

کاربرد روش انتقال واسنجی با بهره‌گیری از استانداردسازی چندمتغیره برای تشخیص و اندازه‌گیری پارابن‌ها در محیط‌های آبی با سوانگاری گازی-طیف‌سنجی جرمی

مریم وثوق^{۱*}، مریم تربتی^۲ و کوروش تبار حیدر^۱

۱. دانشیار شیمی تجزیه، پژوهشکده فناوری‌های پاک، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

۲. کارشناس ارشد شیمی تجزیه، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

دریافت: خرداد ۹۹ بازنگری: شهریور ۹۹ پذیرش: مهر ۹۹

چکیده: پارابن‌ها به‌عنوان ماده نگهدارنده در دارو، غذا و فراورده‌های مراقبت شخصی به‌طور گسترده‌ای به‌کارگرفته می‌شوند. استخراج فاز جامد (SPE) از روش‌های بسیار پرکاربرد در پایش پارابن‌ها در نمونه‌های آبی است. با این حال SPE، روشی پرهزینه و وقت‌گیر است. در این پژوهش، کاربرد روش استانداردسازی مستقیم تکه‌ای (PDS) برای انتقال واسنجی مستقیم داده‌های سوانگاری گازی-طیف‌سنجی جرمی (GC-MS) به واسنجی مبتنی بر SPE و اندازه‌گیری مشتق‌های متیل، اتیل، پروپیل و بوتیل پارابن در محیط‌های آبی بررسی شد. در این روش، تنها برپایه دو زیر مجموعه‌ی داده‌های واسنجی مستقیم و استخراج‌شده، مدل‌های چندمتغیره برپایه گسترده‌های متفاوت از سوانگاشت‌ها ساخته می‌شود و ماتریس تبدیلی به‌دست می‌آید که در مرحله بعدی می‌تواند همه داده‌های GC-MS نمونه‌های واسنجی مستقیم را اصلاح و بر روش SPE منطبق کند. درستی مدل‌سازی با کمک روش تفکیک خطی سه‌تایی متناوب (ATLD) تایید شد و مقادیر بازیابی ۸۱ تا ۱۰۶ درصد و میانگین خطای پیش‌بینی نسبی ۲/۱ تا ۶/۴ درصد برای نمونه‌های اعتبارسازی به‌دست آمد. در انتها، از نمونه‌های واسنجی مستقیم اصلاح‌شده برای تشخیص و پیش‌بینی آلاینده‌ها (در مقادیر کم $\mu\text{g/l}$) در چندین نمونه آبی استفاده شد.

واژه‌های کلیدی: پارابن، استخراج فاز جامد، سوانگاری گازی-طیف‌سنجی جرمی، انتقال واسنجی چندمتغیره، نمونه‌های آب.

مقدمه

ریزاندامگان^۱ دارند مانع از فساد فراورده‌های غذایی، بهداشتی، آرایشی و دارویی می‌شوند [۱]. براین پایه، ترکیب‌های مورد پذیرش اتحادیه اقتصادی اروپا^۲ و مراکز بهداشتی دیگر قرار گرفته است. در سال ۱۹۲۴ و برای نخستین بار تعدادی از آلکیل

نگهداری مواد تولیدشده در صنایع غذایی، شیمیایی و بهداشتی در مقابل فساد میکروبی برای بالابردن مدت انقضا فراورده‌ها امری لازم است. نگهداری شیمیایی یکی از روش‌هایی است که در طیف وسیعی از فراورده‌ها به‌کارگرفته می‌شود. در این روش، با افزودن موادی که ویژگی بازدارندگی بر رشد

1. Microorganism

سال چهاردهم، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۹

2. European Economic Community (EEC)

*عهده‌دار مکاتبات: vosough@ccerci.ac.ir

بدون مشتق‌سازی به‌طور فزاینده‌ای برای اندازه‌گیری پارابن‌ها و فتالات‌ها در مواد آرایشی و پارابن‌ها و تریکلوسان در انواع نمونه‌های آبی و فاضلاب توسعه یافته است [۱۳ و ۱۴].

به‌کارگیری مخلوط پارابن‌ها با هم در بعضی از فرآورده‌ها موجب پایین آمدن غلظت بعضی از آن‌ها در حضور دیگر پارابن‌ها شده و گاهی اوقات نیازمند روش‌های ویژه استخراج با امواج فراصوت^۷ است که به‌عنوان یک روش استخراج و پیش‌تغلیظ کارآمد از مواد جامد شناخته می‌شود [۱۵]. استخراج جذبی با میله همزن^۸ روشی برپایه تغلیظ نمونه در محلول‌های آبی است. از مزایای این روش سادگی استفاده، افزایش حساسیت و آلودگی کمتر را می‌توان نام برد [۱۶]. استخراج فاز جامد (SPE)^۹ که یکی از روش‌های پرکاربرد آماده‌سازی نمونه است و برای نمونه‌های جامد و مایع کارایی دارد، برای بررسی پارابن‌ها در انواع نمونه‌های آبی به‌کار برده شده است [۱۷ و ۱۸]. در این روش بسیاری از محدودیت‌ها که در روش‌های دیگر وجود دارد مانند بازیابی کم، امتزاج‌ناپذیری فازها و هدررفتن مقدار زیاد حلال برطرف می‌شود.

با بررسی منابع و روش‌های استاندارد تدوین شده برای کنترل کیفیت آب‌ها و پایش روزمره و مداوم آلاینده‌های زیست‌محیطی، روش SPE به‌عنوان جایگزین بهتری برای روش آماده‌سازی نمونه‌ها به‌کارگرفته شده که منجر به افزایش کاربرد SPE برای تعیین پارابن‌ها نیز شده است [۱۹]. با این حال، SPE اشکالاتی از قبیل حجم زیاد نمونه، ماهیت وقت‌گیر بودن آن، نیاز به آماده‌سازی جاذب پیش از استخراج، گرفتگی کارتریج‌ها و نیز هزینه بالا را نشان می‌دهد. بنابراین، برای از بین بردن معایب SPE، روش‌های پیش‌تصفیه نمونه مانند میکرواستخراج فاز جامد^{۱۰} (SPME) و میکرواستخراج مایع-مایع پخشی

استرهای پاراهیدروکسی بنزوئیک اسید با نام کلی پارابن^۱ به‌عنوان عوامل ضد میکروبی معرفی شدند [۲].

پر کاربردترین پارابن‌ها عبارتند از چهار مشتق متیل، اتیل، پروپیل و بوتیل از هیدروکسی بنزوات. برخی پارابن‌ها تاثیرهایی بر غدد درون‌ریز می‌گذارند که منجر به افزایش بروز سرطان پستان در زنان و سطح تستوسترون^۲ می‌شود [۳ و ۴]. این خطرها باتوجه به توانایی جذب پوستی پارابن‌ها بیشتر می‌شود. به همین دلیل، اتحادیه اروپا بیشترین مقدار برای هر پارابن را ۰/۴ درصد وزنی/ وزنی و گستره ۰/۸ درصد وزنی/ وزنی را برای همه پارابن‌ها در فرآورده‌های تجاری وضع کرده است [۵]. به‌کارگیری کمتر از حد مجاز این مواد سبب ایجاد انواع آلودگی‌های میکروبی و در نهایت فساد فرآورده می‌شود. از طرفی، مصرف بیش از حد آن‌ها موجب بروز انواع حساسیت‌ها، مسمومیت و عوارض تاخیری دیگر با ورود مستقیم پارابن‌ها به محیط‌های آبی از طریق فاضلاب‌های خانگی و صنعتی شده است [۶]. در نتیجه این امر باعث ایجاد روش‌های متفاوت تجزیه‌ای برای تعیین مقدار پارابن‌ها (به‌عنوان آلاینده‌های نوظهور^۳ محیط زیستی) در نمونه‌های محیطی (مانند آب، تأثیر فاضلاب و پساب) و خاک نیز شده است. در واقع، هرچند این آلاینده‌ها درحال حاضر تحت پوشش قوانین نظارتی کیفیت آب نیستند و حدود مجاز غلظت برای آن‌ها مقرر نشده است، در آینده نزدیک تحت نظارت این قوانین قرار خواهند گرفت [۷]. در این راستا در سال‌های گذشته، روش‌های دستگاهی متفاوتی از جمله سوانگاری مایع با عملکرد بالا (HPLC)^۴ با آشکارسازهای UV و نیز دستگاه طیف‌سنج جرمی متوالی^۵ برای تعیین پارابن‌ها و نگهدارنده‌های ضد میکروبی دیگر در انواع نمونه‌ها به‌کار گرفته شده است [۸ تا ۱۲]. همچنین، سوانگاری گازی با طیف‌سنج جرمی (GC-MS)^۶ همراه با و یا

1. Paraben
2. Testosterone
3. Emerging contaminants
4. High Performance Liquid Chromatography
5. Tandem Mass Spectrometry
6. Gas Chromatography-Mass Spectrometry

7. Ultrasonic assisted extraction
8. Stir Bar Sportive Extraction (SBSE)
9. Solid Phase Extraction (SPE)
10. Solid Phase Micro Extraction

شده است. توسعه روش انتقال واسنجی موجب محبوبیت بیشتر و به کارگیری سامانه سوانگاری گازی برای بررسی طیف وسیعی از آلاینده‌های فرار و نیم‌فرار زیست‌محیطی می‌شود.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و روش‌ها

همه حلال‌های به کار گرفته شده در این پژوهش برای آماده‌سازی نمونه، استخراج و فاز متحرک با درجه خلوص سوانگاری گازی بودند. متانول و کلریدریک اسید از شرکت مرک تهیه شدند. آب نیز با خلوص سوانگاری مایع از دستگاه آب میلی‌پور^۷ آمریکا تهیه شد. استانداردهای پارابن‌های به کار گرفته شده در پژوهش (متیل، اتیل، پروپیل و بوتیل پارابن) از شرکت سیگما آلدریج تهیه شدند. همه استانداردها خلوص تجزیه ای داشتند. نمونه‌های خریداری شده در دمای اتاق نگهداری می‌شدند به جز اتیل پارابن، که در یخچال و در دمای ۴ °C نگهداری شد. محلول‌های ذخیره اولیه با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از پارابن‌ها در متانول تهیه شدند. از این محلول‌ها به شکل روزانه محلول‌های کاری با غلظت‌های مورد نیاز در متانول تهیه شد.

دستگاه‌های آزمایشگاهی

دستگاه GC-MS به کار گرفته شده از نوع Agilent Hewlett-Packard، مدل ۶۸۹۰ و ستون موئینه از نوع HP-5MS با ابعاد ۳۰ متر طول، ۰/۲۵ میلی‌متر قطر داخلی و ۰/۵ میکرومتر ضخامت فاز ساکن بود. آشکارساز جرمی متصل به دستگاه سوانگاری از نوع HP مدل ۵۷۹۳N با تجزیه‌گر چهارقطبی بود. گاز هلیوم به عنوان گاز حامل با سرعت جریان ۱ mL min⁻¹ استفاده شد. گستره پویش از ۲۰ تا ۵۰۰ amu (انرژی یونش ۷۰ eV) انتخاب شد. در ادامه، در روش SIM^۸ برای هر پارابن زمان بازداری و جرم‌های

(DLLME) نیز برای اندازه‌گیری پارابن‌ها در نمونه‌های آبی به کار گرفته شده‌اند [۲۰ و ۲۱].

در این پژوهش، کاربرد روش انتقال یا استانداردسازی برای واسنجی [۲۲-۲۳] به منظور اندازه‌گیری هم‌زمان چهار پارابن پرکاربرد در بسترهای محیطی با روش SPE و دستگاه GC-MS و با هدف کاهش هزینه‌ها و زمان، بررسی شد. از آنجا که داده‌ها ساختاری سه‌بعدی دارند، روش‌های واسنجی مرتبه دوم راهکار مناسبی در بررسی کیفی و کمی داده‌ها خواهد بود. در این روش‌ها تفکیک الگوهای سوانگاری و طیفی ترکیب‌های هدف و نیز پیش‌بینی غلظت آن‌ها در حضور مزاحمت‌های ناشناخته امکان‌پذیر است که این مزیت به عنوان مزیت مرتبه دوم شناخته می‌شود [۲۴]. از بین روش‌های پرکاربرد واسنجی مرتبه دوم که برای اندازه‌گیری آنالیت‌ها با GC-MS انجام شده است، می‌توان به اندازه‌گیری هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در نمونه‌های آبی با روش تفکیک منحنی چندمتغیره-حداقل مربعات متناوب (MCR-ALS^۲) [۲۵] و اندازه‌گیری آفت‌کش‌ها با روش تحلیل عامل موازی (PARAFAC^۳) و MCR-ALS اشاره کرد [۲۶]. در این پژوهش، از روش تحلیل چندبعدی با نام تفکیک خطی سه‌تایی متناوب (ATLD^۴) [۲۷] استفاده شده و نشانک^۵ زمینه به عنوان عامل اضافه بر آنالیت‌های موردنظر در مدل منظور شده است. با توجه به اینکه در بررسی‌های آلاینده‌ها و نیز بررسی روند حذف آن‌ها از منابع آبی، تشخیص و اندازه‌گیری مقادیر کم این ترکیب‌ها موردنظر است، این روند تنها با مدل‌های انتقال واسنجی از روش تزریق مستقیم به دستگاه با روش مبتنی بر استخراج، بررسی شده است. روش به کار گرفته شده که استانداردسازی مستقیم تکه‌ای (PDS^۶) نامیده می‌شود، برای نخستین بار در مورد داده‌های GC-MS به کاررفته و اعتبارسازی

1. Dispersive Liquid-Liquid Microextraction
2. Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares
3. Parallel Factor Analysis
4. Alternating Trilinear Decomposition

5. Signal
6. Piecewise Direct Standardization
7. Millipore
8. Selected Ion Monitoring

نمونه، برای کاهش مزاحمت‌های ترکیب‌های نامطلوب که در مراحل تجزیه ایجاد می‌شوند، مرحله شستشو با ۳ میلی‌لیتر آب با درجه خلوص سوانگاری مایع انجام شد. پس از این مرحله، جاذب به مدت ۱۰ دقیقه در حالت خلأ قرار گرفت تا کامل خشک شود. در مرحله آخر، آنالیت‌های جذب‌شده در کارتریج، با ۵ میلی‌لیتر متانول و با سرعت حدود ۰/۴ میلی‌لیتر بر دقیقه واجذب شدند. نهایت، محلول استخراج شده تحت جریان از گاز نیتروژن قرار گرفت و تا حجم ۰/۵ میلی‌لیتر خشک و سپس، محلول به‌دست آمده به دستگاه GC-MS تزریق شد.

نمودار حجم گذر شکست در فرایند استخراج برای به‌دست آوردن حجم بهینه نمونه، بالاترین حساسیت و بدون از دست‌رفتن مقدار قابل‌توجهی از پارابن‌ها تعیین شد. برای رسم منحنی گذر شکست، محلول‌های ۵۰، ۱۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌لیتر از آب با درجه خلوص سوانگاری مایع با غلظت ۱ ng/l از پارابن تهیه شدند. تمامی محلول‌ها با شرایط بهینه انتخاب‌شده برای استخراج از جاذب بسیاری عبور داده شدند (سه بار تکرار). در انتها، پس از استخراج پارابن‌ها، همه محلول‌ها با گاز N₂ تا حجم ۰/۵ میلی‌لیتر خشک و به دستگاه GC تزریق شد.

اندازه‌گیری‌های کمی

برای انجام سنجش‌های کمی دو سری منحنی واسنجی برای همه آنالیت‌ها رسم شد. در واسنجی تزریق مستقیم، نمونه استاندارد از مخلوط پارابن‌ها در هشت سطح غلظت ۰/۰۱ الی ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر به شکل مستقیم به دستگاه GC تزریق شد (۳ بار تکرار) و سری اول منحنی‌های واسنجی با میانگین سطح زیر پیک‌ها برای هر آنالیت به‌دست آمد. در مرحله بعدی، محلول‌های آبی آغشته‌شده با پارابن‌ها در سطوح غلظتی معادل (با بشمار آوردن عامل رقت) با تأثیرگذارترین نقاط واسنجی مستقیم (۰/۱/۱ و ۱۵ میکروگرم بر لیتر برای متیل و پروپیل پارابن و

شاخص مشخص شد. در هر تزریق حجم ۱ میکرولیتر از مخلوط پارابن‌ها به دستگاه تزریق شد. تزریق به صورت غیرانشعابی با دمای محفظه تزریق ۲۵۰ °C انجام شد. ستون ابتدا در دمای ۲۵ °C به مدت ۲ دقیقه نگه‌داشته شد، سپس، با سرعت ۲۵ °C/min تا دمای ۲۵۰ °C گرمادهی و ۱۵ دقیقه در دمای ۲۵۰ °C نگه‌داشته شد. سامانه ۱۲ راهی SPE مدل Visiperp™ از شرکت ساپلکو آمریکا (برای استخراج و پیش‌تغلیظ) و کارتریج بسیاری Bond Elut شامل ۵۰۰ mg از جاذب بسیاری در لوله‌های ۶ میلی‌لیتری از شرکت واریان آمریکا به‌کارگرفته‌شد.

نمونه‌های واقعی

نمونه‌های به‌کارگرفته‌شده، از چهار منبع متفاوت آب شهر کرج، آب سد کرج، آب رودخانه جاده چالوس و پساب خروجی از تصفیه خانه کرج تهیه شدند. برای برطرف کردن ذرات معلق جامد موجود داخل نمونه‌های پساب، نمونه‌ها در دو مرحله صاف شدند. در مرحله نخست، نمونه‌ها با صافی فایبرگلاس ۱ میکرومتر صاف شدند. در مرحله دوم، محلول‌های صاف‌شده با صافی‌های غشایی ۰/۴۵ میکرومتر صاف شدند. سپس، برای جلوگیری از رشد ریزاندامگان^۱ و تخریب بافت نمونه، همه نمونه‌ها با کلریدریک اسید تا pH برابر با ۳ اسیدی شدند و داخل ظروف تیره و در دمای ۴ °C داخل یخچال نگهداری شدند. این نمونه‌ها قابلیت نگهداری در یخچال به مدت ۴۸ ساعت را داشتند.

فرایند/استخراج

در روش استخراج با فاز جامد بهینه با جاذب بسیاری Bond Elut، ابتدا ۶ میلی‌لیتر متانول از هر کارتریج عبور داده شد. سپس، ۶ میلی‌لیتر آب اسیدی (HCl) با pH برابر با ۳ نیز از جاذب عبور داده شد. در مرحله جذب ۵۰۰ میلی‌لیتر از انواع نمونه‌های آب که با کلریدریک اسید تا pH برابر با ۳ اسیدی شدند با سرعت حدود ۴ میلی‌لیتر بر دقیقه از کارتریج عبور داده شدند. پس از عبور

نهایت، همه داده‌ها در نرم افزار (Release 2016b, MATLAB Mathworks) پردازش شدند.

استانداردسازی نمونه‌های واسنجی

روش PDS، روشی برای استانداردسازی است که تصحیح پاسخ‌های دستگاهی به‌دست آمده را امکان‌پذیر می‌سازد [۲۶]. PDS پاسخ یک نمونه را که در جایگاه A (X_A) باشد، به پاسخ به‌دست آمده در جایگاه B (X_B) مربوط می‌سازد. این ارتباط با ماتریس تبدیل F برپایه معادله ۱ توصیف می‌شود.

$$X_A = X_B F \quad (1)$$

اگر جایگاه A مربوط به نشانک‌های GC-MS پس از مرحله SPE در مورد نمونه واقعی باشد و جایگاه B مربوط به نشانک‌های GC-MS از استانداردهای تهیه‌شده در حلال باشد. PDS یک مدل چندمتغیره بین پاسخ r یک نمونه اندازه-گیری شده در ژامین متغیر از سوانگاشت در جایگاه A و پاسخ به-دست آمده در جایگاه B را در یک گستره از زمان بازداری تشکیل می‌دهد.

$$r_j = R_j b_j \quad (2)$$

که R_j ماتریس پاسخ انتخاب شده (از یک سری بزرگتر) از نمونه‌هایی است که باید استاندارد شوند و b_j بردار ضرایب تبدیل برای ژامین برش از سوانگاشت است. سپس، بردارهای وایزش^۳ محاسبه شده برای هر پنجره از داده‌ها برای تشکیل ماتریس قطری نواری F برپایه معادله ۳، جمع می‌شوند.

$$F = \text{diag}(b_1^T, b_2^T, \dots, b_j^T, \dots, b_k^T) \quad (3)$$

که در آن، k تعداد زمان‌های بازداری است. سپس، ماتریس نمونه‌های جدید برپایه معادله ۴ می‌تواند استاندارد شود.

$$X_S^T = X^T F \quad (4)$$

۰/۵، ۰/۵ و ۲۰ میکروگرم بر لیتر برای اتیل و بوتیل پارابن) تهیه و استخراج فاز جامد انجام شد. همچنین، سطوح غلظتی ۰/۲۵ و ۱۰ میکروگرم بر لیتر برای بررسی مدل انتقال یافته واسنجی تهیه و استخراج شد. برای استخراج با SPE ابتدا محلول‌ها با هیدروکلریک اسید تا pH برابر با ۳ اسیدی شدند. همه محلول‌ها با سرعت ۴ mL/min از کارتریج عبور داده و پس از استخراج به دستگاه GC تزریق شدند. استخراج برای هر سطح غلظتی و برای هر آنالیت سه بار تکرار و میانگین سطح زیر پیک‌ها به‌عنوان نشانک تجزیه‌ای در نظر گرفته شد.

سنجش نمونه‌های حقیقی و اعتبارسازی

برای بررسی روش استانداردسازی پیشنهاد شده از دو نمونه آب رودخانه و آب شهری به‌عنوان نمونه‌های پایه اعتبارسازی استفاده شد. به این نمونه‌های آب، حجم‌هایی از محلول‌های استاندارد برای تهیه دو سطح غلظتی ۰/۵ و ۱۵ میکروگرم بر لیتر از آنالیت‌ها آغشته شد. نمونه‌های تهیه‌شده همانند مراحل گفته شده در بخش پیشین آماده‌سازی و به دستگاه GC-MS تزریق شد. همچنین، از هر نمونه آب یک محلول آغشته‌نشده به‌عنوان نمونه‌ی مجهول نیز انتخاب و روند استخراج و تجزیه دستگاهی بر آن نیز انجام شد. در فواصل متفاوت استخراج و اندازه‌گیری با دستگاه GC-MS، از نمونه‌های شاهد برای تشخیص و جلوگیری از آلودگی‌های متقابل احتمالی استفاده شد.

آماده‌سازی داده‌ها

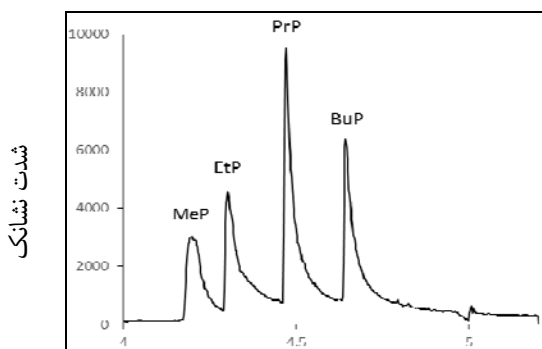
پس از هر تزریق به دستگاه GC-MS، داده‌هایی به صورت ماتریس در دو بعد m/z و زمان بازداری به‌دست می‌آید. این داده‌ها با ماکروبی^۱ در نرم‌افزار Chemstation DA1701G به نام 3D.export به فرمت csv^۲ تبدیل شد. گستره جرمی m/z انتخاب شده (۶۵ تا ۱۶۶) و گستره اسکن (۵۰۰ تا ۱۱۰۰) انتخاب شد. داده‌ها پس از استخراج به محیط Excel انتقال داده شدند. در

1. Macro
2. Comma-Separated Value

3. Regression

نتیجه‌ها و بحث

در ابتدا مخلوط هر چهار آنالیت MeP، EtP، PrP و BuP با غلظت ۱ میلی‌گرم بر لیتر به حجم ۱ میکرولیتر به دستگاه تزریق شد. سپس، زمان بازداری هر آنالیت و سه جرم شاخص (m/z) هر کدام تعیین شد. پس از شناسایی دقیق هر آنالیت، سایر تجزیه‌ها با روش SIM انجام شد. در شکل ۱، سوانگاشت به‌دست آمده از تزریق آنالیت‌ها در حالت SIM نشان داده شده است. در جدول ۱، جرم‌های شاخص (m/z) و گستره زمان بازداری هر آنالیت آورده شده است.



زمان بازداری (دقیقه)

شکل ۱ سوانگاشت به‌دست آمده از تزریق مستقیم پارابن‌ها در حالت SIM

جدول ۱ اطلاعات مربوط به جرم‌های شاخص (m/z) انتخاب‌شده برای هر آنالیت و تقسیم‌بندی داده‌های سوانگاری

ناحیه	گستره زمانی (دقیقه)	جرم شاخص	آنالیت‌ها
A ₁	۴٫۱۴-۴٫۲۸	۱۲۱، ۱۵۲، ۹۳	متیل پارابن (MeP)
A ₂	۴٫۲۹-۴٫۴۵	۱۲۱، ۱۲۸، ۱۶۶	اتیل پارابن (EtP)
A ₃	۴٫۴۶-۴٫۶۲	۱۲۱، ۶۵، ۱۳۸	پروپیل پارابن (PrP)
A ₄	۴٫۶۳-۴٫۸۵	۱۲۱، ۶۵، ۱۳۸	بوتیل پارابن (BuP)

همان‌طور که مشاهده می‌شود، اصول توضیح‌داده شده برای بردارها مناسب است. در نتیجه، این روش برای هر کانال جرمی اندازه‌گیری داده‌های GC-MS انجام می‌شود [۲۷ تا ۲۹].

بررسی داده‌های GC-MS و حذف نشانک زمینه

داده‌های به‌دست آمده از استانداردسازی و یا اصلاح نمونه‌های واسنجی X_s ، نمونه‌های مورد آزمون X_v و نیز نمونه‌های واقعی X_t منجر به تولید داده سه بعدی X با ابعاد زمان، طیف جرمی SIM و نیز تعداد نمونه‌ها می‌شوند. از آنجا که در پژوهش حاضر، بررسی‌های کمی پارابن‌ها در نمونه‌های زیست‌محیطی و در حضور نشانک زمینه موردنظر بوده است، ایجاد داده‌های سه‌بعدی امکان استفاده از روش ATLD، به‌عنوان یکی از روش‌های پرکاربرد تحلیل چندبعدی را امکان‌پذیر می‌سازد. در واقع کاربرد این روش در این پژوهش تخمین صحیح نشانک زمینه است که در اندازه‌گیری‌های بعدی آلاینده‌ها نیز نقش بسیار مهمی دارد [۲۸]. مدل خطی سه تایی به صورت معادله ۵ نشان داده می‌شود:

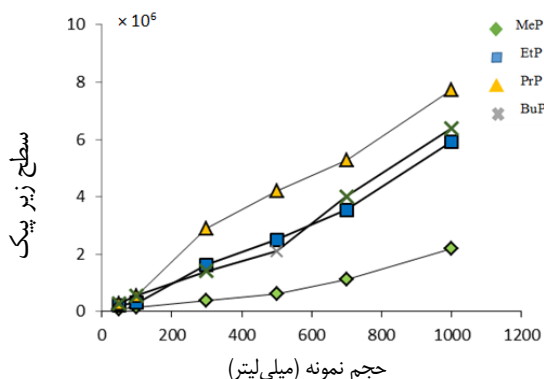
$$x_{ijk} = \sum_{n=1}^N a_{in} b_{jn} c_{kn} + e_{ijk} \quad (5)$$

که در آن، x_{ijk} یکی از عناصر آرایه \underline{X} و e_{ijk} عنصر آرایه \underline{E} است. همچنین، a_{in} ، b_{jn} و c_{kn} شدت نشانک در زمان بازداری t_i ، جرم z_j و نمونه k است. در اینجا، N تعداد عامل‌ها و یا اجزاء به‌کاررفته در مدل است که در این پژوهش، معادل ۲ قرار داده شده است و شامل نشانک زمینه و آنالیت موردنظر بوده است. در واقع در مدت مدل‌سازی با این روش، ابتدا حذف نشانک زمینه (عامل اول) از نمونه‌ها انجام شده و سپس، با تهیه نمودار واسنجی برای پارابن‌ها (عامل دوم)، می‌توان اطلاعات کمی را در نمونه‌های اعتبارسازی و نیز مجهول به‌دست آورد.

برای به دست آوردن بالاترین حساسیت و بدون از دست رفتن قابل توجهی از پارامترهای مورد بررسی، بهینه سازی حجم نمونه ضروری است. همان طور که در بخش تجربی توضیح داده شد، برای به دست آوردن حجم بهینه، حجم های متفاوتی از نمونه حاوی پارامترها (با سه بار تکرار) از کارتریج عبور داده شدند. سپس، میانگین سطح زیر پیک هر آنالیت استخراج شده محاسبه و مقادیر میانگین نسبت به حجم نمونه استخراج شده رسم شد. شکل ۲، منحنی گذر شکست را برای MeP، EtP، PrP و BuP نشان می دهد. در هر چهار منحنی، با افزایش حجم نمونه سطح زیر پیک نیز افزایش یافته است. افزایش سطح پیک با استخراج حجم های متفاوتی از نمونه هایی با غلظت ثابت آنالیت، به معنی افزایش حساسیت اندازه گیری آنالیت در نظر گرفته می شود. با توجه به مشاهده نشدن انحنای نمودار و همچنین، با در نظر گرفتن زمان کلی تجزیه، حجم ۵۰۰ میلی لیتر برای انجام تجزیه های بعدی نمونه های استاندارد و نمونه های طبیعی در نظر گرفته شد. شکل ۲، به وضوح نشان می دهد که افزایش حجم نمونه استخراج شونده حداقل تا ۱۰۰۰ میلی لیتر نیز قابل افزایش است.

کاربرد استانداردسازی برای انتقال واسنجی و ارقام شایستگی

برای ساده سازی روش واسنجی و تحلیل داده ها، همه داده های سوانگاری به چهار ناحیه A_1 ، A_2 ، A_3 و A_4 تقسیم شد که در جدول ۱ خلاصه ای از اطلاعات مربوط به گستره زمان بازداری پارامترهای منتخب آورده شده است. همان طور که گفته شد (معادله ۴)، در روش استانداردسازی PDS، ماتریس واسنجی استاندارد شده X^T_S از داده های واسنجی مستقیم X^T ساخته می شود (۲۴ نمونه واسنجی). برای این کار، ابتدا ماتریس مربعی تبدیل F باید به دست بیاید (معادله ۱). در این مرحله، وایازش اولیه ای بین ماتریس X_B و ماتریس داده های معادل آن، X_A که بر پایه SPE و با در نظر گرفتن عامل تغلیظ به دست آمده است، انجام می شود. برای تهیه X_B ، ابتدا ماتریس اولیه X^T باید ساخته شود. در اینجا هر ستون از ماتریس X^T از وجه زدایی^۱ ماتریس اولیه GC-MS به دست می آید. برای مثال، برای EtP ماتریس اولیه با ابعاد (۸۴×۳) تبدیل به برداری با ابعاد (۲۵۲×۱) می شود. سپس، ۲۴ سوانگاشت وجه زدایی شده به صورت ستونی در کنار همدیگر قرار گرفت و ماتریسی با ابعاد ۲۵۲×۲۴ ساخته شد (واسنجی مستقیم). در ادامه، X_B که حاوی ۳ سوانگاشت بود از بین ۲۴ سوانگاشت بر پایه معیار اهرم^۲ انتخاب شد [۲۹]. در واقع، با این معیار نقاط واسنجی ای انتخاب می شوند که بیشترین تأثیر را بر مدل وایازش می گذارند. به عبارت دیگر، مدل وایازش به آن نقاط ویژه بسیار وابسته است. در این روش، ابتدا نمونه ای که بیشترین انحراف را از میانگین نمونه های واسنجی دارد، انتخاب می شود. سپس، بقیه نمونه ها به این نمونه عمود سازی می شوند و در نهایت، نقطه ای با بالاترین انحراف بعدی به دست می آید. به همین ترتیب در این پژوهش، سه نقطه بر پایه معیار اهرم انتخاب شد. در ادامه، با ماتریس X_B و داده های به دست آمده از واسنجی غیرمستقیم، ماتریس مربعی F مورد نظر تشکیل شد (معادله ۱). در نهایت، با ماتریس F می توان سری کامل ماتریس واسنجی



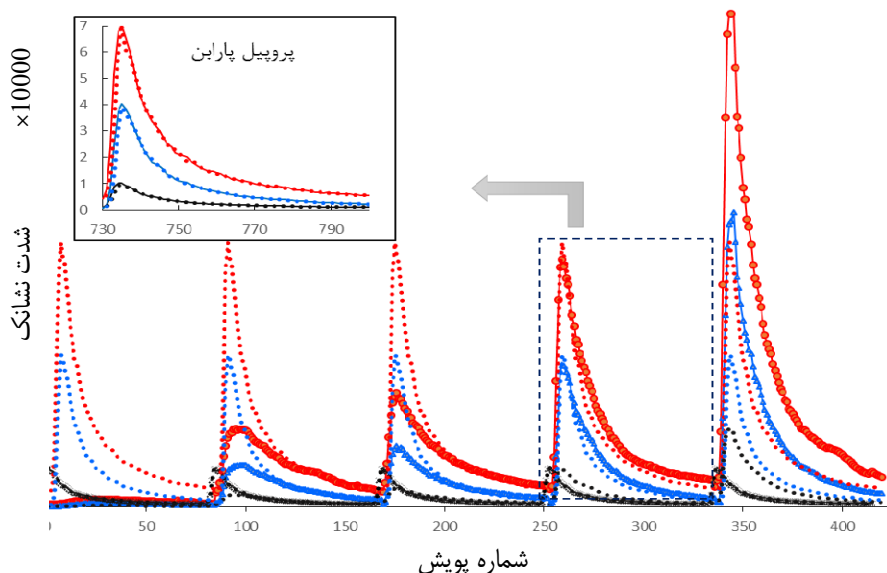
شکل ۲ تأثیر حجم نمونه استخراج با غلظت ثابت پارامترها بر شدت نشانک

به همراه واسنجی برپایه استخراج واقعی با SPE نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، شکل و الگوی سوانگاشت واسنجی اصلاح‌شده کامل به سوانگاشت واسنجی برپایه SPE منطبق شده است. بنابراین، می‌توان از سری اصلاح‌شده و یا استانداردشده واسنجی برای اندازه‌گیری غلظت پارابن‌ها در نمونه‌های حقیقی بهره گرفت. در جدول ۲، نتایج واسنجی نمونه‌های MeP، EtP، PrP و BuP آورده شده است.

جدول ۲ ارقام شایستگی روش واسنجی مستقیم اصلاح‌شده

آنالیت‌ها	گستره خطی (µg/L)	R ²	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	RSD (%)
MeP	۰٫۰۸-۲۰	۰٫۹۹۲۵	۲۴	۸۰	۵٫۹
EtP	۰٫۰۱-۲۰	۰٫۹۹۲۳	۳	۱۰	۴٫۲
PrP	۰٫۰۴-۲۰	۰٫۹۹۸۹	۱۲	۴۰	۶٫۸
BuP	۰٫۰۱-۲۰	۰٫۹۹۱۴	۳	۱۰	۵٫۶

مستقیم X^T را به ماتریس X^T_s که همان واسنجی اصلاح‌شده است، تبدیل کرد. چنانچه این واسنجی اصلاح‌شده به‌خوبی با واسنجی برپایه SPE هماهنگ باشد و از الگوی آن پیروی کند می‌توان از این واسنجی اصلاح‌شده به‌منظور اندازه‌گیری نمونه‌های حقیقی، بدون نیاز به انجام مراحل پیچیده و زمان‌بر واسنجی SPE استفاده کرد. در شکل ۳، دو سری سوانگاشت جرمی برای بررسی این استانداردسازی برای پروپیل پارابن نشان داده شده است. سری نخست، سوانگاشت‌ها که در همه بخش‌ها تکرار شده مربوط به یکی از نمونه‌های واسنجی مستقیم با غلظت ۱۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر است (نمودارهای نقطه چین). سری دوم، سوانگاشت‌ها (با نشانگرهای دایره‌ای)، مربوط به نمونه‌های واسنجی برپایه SPE است (غلظت‌های ۰٫۰۸، ۱، ۵، ۱۰ و ۲۰ میکروگرم بر لیتر). همان‌طور که مشاهده می‌شود، از بین نمونه‌های متفاوت SPE، سوانگاشت با غلظت آغشتگی ۱۰ میکروگرم بر لیتر همخوانی بیشتری با سوانگاشت نمونه تزریق مستقیم دارد. از طرفی، نمودار کوچک شکل ۳، سوانگاشت همین نمونه تزریق مستقیم که با الگوریتم مذکور اصلاح‌شده است را



شکل ۳ سوانگاشت‌های تکرار شده (نقطه چین)، نمونه واسنجی مستقیم با غلظت ۱۰ µg/mg و سوانگاشت‌های (نشانگرهای دایره‌ای) مربوط به نمونه‌های واسنجی برپایه SPE است. (غلظت‌های ۰٫۰۸، ۱، ۵، ۱۰ و ۲۰ µg/l). نمودار کوچک، سوانگاشت‌های نمونه‌های واسنجی مستقیم اصلاح‌شده و نمونه برپایه SPE را نشان می‌دهد.

k به دست بیاید که در آن k تعداد کل نمونه‌ها (واسنجی و نمونه مجهول) است. در نهایت، با نمونه‌های واسنجی مستقیم اصلاح شده و سطح پیک‌های به دست آمده از تفکیک سه‌بعدی، بررسی نمونه‌های اعتبارسازی برای هر آنالیت انجام شد که نتایج آن شامل درصد بازیابی، انحراف استاندارد، میانگین خطای پیش‌بینی نسبی (ARPE) و نتیجه آزمون آماری t در جدول ۳، نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقادیر بازیابی در نمونه‌های اعتبارسازی با پیچیدگی‌های متفاوت بافت نمونه در گستره ۸۱ تا ۱۰۶٪ قرار دارد. همچنین، دقت روش پیشنهادی برپایه تکرارپذیری اندازه‌گیری آنالیت‌ها در گستره ۲/۳ تا ۷/۸٪ برای سه مرتبه تکرار فرایند استخراج نمونه‌های آغشته شده به دست آمد که نشانگر تکرارپذیری قابل قبول روش است. همچنین، به‌عنوان تأیید درستی نتایج و قابلیت کاربرد روش بر نمونه‌های آبی، (ARPE (% محاسبه شد و مقادیر کمتر از ۷ درصد به دست آمد و به دنبال آن با آزمون آماری t نیز تأیید شد (مقدار - p < ۰/۰۵).

اعتبارسازی انتقال واسنجی با روش تفکیک منحنی

از آنجا که پس از تبدیل داده‌های واسنجی مستقیم به واسنجی تصحیح شده معادل SPE، داده‌ها از نرم‌افزار دستگاه GC-MS خارج می‌شوند، تعیین سطح زیر پیک با روش‌های چندبعدی گزینه مناسبی برای تعیین سطوح زیر پیک و رسم منحنی واسنجی است. همان‌طور که در بخش پیشین نیز گفته شد، به‌منظور تعیین غلظت آنالیت‌ها در نمونه‌های اعتبارسازی و حقیقی با واسنجی مستقیم اصلاح شده و حذف نشانک زمینه از داده‌های نمونه‌های پیچیده، روش ATLD به کار گرفته شد. در این پژوهش، چهار نمونه‌ی اعتبارسازی آب شهری و آب رودخانه که در آن‌ها پارابن‌های گفته شده با غلظت‌های ۰/۵ و ۱۵ میکروگرم بر لیتر آغشته شده‌اند، با سه بار تکرار بررسی شد. بنابراین، تمام سوانگشت‌های مرتبط با غلظت‌های دیگر واسنجی مستقیم با عامل‌های F به دست آمده برای هر آنالیت، به سوانگشت‌های اصلاح شده تبدیل شدند. پس از تبدیل، دوباره هر بردار به ماتریس‌هایی با سه ستون برگردانده شدند. سپس، همه نمونه‌ها در کنار یکدیگر قرار گرفتند تا یک آرایه سه بعدی $i \times j \times k$

جدول ۳ مقادیر درصد بازیابی و انحراف استاندارد نمونه‌های اعتبارسازی با واسنجی مستقیم اصلاح شده

عامل‌های آماری		نمونه اعتبارسازی				آنالیت‌ها
		آب رودخانه		آب شهری (قابل شرب)*		
محاسباتی-t***	ARPE** (%)	۱۵ µg/l	۰/۵ µg/l	۱۵ µg/l	۰/۵ µg/l	
۰/۷۸	۲/۱	۹۷±۳/۷	۹۲/۷±۳/۰	۱۰۰/۴±۲/۴	۱۰۳±۵/۱	MeP
۱/۰۳	۶/۴	۹۳±۵/۲	۸۷/۸±۴/۶	۱۰۵/۸±۲/۳	۹۷/۶±۲/۷	EtP
۰/۲۸	۲/۹	۹۶±۵/۴	۹۵/۴±۶/۶	۱۰۱±۴/۰	۱۰۵±۶/۵	PrP
۲/۲۴	۵/۴	۱۰۱/۳±۴/۲	۸۱/۱±۷/۸	۹۲/۵±۳/۶	۸۵/۸±۵/۳	BuP

* نتایج به دست آمده از سه بار تکرار

** میانگین خطای پیش‌بینی نسبی،

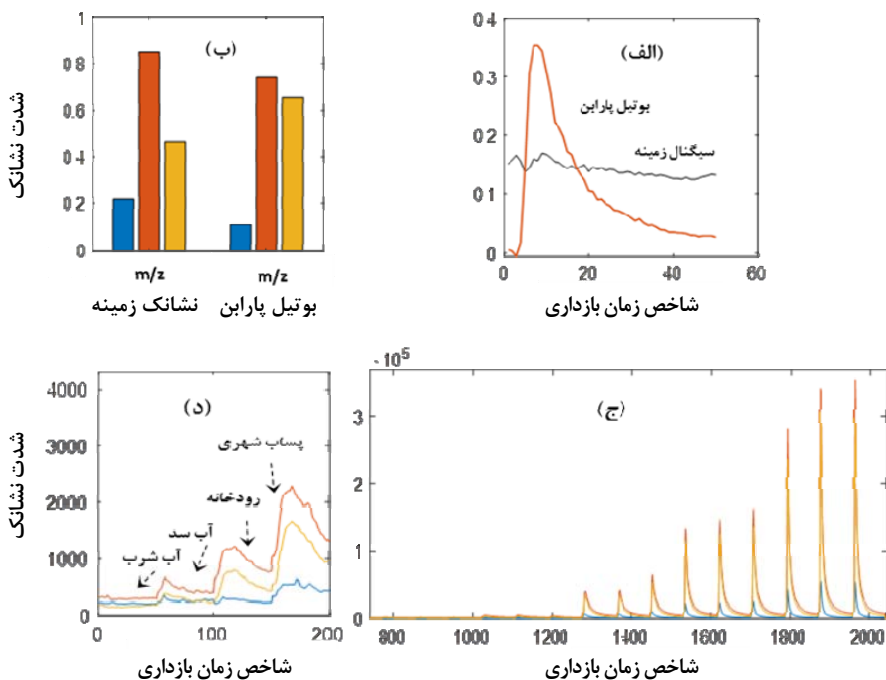
*** مقدار t بحرانی: ۳/۱۸

$$ARPE = \left(\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^t (C_i - \bar{C}_i)^2}{t}} \right) / \left(\sqrt{\sum_{i=1}^t C_i^2} \right) \times 100$$

اندازه‌گیری پارابن‌ها در نمونه‌های حقیقی

است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در نمونه‌های آب شرب، تنها پروپیل پارابن مشاهده شد، اما غلظت آن کم‌تر از حد تعیین مقدار روش بوده و امکان اندازه‌گیری کمی نداشته است. از طرفی، مقایسه غلظت‌های مشاهده‌شده از این آلاینده‌ها در رودخانه چالوس و سد کرج می‌تواند به عواملی از قبیل افزایش حجم آب سد و رقیق‌شدن آلاینده‌ها و احتمال اتفاق افتادن تخریب شیمیایی و زیستی، ربط داده شود. در پایان و با توجه به روش‌های استخراج و دستگاهی متفاوت برای اندازه‌گیری پارابن‌های منتخب در نمونه‌های آبی، عملکرد تجزیه‌ای روش پیشنهادی با روش‌های گزارش شده پیشین مقایسه شد. همان‌طور که در جدول ۵ مشاهده می‌شود، مقادیر حدود تشخیص به‌دست آمده برای روش گفته شده، بهتر و یا قابل مقایسه با روش‌های پیشین است.

در انتها، غلظت و حضور پارابن‌های موردنظر در چندین نمونه حقیقی مانند آب شرب شهر کرج، آب سد کرج، آب رودخانه جاده چالوس و پساب خروجی از تصفیه‌خانه کرج با واسنجی مستقیم اصلاح‌شده و به‌دنبال آن مدل‌سازی با ATLD بررسی شد. نتایج مدل‌سازی برای یکی از پارابن‌ها (بوتیل پارابن) در شکل ۴ نشان داده شده است. قسمت (الف) این شکل تفکیک سوانگاشت پارابن را از نشانک خط زمینه و قسمت (ب) طیف جرمی SIM مربوط به اجزاء تفکیک شده را که حاصل آرایه ساخته‌شده از نمونه‌های واسنجی اصلاح‌شده (ج) و نمونه‌های حقیقی (د) هست را، نشان می‌دهد. الگوی SIM برای گونه دوم همخوانی بسیار خوبی با نمونه استاندارد این پارابن دارد. بنابراین، برای تشخیص این ماده در نمونه‌های متفاوت می‌تواند به‌کاربرده شود. نتایج به‌دست آمده از تجزیه همه نمونه‌ها برای همه پارابن‌ها در جدول ۴ آورده شده



شکل ۴ نتایج به‌دست آمده از کاربرد روش انتقال واسنجی و مدل‌سازی سه بعدی برای تشخیص و اندازه‌گیری بوتیل پارابن در نمونه‌های آب و پساب

جدول ۴ غلظت میانگین آنالیت‌ها (برحسب نانوگرم بر لیتر) و مقادیر RSD

در نمونه‌های حقیقی برپایه روش تدوین شده

پس‌آب خروجی تصفیه‌خانه	آب رودخانه	آب شهری (شرب)*	آب سد	پارابن‌ها
۲۱۸۱ (۷٫۶)	۱۱۶۶ (۸٫۴)	< LOD	۲۹۷ (۳٫۸)	MeP
۶۴۹ (۵٫۳)	۳۲۸ (۶٫۳)	< LOD	۶۳ (۴٫۴)	EtP
۹۲۶ (۸٫۱)	۱۱۰ (۵٫۵)	< LOQ	< LOQ	PrP
۱۱۷۲ (۵٫۲)	۴۴۵ (۶٫۴)	< LOD	۹۷ (۷٫۳)	BuP

* در نمونه آب شهری، تنها پروبیل پارابن تشخیص داده شد ولی مقدار آن

قابل اندازه‌گیری نبود.

جدول ۵ مقایسه روش‌های متفاوت برای تجزیه گونه‌های هدف در نمونه‌های آبی

روش دستگاهی	آنالیت	روش استخراج	LOD (ng/L)	مراجع
HPLC-DAD	MeP, BuP	استخراج فاز جامد پخشی	۸۰-۱۰۰	[۸]
GC-MS	MeP, PrP, BuP	استخراج جذبی با میله هم‌زن	۰٫۶-۴٫۱	[۱۶]
GC-MS	MeP, PrP, BuP	استخراج فاز جامد	۱۰۰	[۱۷]
HPLC-DAD	MeP, EtP, PrP, BuP	استخراج فاز جامد مغناطیسی	۱۱-۵۳	[۱۸]
LC-MS/MS	MeP, EtP, PrP, BuP	استخراج فاز جامد	۱۲-۲۴	[۱۲]
GC-MS	EtP, PrP, BuP	میکرواستخراج مایع-مایع پخشی	۲٫۵-۲۲	[۲۱]
GC-MS	MeP, EtP, PrP, BuP	میکرواستخراج فاز جامد	۰٫۳-۱۷	[۲۰]
GC-MS	MeP, EtP, PrP, BuP	انتقال واستحی استخراج فاز جامد	۳-۲۴	پژوهش حاضر

نتیجه‌گیری

شد. پس از تأیید قابلیت روش برای نمونه‌های اعتبارسازی با محاسبه درصد بازیابی، انحراف استاندارد و پارامترهای آماری، چند نمونه آب و نیز پس‌آب شهری که احتمال حضور این آلاینده‌ها در آن وجود داشت، بررسی شد. بالاترین غلظت دیده‌شده در تمام نمونه‌ها مربوط به پراستفاده‌ترین آن‌ها، متیل پارابن بود که در نمونه خروجی تصفیه‌خانه کرج بیشترین میانگین غلظت (۲/۱۸ میکروگرم بر لیتر) را داشت.

در این پژوهش، تعدادی از پارابن‌های پرکاربرد که در نمونه‌های آبی زیست‌محیطی به مقدار کم ($\mu\text{g/L}$ و ng/L) حضور دارند، مورد بررسی استانداردسازی چندمتغیره قرار گرفتند. همچنین، سوانگاشتهای استانداردشده در بخش داده‌های اعتبارسازی و نمونه‌های واقعی به صورت داده‌های سه‌بعدی با روش ATLAD از خط پایه تفکیک و تعیین کمی پارابن‌ها انجام

مراجع

- [1] Davidson, P.M.; Sofos, J.N.; Branen, A.L.; "Antimicrobials in Food", 3rd Edition, CRC Press, Taylor & Francis, USA, 2005.
- [2] Fransway, A.F.; Am. J. Contact Dermat. 2, 145-174, 1991.
- [3] Bledzka, D.; Gromadzińska, J.; Wasowicz, W.; Environ. Int. 67, 27-42, 2014.
- [4] Boberg, J.; Taxvig, C.; Christiansen, S.; Hass, U.; Reprod. Toxicol. 30, 301-312, 2010.
- [5] Bergfeld, W.F.; Belsito, D.V.; Marks, J.G.; Andersen, F.A.; J. Am. Acad. Dermatol. 52, 125-132, 2005.
- [6] Villar-Navarro, M.; Moreno-Carballo, M.D.C.; Fernández-Torres, R.; Callejón-Mochón, M.; Bello-López, M.Á.; Anal. Bioanal. Chem. 408, 1615-1621, 2016.
- [7] Dulio, V.; Bavel, B.; Lundén, E.; Harmsen, J.; Juliane Hollender; Schlabach, M.; Slobodnik, J.; Environ. Sci. Eur. 30, 1-13, 2018.
- [8] Rashvand, M.; Vosough, M.; Anal. Methods. 8, 1898-1907, 2016.
- [9] Lee, M.R.; Lin, C.Y.; Li, Z.G.; Tsai, T.F.; J. Chromatogr. A 1120, 244-251, 2006.
- [10] Núñez, L.; Tadeo, J.L.; García-Valcárcel, A.I.; Turiel, E.; J. Chromatogr. A 1214, 178-182, 2008.
- [11] Mashile, G.; Mpupa, A.; Nomngongo, P.; Molecules 23, 1450-1465, 2018.
- [12] Marta-Sanchez, A.V.; Caldas, S.S.; Schneider, A.; Cardoso, S.M.; Prime, E.G.; Environ. Sci. Pollut. Res. 25, 14460-14470, 2018.
- [13] Albero, B.; Sánchez-Brunete, C.; Miguel, E.; Pérez, R.A.; Tadeo, J.L.; J. Chromatogr. A 1248, 9-17, 2012.
- [14] Jain, R.; Mudiam, M.K.R.; Chauhan, A.; Food Chem. 141, 436-443, 2013.
- [15] Awad, T.S.; Moharram, H.A.; Shaltout, O.E.; Asker, D.; Youssef, M.M.; Food Res. Inter. 48, 410-427, 2012.
- [16] Ferreira, A.M.; Möder, M.; Fernández Laespadam M.; Anal. Bioanal. Chem. 399, 945-953, 2011.
- [17] Lee, H.B.; Peart, T.E.; Svoboda, M.L.; J. Chromatogr. A 1094, 122-129, 2005.
- [18] Huang, Y.; Peng, J.; Huang, X.; J. Chromatogr. A 1546, 28-35, 2018.
- [19] Starling, M.C.V.M.; Amorim, C.C.; Leão, M.M.D.; J. Hazard. Mater. 372, 17-36, 2019.
- [20] Regueiro, J.; Becerril, E.; Garcia-Jares, C.; Llompарт, M.; J. Chromatogr. A 1216, 4693-702, 2009.
- [21] Prichodko, A.; Janenaite, E.; Smitiene, V.; Vickackaite, V.; Acta Chromatogr. 24, 589-601, 2012.
- [22] Feudale, R.N.; Woody, N.A.; Tan, H.; Myles, A.; Brown, S.D.; Chemometr. Intell. Lab. Sys. 64, 181-192, 2002.
- [23] Shi, Y.Y.; Li, J.Y.; Chu, X.L.; Chinese J. Anal. Chem. 47, 479-487, 2019.
- [24] Escandar, G.M.; Olivieri, A.C.; J. Chromatogr. A 1587, 2-13, 2019.
- [25] Ahmadvand, M.; Sereshti, H.; Parastar, H.; J. Chromatogr. A 1413, 117-126, 2015.
- [26] Khayamian, T.; Tan, G.H.; Sirhan, A.; Siew, Y.F.; Sajjadi, S.K.; Chemometr. Intell. Lab. Sys. 96, 149-158, 2009.
- [27] Wu, H. L.; Shibukawa, M.; Oguma, K.; J. Chemom. 12, 1-26, 1998.
- [28] Zhang, Y.; Wu, H.L.; Xia, A.L.; Hu, L.H.; Zou, H.F.; Yu, R.Q.; J. Chromatogr. A 1167, 178-183, 2007.
- [29] Wang, Y.; Veltkamp, D.J.; Kowalski, B.R.; Anal. Chem. 63, 2750-2756, 1991.

Application of calibration transfer method exploiting multivariate standardization for detection and quantification of parabens in aquatic environments using gas-mass spectrometry chromatography

Maryam Vosough^{1,*}, Maryam Torbati², Kourosh Tabar Heydar¹

1. Associate Prof. of Analytical Chemistry, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.
2. M.Sc. Student in Analytical Chemistry, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran Tehran, Iran.

Abstract: Parabens are widely used as preservatives in pharmaceuticals, food, and personal care products. Solid phase extraction (SPE) is one of the most frequently used methods for monitoring parabens in aqueous samples. However, SPE is a costly and time consuming method. In this study, the application of piecewise direct standardization (PDS) method for transfer of direct calibration of gas chromatography -mass spectrometry (GC-MS) data to SPE-based calibration and quantification of methyl, ethyl, propyl, and butyl parben derivatives in aqueous environmental samples has been evaluated. In this method, at first, a multivariate model is constructed using different chromatographic regions based on only two subsets of direct and extracted calibration data, and then a transformation matrix is obtained, which in the next step it can correct all direct calibration samples to be matched with SPE-based data. Modeling validation was confirmed using alternating trilinear decomposition (ATLD) method, and the recovery values were 81-106% and the mean relative prediction error was 2.1-6.4% for validation samples. Finally, modified direct calibration samples were used to detect and predict pollutants (at low $\mu\text{g/l}$ values) in several real water samples.

Keywords: Parabens, Solid phase extraction, Gas chromatography-Mass spectrometry, Calibration transfer, Water samples.