyl and phenyltins. The relative standard deviations (RSDs) were calculated to be in the range of 2.3–5.9% and 4.1–8.8% with and without the use of internal standard ( $n=7$ ), respectively. The limit of detections (LODs), based on signal-to-noise ratio (S/N) of 3 ranged from 0.2 to 1 ng L<sup>-1</sup>. The enrichment factors of the target analytes were from 825 to 1036.

### 3.7. Real water analysis

To test the applicability of the proposed method in real water samples, it was applied to the determination of butyl and phenyltin compounds in seawater and river water samples. For this purpose, 5.00 mL of each sample was preconcentrated using DLLME technique after derivatization with NaBEt<sub>4</sub> and the obtained results are shown in Table 4. As it can be seen in, the samples were free from

the studied organotin compounds (below the limit of detection). In order to assess matrix effect, the standard addition method was applied for the determination of butyl and phenyltins [at spiking levels of 10.0 and 100 ng L<sup>-1</sup> (as Sn)] in real water samples. The obtained results were compared with those obtained from spiked distilled water samples. The resulted relative recoveries (Table 4) are between 82.5 and 104.7%, which indicates that matrix had little effect on the microextraction efficiency. Fig. 3 presents chromatograms of seawater sample prior to and after spiking of the organotin compounds at the concentration level of 10.0 ng L<sup>-1</sup> for each analyte.

### 3.8. Comparison in performance for DLLME with other extraction methods

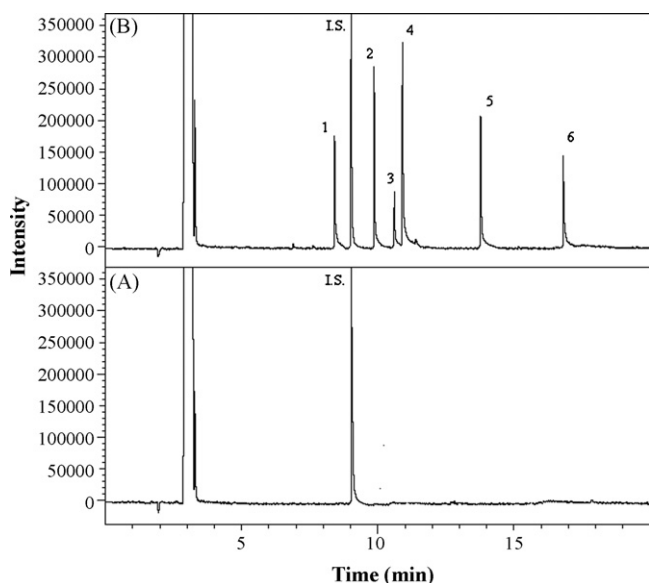
Characteristics of the proposed method have been also compared with other methods which were used for the preconcentration and determination of organotin compounds. Table 5 compares sample volume, extraction solvent volume, limit of detection, repeatability, and sample preparation time. It shows that the proposed method has distinct advantages over the others. DLLME have the shortest extraction time, lowest relative standard deviation and lowest extraction solvent volume. In addition, the detection limits of the method is lower or comparable with other methods (expects with mechanical stirring SPME and headspace SPME), which consume low sample amount (5 mL). Some techniques such as GC-ICP-MS have very low limit of detections [28] but these kind of analytical instruments are not only very expensive but also need high operation proficiency. Therefore, DLLME combined with GC-FPD is a very simple and sensitive method for the extraction and determination of organotin compounds in real water samples.

## 4. Conclusions

Application of a recently innovated microextraction technique, DLLME, for the extraction of ultra trace concentrations of butyl and phenyltin compounds in water samples in combination with GC-FPD has been developed and optimized. The proposed technique has distinct advantages over conventional sample preparation methods with respect to simplicity, very low extraction time and volume of extraction solvents required. The results show that DLLME-GC-FPD is a precise, economic and means of reproducibly analyzing trace butyl and phenyltin compounds in natural environmental samples.

## Acknowledgement

The authors acknowledge Research Council of Iran University of Science and Technology (IUST), for the financial support.



**Fig. 3.** Chromatogram of seawater (A) and spiked seawater at the concentration level of 10.0 ng L<sup>-1</sup> (as Sn) of each butyl and phenyltin compound (B) obtained using DLLME-GC-FPD. Extraction conditions: as with Fig. 1; concentration of tripropyltin chloride (I.S.), 20.0 ng L<sup>-1</sup>. Peak identification: (1) MBT; (2) DBT; (3) MPhT; (4) TBT; (5) DPhT; (6) TPhT; (I.S.) tripropyltin chloride.

## References

- [1] European Union, Off. J. Eur. Commun. L 129 (1976) 23.
- [2] K. Fent, Crit. Rev. Toxicol. 26 (1996) 1.
- [3] M. Callow, Chem. Ind. (London) (1990) 123.
- [4] K. Kannan, T. Tanabe, H. Iwata, R. Tatukawa, Environ. Pollut. 90 (1995) 279.
- [5] H. Yamada, K. Takayanagi, M. Tatushi, H. Tagata, Environ. Pollut. 97 (1997) 217.
- [6] R.D. Wilken, J. Kuballa, E. Jantzen, Fres. J. Anal. Chem. 350 (1994) 77.
- [7] K. Becker Van Slooten, L. Merlini, A.M. Stegmueller, L.F. Alencastro, J. Tarradellas, Gas Wasser Abwasser 2 (1994) 104.
- [8] K. Fent, D. Muller, Environ. Sci. Technol. 25 (1991) 489.
- [9] E. Jantzen, A. Prange, Fres. J. Anal. Chem. 353 (1995) 28.
- [10] K. Becker Van Slooten, L. Merlini, L.F. Alencastro, J. Tarradellas, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 48 (1992) 37.
- [11] R. Lobinski, F.C. Adams, Spectrochim. Acta B 52 (1997) 1865.
- [12] M. Abalos, J.M. Bayona, R. Compano, M. Granados, C. Leal, M.D. Prat, J. Chromatogr. A 788 (1997) 1.
- [13] L. Ebdon, S.J. Hill, C. Rivas, Trends Anal. Chem. 17 (1998) 277.
- [14] M.D. Muller, Anal. Chem. 59 (1987) 617.
- [15] O.F.X. Donard, S. Rapsomanikis, J.H. Weber, Anal. Chem. 58 (1986) 772.
- [16] P. Michel, B. Averty, Appl. Organomet. Chem. 5 (1991) 393.
- [17] I. Tolosa, J.W. Readman, A. Blaevet, S. Ghilini, J. Bartocci, M. Horvat, Marine Pollut. Bull. 32 (1996) 335.
- [18] M. Ceulemans, J. Szpunar-Lobinska, W.M.R. Dirks, R. Lobinski, E.C. Adams, Int. J. Environ. Anal. Chem. 52 (1993) 113.
- [19] J. Kuballa, R.D. Wilken, E. Jantzen, K.K. Kwan, Y.K. Chau, Analyst 120 (1995) 667.
- [20] C. Carlier-Pinasseau, G. Lespes, M. Astruc, Appl. Organomet. Chem. 10 (1996) 505.
- [21] C. Bancon-Montigny, G. Lespes, M. Potin-Gautier, J. Chromatogr. A 896 (2000) 149.
- [22] G. Lespes, C. Carlier-Pinasseau, M. Potin-Gautier, M. Astruc, Analyst 121 (1996) 1969.
- [23] C. Carlier-Pinasseau, G. Lespes, M. Astruc, Environ. Technol. 18 (1997) 1179.
- [24] C. Carlier-Pinasseau, A. Astruc, G. Lespes, M. Astruc, J. Chromatogr. A 750 (1996) 317.
- [25] R. Alzaga, J.M. Bayona, J. Chromatogr. A 655 (1993) 51.
- [26] O. Evans, B.J. Jacobs, A.L. Cohen, Analyst 116 (1991) 15.
- [27] G. Lespes, V. Desauziers, C. Montigny, M. Potin-Gautier, J. Chromatogr. A 826 (1998) 67.
- [28] S. Aguerre, G. Lespes, V. Desauziers, M. Potin-Gautier, J. Anal. Atom. Spectrom. 16 (2001) 263.
- [29] S. Aguerre, C. Bancon-Montigny, G. Lespes, M. Potin-Gautier, Analyst 125 (2000) 263.
- [30] J.C. Botana, I.R. Pereiro, R.C. Torrijos, J. Chromatogr. A 963 (2002) 195.
- [31] M.L. Gac, G. Lespes, M. Potin-Gautier, J. Chromatogr. A 999 (2003) 123.
- [32] C.C. Chou, M.R. Lee, J. Chromatogr. A 1064 (2005) 1.
- [33] C. Devosa, M. Vliegema, B. Willaert, F. Davida, L. Moens, P. Sandra, J. Chromatogr. A 1079 (2005) 408.
- [34] T. Zuliani, G. Lespes, R. Milacic, J. Scancar, M. Potin-Gautier, J. Chromatogr. A 1132 (2006) 234.
- [35] J. Vercauteren, A. De Meester, T. De Smaele, F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams, P. Sandra, J. Anal. Atom. Spectrom. 15 (2000) 651.
- [36] Y. He, H.K. Lee, Anal. Chem. 69 (1997) 4634.
- [37] E. Psillakis, N. Kalogerakis, Trends Anal. Chem. 22 (2003) 565.
- [38] V. Colombini, C.B. Montigny, L. Yang, Z. Mester, Talanta 63 (2004) 555.
- [39] M. Rezaee, Y. Assadi, M.R. Milani Hosseini, E. Aghaee, F. Ahmadi, S. Berijani, J. Chromatogr. A 1116 (2006) 1.
- [40] R. Rahnema Kozani, Y. Assadi, F. Shemirani, M.R. Milani Hosseini, M.R. Jamali, Talanta 72 (2007) 387.
- [41] N. Fattahi, S. Samadi, Y. Assadi, M.R. Milani Hosseini, J. Chromatogr. A 1169 (2007) 63.
- [42] M. Garcia-Lopez, I. Rodriguez, R. Cela, J. Chromatogr. A 1166 (2007) 9.
- [43] E. Zhao, W. Zhao, L. Han, S. Jiang, Z. Zhou, J. Chromatogr. A 1175 (2007) 139.
- [44] L. Farina, E. Boido, F. Carrau, E. Dellacassa, J. Chromatogr. A 1157 (2007) 46.
- [45] D. Nagaraju, S. Huang, J. Chromatogr. A 1161 (2007) 89.
- [46] H. Farahani, P. Norouzi, R. Dinavand, M.R. Ganjali, J. Chromatogr. A 1172 (2007) 105.
- [47] J.S. Chiang, S.D. Huang, Talanta 75 (2008) 76.
- [48] M.A. Farajzadeh, M. Bahrama, J.A. Jonsson, Anal. Chim. Acta 591 (2007) 69.
- [49] G. Wei, Y. Li, X. Wang, J. Sep. Sci. 30 (2007) 3262.
- [50] P. Liang, J. Xu, Q. Li, Anal. Chim. Acta 609 (2008) 53.
- [51] N. Shokoufi, F. Shemirani, Y. Assadi, Anal. Chim. Acta 597 (2007) 349.
- [52] E. Zeini Jahromi, A. Bidari, Y. Assadi, M.R. Milani Hosseini, M.R. Jamali, Anal. Chim. Acta 585 (2007) 305.
- [53] M. Shamsipur, M. Ramezani, Talanta 75 (2008) 294.
- [54] H. Jiang, Y. Qin, B. Hu, Talanta 74 (2008) 1160.
- [55] M.T. Naseri, P. Hemmatkhan, M.R. Milani Hosseini, Y. Assadi, Anal. Chim. Acta 610 (2008) 135.
- [56] M.A. Farajzadeh, M. Bahrama, B. Ghorbani Mehr, J.A. Jonsson, Talanta 75 (2008) 832.

## **Abstract**

The performance of dispersive liquid–liquid microextraction and gas chromatography – flame photometric detection (DLLME-GC-FPD) used for the speciation of butyl- and phenyltin compounds in water samples after derivatization with sodium tetraethylborate (NaBEt<sub>4</sub>) was evaluated. Some important parameters, dispersive solvents, extraction time and salt effect were investigated and optimized.

Under the optimum conditions, high enrichment factors (825-1036) and low detection limits (0.2-1 ng L<sup>-1</sup>) were obtained. The calibration graphs were linear in the range of 0.5-1000 ng L<sup>-1</sup> (as Sn) for target analytes. The relative standard deviations (RSDs) for the extraction of 20 ng L<sup>-1</sup> (as Sn) of butyl- and phenyltin compounds varied from 2.3 to 5.9% (n = 7) and 4.1 to 8.8% (n = 7) with and without the use of internal standard, respectively. Seawater and river water samples were successfully analyzed using the proposed method. The relative recoveries of studied compounds in seawater and river water samples, at spiking levels of 10.0 and 100 ng L<sup>-1</sup> (as Sn) were 82.5–104.7%.

*In the name of God*



Iran University of Science and Technology

Title:

**Determination of organotin compounds in water samples using  
dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) and gas  
chromatography**

By:

**A. Pajand Birjandi**

A Thesis Submitted for the Degree  
of Master of Science in  
Analytical Chemistry

Supervisor:

**Dr. M. R. Milani Hosseini**

**Dr. Y. Assadi**

March 2008