

جنبه های سبز، تحولات و چشم اندازهای روش های میکرو

استخراج فاز مایع

چکیده

تعیین آنالیت ها در سطوح ناچیز در نمونه های کمپلکس (به عنوان مثال زیستی یا آب ها و خاک های آلوده) اغلب برای ارزیابی و نظارت بر محیط زیست و همچنین برای تحقیقات علمی در زمینه آلودگی محیط زیست مورد نیاز است. تعداد محدودی از روش های تجزیه ای برای اندازه گیری مستقیم اجزاء ناچیز در نمونه ها به اندازه کافی حساس هستند و به همین دلیل در بسیاری موارد گام اولیه قبل از آنالیز، جداسازی/ غنی سازی آنالیت مورد نیاز است. در این کار جدیدترین تمایلات و نوآوری ها در میکرواستخراج فاز مایع مانند: میکرواستخراج قطره تنها (SDME)، میکرو استخراج فاز مایع با استفاده از فیبر توخالی (HF-LPME) و میکرواستخراج مایع-مایع پخشی (DLLME)، از جنبه ارزیابی انتقادی و کاربرد احتمالی آن در کارهای تجزیه ای مورد بحث قرار گرفته است. اصلاحات روش های توصیف شده استخراج به صورت کوچک سازی و / یا خودکار سازی سیستم با استفاده از فراصوت و هم زدن فیزیکی و روش های الکتروشیمیایی انجام می شود. به ویژه به جنبه های مفید برای محیط زیست نیز توجه شده است، بنابراین استفاده احتمالی از عوامل جدید و غیر سمی استخراج کننده، از جمله مایعات یونی، محلول های سورفکتانت، کواسروات ها و مایسل های معکوس در روش های میکرو استخراج فاز مایع عمیقا مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین، محلولهای جدید، روش ها، دستگاه ها و وسایل مرتبط برای میکرواستخراج موثر فاز مایع آنالیت که در مرحله قبل از تشخیص کروماتوگرافی مورد استفاده قرار گرفته اند، ارائه شده اند.

اختصارات:

AALLME: میکرو استخراج مایع-مایع به کمک حبابهای هوا؛ BSED: دستگاه استخراج زنگی شکل؛ BTEX: بنزن تولوئن اتیل استات و زایلن؛ CAE: استخراج توده ای؛ CE: الکتروفورز موئینه؛ CIAME: میکرو استخراج جمعی با القاء سرما؛ CPE: استخراج در نقطه ابری؛ D- μ -SPE: استخراج میکرو فاز جامد پخشی؛ DD-SDME:

میکرو استخراج قطره تنها قطره تا قطره؛ DLLME: میکرو استخراج مایع-مایع پخشی؛ DLLME-SFO: میکرو استخراج مایع-مایع پخشی بر پایه جامدسازی قطره آلی شناور؛ DLPNE: میکرو استخراج فاز جامد پویا؛ DSDME: میکرو استخراج قطره شناور مستقیم؛ DSSBME: میکرو استخراج با میله های همزن دو حاله؛ EME: استخراج الکتروغشائی؛ EMI: جداسازی الکتروغشائی؛ GC: گاز کروماتوگرافی؛ HF: فیبر توخالی؛ HF-LPME: میکرو استخراج فاز مایع به کمک فیبر تو خالی؛ HF-SLPME: میکرو استخراج فاز جامد-مایع با استفاده از فیبر تو خالی؛ HFM-LLLME: میکرو استخراج غشایی مایع-مایع-مایع با فیبر تو خالی؛ HPLC: کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا؛ HS-SDME: میکرو استخراج فاصله سر قطره تنها؛ IL-DMME: میکرو استخراج مغناطیسی دو گانه مرتبط به مایع یونی؛ IL-USA-DLLME: میکرو استخراج مایع-مایع پخشی به کمک فراصوت بر پایه مایع یونی؛ IL-USAEME: میکرو استخراج امولسیون سازی به کمک فراصوت بر پایه مایع یونی؛ IP-SAME: میکرو استخراج به کمک سورفکتانت بر پایه زوج یون؛ ISFME: میکرو استخراج تشکیل در حلال مناسب؛ LLE: استخراج مایع-مایع؛ LLLME: میکرو استخراج مایع-مایع-مایع؛ LPME: میکرو استخراج فاز مایع؛ MADLLME: میکرو استخراج مایع-مایع پخشی به کمک مایکروویو؛ MS: طیف سنجی جرمی؛ MWCNT: نانو تیوب کربنی چند دیواره؛ PAH: هیدروکربن آروماتیک چند حلقه ای؛ SA-DLLME: میکرو استخراج مایع-مایع پخشی به کمک سورفکتانت؛ SBME: میکرو استخراج میله حلال؛ SC-DHF-LPME: میکرو استخراج فاز مایع پویا براساس فیبر توخالی در حلال خنک کننده؛ SD-DLLME: میکرو استخراج مایع-مایع پخشی با حلال امولسیون شکن؛ SDCME: میکرو استخراج قطره تنها با کواسروات؛ SDME: میکرو استخراج قطره تنها؛ SFOD: جامدسازی قطره آلی شناور؛ SFOME: میکرو استخراج قطره آلی شناور جامد شده؛ SFVCDME: میکرو استخراج قطره ویسکوز جامد شناور شده با کواسروات؛ SI-DLLME: میکرو استخراج مایع-مایع پخشی با تزریق متوالی؛ SM-DLLME: میکرو استخراج مایع-مایع بر پایه ابرمولکول؛ SM-LLME: میکرو استخراج مایع-مایع با غشاء متحرک؛ SPME: میکرو استخراج فاز جامد؛ SPMTE: استخراج فاز جامد نوک غشاء؛ SS-BVMME: میکرو استخراج مخلوط بر پایه جریان گردابی و حلال ابرمولکول؛ ST-DLLME: میکرو استخراج مایع-مایع پخشی منتهی به حلال؛ SUSME:

میکرو استخراج بر پایه حلال ابرمولکول؛ TILDLME: میکرو استخراج فاز مایع پخشی کنترل شده با مایع یونی-
 دمایی؛ UA-IL-DLLME: میکرو استخراج مایع-مایع پخشی به کمک فراصوت؛ UA-IL-DLPME: میکرو
 استخراج فاز مایع پخشی توسط مایع یونی به کمک فراصوت؛ UASEME: میکرو استخراج امولسیون سازی به کمک
 فراصوت بهبود یافته با سورفکتانت؛ USAEME: میکرو استخراج-امولسیون سازی به کمک فراصوت؛ USAEME-
 SFO: میکرو استخراج امولسیون سازی با جامد سازی قطره آلی شناور به کمک فراصوت؛ US-DLLME: میکرو
 استخراج مایع-مایع پخشی به کمک فراصوت؛ VALLME: میکرو استخراج مایع-مایع به کمک جریان گردابی؛
 VSLLME: میکرو استخراج امولسیون سازی مایع-مایع بهبود یافته با سورفکتانت به کمک جریان گردابی؛
 VSLLME-SFO: میکرو استخراج امولسیون سازی مایع-مایع توسط جامد سازی قطره آلی شناور بهبود یافته با
 سورفکتانت به کمک جریان گردابی

1. مقدمه

استخراج مایع مایع (LLE) یکی از قدیمی ترین روش های استخراج است که اغلب در مورد نمونه های آبی با ترکیب
 ماتریکس پیچیده استفاده می شود. این روش بر مبنای تیمار متوالی نمونه مشابه با بخش های تازه یک حلال یا
 مجموعه ای از حلال ها با افزایش قطبیت است. در نتیجه، کسرهای مختلف در استخراج به دست می آیند که با آنالیت
 های مختلف و یا گروهی از آنالیت ها غنی می شوند. با این حال، روش های تجزیه ای چند مرحله ای بسیار وقت گیر
 است و نیاز به کار زیاد دارد و موجب قرار گیری کارکنان آزمایشگاهی در معرض بخارات مضر واکنشگر های شیمیایی،
 به ویژه حلال های آلی می گردد. علاوه بر این، خطر تخریب آنالیت یا آلودگی نمونه با افزایش تعداد عملیات انجام
 شده در نمونه افزایش می یابد. بنابراین روش های طرفدار محیط زیست، خودکار، روشهای استخراج بدون حلال یا
 روش هایی که از مقادیر کم حلال استفاده می کنند (روش های میکرو استخراج فاز مایع، LPME) و روشهایی که از
 استخراج کننده های بی خطر و غیر سمی استفاده می کنند (مانند مایعات یونی، مایعات فوق بحرانی، محلول های
 سورفکتانت [2] و حلال های ابر مولکولی [3]) در سال های اخیر تبدیل به یکی از محبوب ترین موضوعات تحقیقاتی
 در شیمی تجزیه شده است [4-16]. طبق تعریف در تمام روش های آماده سازی نمونه مقدار حلال استفاده شده برای

استخراج آنالیت ها 100 میکرولیتر یا کمتر است [17] که اجازه همگن سازی و غنی سازی آنالیت ها را تا سطوح بالایی از حد تشخیص و همچنین جداسازی آنالیت از نمونه را می دهد [18]. استفاده از روش های جایگزین میکرو استخراج برای آماده سازی نمونه، تعداد خطاهای ناشی از روشهای چند مرحله ای را کاهش می دهد و تاثیر منفی بر محیط زیست و سلامت شیمییدانهای تجزیه را در حین انجام آزمایشات محدود می سازد. کاهش میزان حلال های آلی که در طول فرایند استخراج استفاده می شود به کاهش هزینه های استفاده از مواد زائد و حلال های هزینه شده منتهی می شود که به نوبه خود باعث کاهش هزینه های روش های تجزیه ای و صرفه جویی در هزینه های خرید حلال های با خلوص بالا می شود. بنابراین، واضح است که بهبود روش های میکرواستخراج نمونه می تواند برای ملاحظات اخلاقی محیط و فرصت های تجاری مورد توجه باشد. این روش سبز جدید اغلب در مراجع به عنوان سه R توضیح داده می شود که نشانه جایگزینی، کاهش و بازیافت (جایگزینی حلال های سمی با حلال های سبز، کاهش مصرف حلال و تولید مواد زائد و بازیافت حلال) حلال است [19]. با این وجود، ما نمی توانیم انکار کنیم که استفاده از روش های تجزیه ای با حساسیت بالا، اطلاعات چند پارامتری نمونه های پیچیده را پس از انحلال مناسب نمونه ها و پیش تغلیظ آنالیت های هدف از طریق استفاده از کروماتوگرافی به دست آورد و در این مقاله روش های مورد بحث یک جایگزین خوب برای روش های معمول و طولانی مدت ارائه می دهد که می تواند برای تهیه و تمیز کردن نمونه، از جمله پیش تغلیظ آنالیت استفاده می شود.

استفاده از تابش دهی فراصوت [20]، مایکروویو [21]، محیط استخراج سبز [22-24] و استفاده از نمونه گیریهایی مبتنی بر روشهای الکتروشیمیایی و نمونه گیری های دستی تجاری قابل دسترس، نه تنها جایگزین هایی برای فرآیندهای سریع، غیر تخریبی، کم هزینه و بهبود روش های در دسترس ارائه می دهد بلکه به بهبود فرآیندهای استخراج کمک می کند و راه را برای خودکارسازی و آماده سازی همگن نمونه و اندازه گیری های تجزیه ای باز می کند.

در سال های اخیر یکی از موضوعات مورد بررسی در شیمی تجزیه، استفاده از مایعات یونی به دلیل ویژگی های ارزشمند آنها بوده است: (i) فشار بخار بسیار پایین، (ii) ویسکوزیته بالا، (iii) پایداری حرارتی بالا (iv) اشتعال

ناپذیری، (V) توانایی انحلال دسته وسیعی از ترکیبات آلی و معدنی و (VI) ویژگی های الکتروشیمیایی خاص (25-28). همچنین تلاش برای استفاده از مایعات یونی به عنوان حلال های جهانی در روش های کروماتوگرافی، الکتروشیمیایی و استخراج صورت گرفت [29-33]. با توجه به ظرفیت آنها برای حل کردن ترکیبات مختلف آلی، مایعات یونی یک جایگزین واقعی برای حلال های معمولی استفاده شده در روش های استخراج مایع مایع هستند [34]. بنابراین بررسی خواص مایعات یونی در رابطه با استفاده از آنها به عنوان حلال برای تعیین روش های کارای استخراج بسیار مهم می باشند [35]. همچنین حلال های آلی سمی که در روش های استخراج مایع استفاده می شوند می توانند در روش های استخراج توسط تشکیل مایسل توسط کاکاراوات مبتنی بر سورفکتانت [2،36] جایگزین شوند؛ به عنوان مثال در استخراج نقطه ابری شدن CPE [37-41] و استخراج با کواسروات (CAE) [42-44]. کواسروات های یک مایسل کلئیدی بزرگ (ساختار میکروسکوپی قطره ای) تشکیل می دهند که در سیستم های کلئیدی به خودی خود تشکیل می شود. کواسروات ها براساس سورفکتانت های آنیونی یا کاتیونی با خنک کردن محلول در زیر نقطه ابری آن تولید می شود در حالی که در مورد سورفکتانت های غیر یونی، محلول باید در بالای نقطه ابری آن قرار گیرد [45،46]. با توجه به مانع نیمه تراوا در اطراف کواسروات ها، استخراج آنالیت ها می تواند در داخل میسل ها رخ دهد. آنالیت های غیر قطبی و کم محلول در محلول آبی میسلی در داخل میسل حل می شوند و در مرحله غنی از سورفکتانت تجمع می کنند در حالی که در غلظتی که تقریباً غلظت مهم مایسل است نمونه باقی مانده آبی شامل سورفکتانت رقیق شده است که به عنوان مونومر یا دایمر عمل می کند. به طور مشابه در محلول های آلی، حضور میسل های معکوس باعث افزایش محلولیت مواد هیدروفیلی می شود. بعد از استخراج، محلول سانتریفیوژ شده، سرد می شود (برای افزایش ویسکوزیته فاز میسلی) و سپس در دستگاه اندازه گیری فاز توزیع شده جدا می شود. روش های استخراج مبتنی بر مایسل ساده و ارزان هستند و نیاز به استفاده از حلال های سمی را از بین می برند، مشکل در روش های استخراج مایع استاندارد بیشتر تشکیل امولسیون ها و عدم حساسیت برای آنالیت های فرار می باشد. ظرفیت بالا برای تغلیظ طیف گسترده ای از آنالیت ها باعث می شود که فازهای غنی از سورفکتانت دارای حلال های چند منظوره باشند که امکان بازیابی بالا و فاکتورهای بالای تغلیظ را فراهم می کند. در این مقاله، با تاکید

ویژه بر استراتژی های کاهش یا حتی حذف استفاده از حلال های آلی، روش های میکرو استخراج و استفاده از حلال های جایگزین به طور دقیق مورد بحث قرار می گیرند. این مرور عمیق بر پایه مرتبط ترین، نماینده ترین و جدیدترین حلالهایی است که در مراجع گزارش شده است. این مقاله شما را در جزئیات تصمیم گیری انتخاب یک حلال خاص برای استفاده در مرحله آماده سازی نمونه و ایجاد روش های تجزیه ای سبزتر کمک خواهد کرد.

2. محلولهای جدید در زمینه SDME

یکی از محبوب ترین روش ها در مقایسه با استخراج کلاسیکی مایع-مایع، میکرو استخراج قطره تنهاست (SDME) که از مقدار قابل توجهی کم حلال (کاهش به یک قطره از چند نانولیتتر [47] تا میکرولیتر) استفاده می کند. این روش در سال 1996 توسعه یافت و در ابتدا تحت عنوان استخراج با حلال یک میکرو قطره یا میکرو استخراج با حلال یک قطره تنها و قبلا از ترکیبی از سیستم های استخراج مایع-مایع کوچک شده نام گذاری شد.

در SDME استخراج از طریق انحلال آنالیت های هدف در قطره ای از مایع شناور در در انتهای سوزن میکرو سرنگ انجام می شود که در نمونه غوطه ور شده (محیط استخراج می تواند با نمونه امتزاج پذیر باشد) یا استخراج می تواند در یک غشای سرامیکی بالای نمونه (HS-SDME) انجام گردد. به منظور پایداری قطره معلق، سوزن ها با شکلهای مختلف استفاده می شوند، به عنوان مثال برپا سازی دستگاه زنگی شکل [54]، میله لبه دار [55]، فولاد خالص ضد زنگ [56] و کیف برنجی [57]. اطلاعات در مورد دو نوع دیگر از SDME را می توان در مرجع منتشر شده، یعنی، قطره تا قطره-SDME (DD-SDME) و میکرو استخراج مایع-مایع-مایع (LLLME) پیدا کرد. نوع قطره تا قطره، که در آن آنالیت ها از نمونه در یک قطره حلال استخراج می شوند (تا 10 میلی لیتر) توسط سرعت بالای استخراج شناسایی می شود و آن را می توان از مخلوط نمونه حذف نمود [58] (شکل 1). در مورد LLLME، آنالیت ها از فاز آبی استخراج وارد فاز آلی می شود و سپس به یک قطره از یک فاز آبی تبدیل می شود. برای رسیدن به سطح بالایی از غنی سازی آنالیت، فازهای پذیرنده و اهدا کننده با pH مناسب انتخاب می شوند در حالی که خصوصیات بازی و اسیدی آنالیت های استخراج شده نیز در نظر گرفته می شود. با توجه به این محدودیت ها روش LLLME تنها برای ترکیبات قابل یونیزه مناسب است [59]. بعد از استخراج آنالیت، قطره جذب کننده مایع با کشیدن پیستون به داخل

سرنگ رفته و سپس برای تعیین نهایی در دستگاه اندازه گیری توزیع می شود. استخراج آنالیت توسط SDME با زمان استخراج کوتاه، هزینه کم، سادگی عملیات و استفاده از تجهیزات ساده شناسایی می شود. برای افزایش انتقال جرم، یک نسخه پویا از SDME [60،61] و نوع نانومقیاس آن، یعنی نانو استخراج پویای مایع (DLPNE) همچنین توسعه یافت. در سال 2007، SDME کاملاً خودکار شد و در یک شکل نمونه گیر به صورت تجاری در دسترس قرار گرفت و با جفت کردن آن با سیستم تزریق متوالی به صورت تجاری در دسترس قرار گرفت.

روش SDME نیز در حالت کوچک شده، نسخه آزمایشگاهی بر روی یک تراشه تحت نام قطره-غشاء-قطره LPME استفاده شد که در آن آنالیت ها از طریق یک غشای مایع پشتیبانی شده در چند میکرولیتر فاز گیرنده استخراج می شوند (شکل 2). تراشه مورد استفاده در این روش استخراج، فویل آلومینیومی ساخته شده به صورت یک چاه کوچک است که حدود 10 میلی لیتر از فاز گیرنده را در خودش جا داده است. این چاه با یک تکه غشاء پلی پروپیلنی میکرو حفره پوشیده شده است که با حلال آغشته شده است. یک قطره (10 تا 15 میکرولیتر) نمونه بر روی غشا قرار می گیرد. بعد از استخراج، فاز پذیرنده با یک سرنگ کشیده می شود و برای تعیین نهایی در وسیله اندازه گیری توزیع می شود (الکتروفورز مویرگی با تشخیص فلورسانس لیزری). همچنین، LPME-قطره غشاء-قطره به کمک الکتروشیمی همراه با الکتروفورز با موئینه میکرو تراشه پیشنهاد شد. این روش بر مبنای میکرو تراشه های شیشه ای است که از نظر تجاری قابل دسترس است [66]. در روش SDME، به طور عمده حلال های آلی (به عنوان مثال 1-اکتانول، تولوئن، دودکانول یا آندکانول) به دلیل اینکه با گاز کروماتوگرافی سازگار هستند به عنوان استخراج کننده استفاده می شود [67]. حلالهای اضافی (مانند دی کلرومتان، تری کلرومتان و تتراکلریدکربن) نیز می تواند مورد استفاده قرار گیرند. با این حال، با توجه به سمیت بالای آنها، استفاده از آنها محدود شده است. در انتشارات اخیر در مورد محلولهای جدید در زمینه SDME، استفاده از محلول آبی β -سیکلودکسترین آبی به عنوان یک استخراج کننده برای استخراج هیدروکربنهای چند حلقه ای آروماتیک (PAH) پیشنهاد شده است [68]. محدودیت های SDME در ارتباط با بی ثباتی قطره و تبخیر ثابت حلال به علت فراریت و ویسکوزیته کم آن است که دانشمندان را مجبور به جستجو برای حلال های جایگزین کرده است. مایعات یونی به دلیل ویسکوزیته و کشش سطحی بالای آنها، جایگزین واضحی برای

حلال های آلی هستند که کمک می کنند تا یک قطره با ثبات با یک حجم بسیار بزرگ تر تشکیل شود [28]. این به نوبه خود اجازه استفاده از این روش را برای استخراج از سرباره نمونه و همچنین غوطه وری مستقیم قطره در نمونه را فراهم می آورد.

اولین گزارش در مورد استفاده از مایعات یونی در SDME در سال 2003 منتشر شد. این مطالعه استخراج نشان داد که آنالیت های PAH به طور مستقیم از نمونه و سرباره آن با افزایش سه برابری ضریب غنی سازی در مقایسه با یک حلال آلی (1-اکتانول) استخراج می شوند [69]. این روش خاص برای استخراج استفاده شد. آنیلین های کلردار شده از نمونه های آبی [70] و PAH، بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن (BTEX)، فتالات، آمین های آروماتیک و علف کش ها استفاده می شود [71]. همچنین روش SDME با استفاده از مایعات یونی به عنوان استخراج کننده برای استخراج آفت کش ها [72]، فنل ها [73،74]، تری هالو متان [75،76]، آمین های آروماتیک [77،78]، BTEX [79] و ترکیبات PAH [80]، باقی مانده از لوازم آرایشی از نمونه های ادرار [81] و همچنین ترکیبات معدنی جیوه از نمونه های آب [82] و سرب از نمونه های غذایی [83] استفاده می شود. بی ثباتی قطره مایع یونی در انتهای یک سوزن هنوز مهم ترین محدودیت SDME در ارتباط با اتصال این روش به کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) است. حجم کوچک حلال (در سطح میکرولیتر) برای دستیابی به حساسیت بالای تعیین به روش کروماتوگرافی مایع کافی نیست [84].

بنابراین در سال 2009، استفاده از مایعات یونی در نسخه پویای میکرو استخراج فاز مایع (dLPME) برای استخراج کارآمد داروهای ضد التهاب غیر استروئیدی [85] و مشتقات فنوتیازین [86] از نمونه های ادرار پیشنهاد شده است. دستگاه کنترل جریان خودکار به طور خاص برای کنترل حجم یک قطره تنهای مایع با سرعت جریان آنالیت ها طراحی شده است. با توجه به این محلول، حجم قطره مایع یونی به 50 میکرو لیتر افزایش یافت که منجر به افزایش حساسیت تعیین نهایی ترکیبات اکسیژن دار می گردد. علاوه بر این، فشار بخار ناچیز و پایداری حرارتی بالا، جذب حرارتی آنالیت از قطره مایع یونی را به طور مستقیم در داخل انژکتور گاز کروماتوگرافی ممکن می سازد [87].

در این مورد، پس از استخراج، سرنگ با یک قطره مایع یونی به طور مستقیم در داخل انژکتور GC قرار گرفت؛ این قطره پس از نهایی شدن جذب گرمایی آنالیت ها، دوباره به سرنگ بازگشت. به منظور اجتناب از جدایی قطره از انتهای سوزن، بزرگ شدن قطر آن در ورودی انژکتور [88] یا قرار دادن یک بخش لوله شیشه ای در داخل انژکتور برای جلوگیری از انتقال مایع یونی به ستون کروماتوگرافی لازم است [89،90]. در سال 2006، یک اصلاح جدید در روش های SDME پیشنهاد شد؛ یک قطره از حلال نامحلول در آب با دانسیته کمتر از آب به طور مستقیم بر روی یک نمونه آبی قرار گرفت. پس از استخراج، حلال دوباره به میکرو سرنگ برگردانده شد و به انژکتور وسیله اندازه گیری وارد شد. این روش میکرو استخراج قطره شناور مستقیم (DSDME) نامیده می شود [91،92]؛ برای استخراج PAH ، BTEX و ضد افسردگی های سه حلقه ای در نمونه های آبی و پلی فنل ها در نمونه های غذایی مورد استفاده قرار گرفت [93]. میکرو استخراج فاز مایع بر پایه جامد سازی قطره آلی شناور/قطره آلی شناور جامد شده (SFOD/SFOME) یک نسخه اصلاح شده میکرو استخراج است.

در اینجا، به طور مشابه در DSDME، یک استخراج کننده که دانسیته کمتری از آب دارد و با آب امتزاج ناپذیر است و در دمای اتاق ذوب می شود، به عنوان یک محیط جذب استفاده می شود. قطره استخراج کننده بر روی سطح یک نمونه آبی قرار می گیرد و نمونه در طول استخراج در دمای ثابت هم زده می شود. پس از استخراج، ظرف حاوی نمونه و استخراج کننده تا زمان جامد شدن در محیط استخراج سرد می شود. سپس، فاز جذب با آنالیت های جذب شده به ظرف دیگری منتقل می شود و بلافاصله در آن ذوب می شود. سپس برای تعیین نهایی آنالیت ها، محیط استخراج مایع درون ابزار اندازه گیری توزیع می شود [99]. روش های SFOME/SFOD برای استخراج آنالیت های مختلف با فراریت و قطبیت متغیر مانند آفت کش ها [100،101]، استرها [102]، ترکیبات فنلی [103] و فلزات از نمونه های آبی [104-108] استفاده شده است.

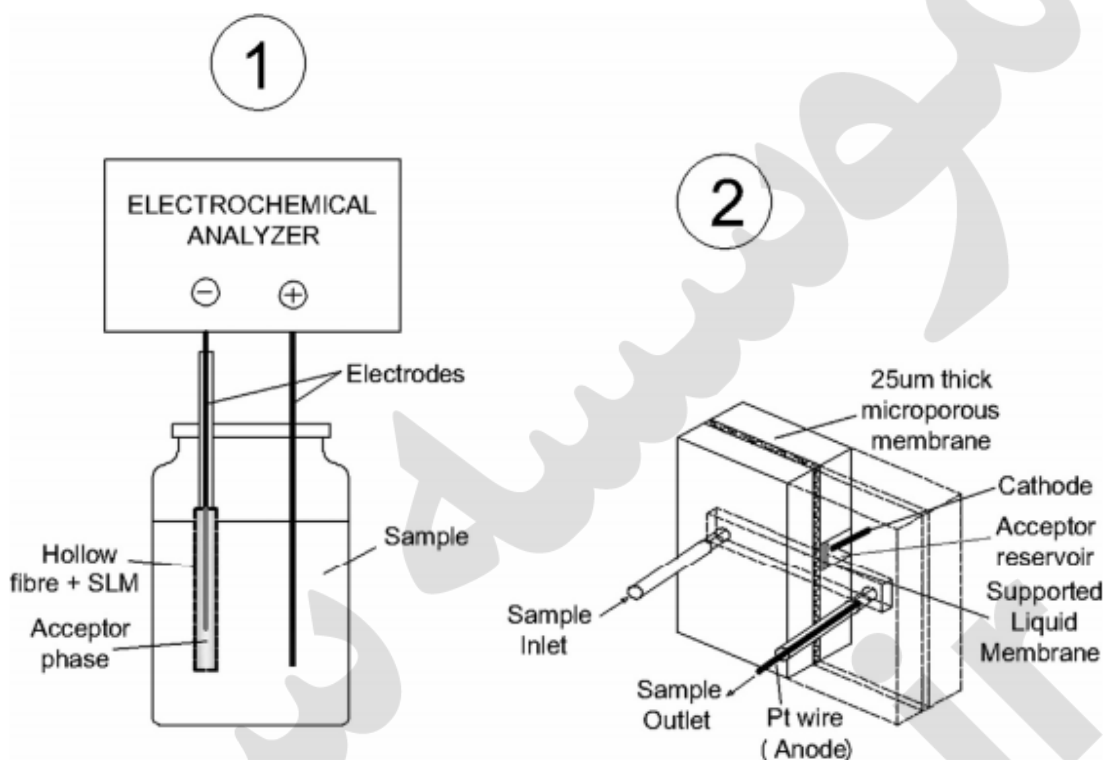
کواسروات ها به دلیل خواص فیزیکوشیمیایی منحصر به فرد بر ابر مولکولها سوار می شوند (به عنوان مثال سورفکتانت، میسل) که آنها را برای جایگزینی با حلال های آلی بسیار جذاب می سازد و اغلب در روشهای تجزیه ای برای استخراج انواع مختلف ترکیبات آلی قبل از جداسازی با LC استفاده می شود. کواسروات بر مبنای ویسکولار توسط مخلوط

کردن اسید دکانویک در تترا بوتیل هیدروکسید آمونیوم و آب مقطر نیز در روش SDME به عنوان حلال استفاده شد. این روش تحت عنوان میکرو استخراج قطره تنها با کواسروات شناخته می شود و ترکیب آن با روش SFOD به عنوان میکرو استخراج قطره تنها شناور جامد شده با کواسروات ویسکولار (SFVCDME) شناخته شده است [110]. در سال 2012، یک اصلاح دیگر SDME گزارش شد. در این مورد، استخراج آنالیت ها در داخل یک لوله شیشه ای کوچک (120 سانتی متر در 5 میلی متر) انجام می شود. غشاء به انتهای لوله متصل شد؛ نمونه همراه با یک قطره حلال و حباب هوا، از طریق غشاء به داخل لوله منتقل شد. استخراج این آنالیت ها پس از قرار دادن لوله در موقعیت عمودی، حلال و حباب هوا را برای حرکت دادن به سمت پایان لوله فوقانی واداشت. هنگامی که حلال به انتهای بالایی رسید کل سیستم به سمت بالا چرخانده شد تا حرکت قطره را از طریق لوله تکرار کند. این عملیات چند بار انجام شد. این روش که بعداً به آن اشاره خواهد شد برای استخراج سموم دفع آفات از نمونه های آبی استفاده شد [111].

3. محلول های جدید در زمینه HF-LPME

به کارگیری میکرو استخراج قطره تنها، خطر جداسازی قطره استخراج کننده را در طول فرایند استخراج در پی دارد. علاوه بر این، در مورد استخراج مستقیم از نمونه آبی، تعداد حلال های مناسب محدود است. یکی از راه های غلبه بر این مشکلات وارد نمودن استخراج کننده مایع به درون یک غشاء پلیمری متخلخل و نیمه تراوا می باشد. روش مورد استفاده در این محلول تحت عنوان میکرو استخراج فاز مایع بر مبنای فیبر توخالی (HF-LPME) شناخته شده است. این نیاز به مقدار کم محیط استخراج (چند میکرولیتر) دارد این محیط لوله پلی پروپیلن متخلخل است که به سوزن سرنگ متصل است؛ لوله در نمونه غوطه ور می شود. آنالیت ها همچنین با اتصال مناسب دستگاه HF-LPME در بالای سطح نمونه می توانند از سرباره نمونه تهیه شده استخراج شوند. روش HF-LPME می تواند در یک سیستم دو فازی استفاده شود، یعنی زمانی که حلال های آلی برای پر کردن هر دو سوراخ دیواره و لومن HF به کار گرفته می شود. در یک سیستم سه فازی، لومن فیبر توخالی با یک حلال متفاوت از آنچه که منافذ دیواره HF به آن آغشته است پر می شود. پس از استخراج، فاز استخراج با کشیدن پیستون داخل سرنگ می شود و سپس برای تعیین آنالیت

ها به دستگاه اندازه گیری تزریق می شود. همچنین پوشش دهی سطح داخلی فیبر توخالی را می توان برای افزایش انتخاب پذیری HF اصلاح کند. در آخرین کار گزارش شده، پلیمرهای مولکولی نشان دار شده بر روی سطح فیبر توخالی متخلخل سنتز و پوشش داده شدند. در سال 2007، یک نوع جدید از LPME پیشنهاد شد. مقدار کمی (حدود 200 میکرولیتر) از استخراج کننده درون غشای مخروطی شکل که با حلال آغشته شده قرار داده می شود. پس از استخراج، تعیین آنالیت ها با استفاده از کروماتوگرافی میکرو مایع انجام شد. انتخاب گسترده غشاء های قابل دسترس و حلال ها اجازه دستیابی به انتخاب پذیری بالا را می دهد؛ همچنین HF-LPME را قادر می سازد تا آنالیت ها را از نمونه های آلوده یا نمونه هایی که ترکیب پیچیده ماتریکس دارند استخراج کند. علاوه بر این، تلاش برای استفاده از یک مایع یونی در HF-LPME انجام شد و در روش استخراج سه فازی این روش به عنوان میکرو استخراج غشایی مایع-مایع-مایع (HFM-LLLME) شناخته شده است که برای استخراج هیدروکربنهای آروماتیک و آلیفاتیک استفاده می شود. اطلاعات در مورد نوع دیگر متوالی HF-LPME در دسترس است. در این حالت منافذ غشاء با یک حلال پر شده بود که در آن نانولوله های کربنی چند دیواره (MWCNT) پراکنده شده است. این روش تحت عنوان میکرو استخراج فاز جامد-مایع براساس فیبر توخالی (HF-SLPME) نامگذاری شد. این روش در مورد استخراج آنالیت های آلی از نمونه های آبی با انتخاب پذیری بالا و راندمان خوب استخراج شناخته می شود. در این سیستم، آنالیت ها از یک نمونه آبی از طریق غشاء پخش می شوند و به طور همزمان توسط هر دو فاز جذبی یعنی نانو لوله های کربنی و یک حلال آلی حفظ می شوند. سپس، آنالیت ها در یک فاز پذیرنده آبی داخل لومن HF استخراج می شوند.



شکل 3. نمودارهای شماتیک دستگاه هایی که برای استخراج آنالیت ها توسط EME (1) و (2) EME)) بر روی تراشه استفاده می شود.

فرآیند استخراج همچنین می تواند در یک سیستم دو فازی انجام شود که در آن سوسپانسیون نانولوله های کربنی لومن HF و منافذ دیواره را پر می کند. در محلول پیشنهادی، یک فیبر توخالی که در هر دو طرف توسط دریچه های مغناطیسی محصور شده است به عنوان سیستم شبه همزننده استفاده شد. در نوع دیگر استخراج پویا از MWCNTs محصور شده در فیبر توخالی مخروطی استفاده شد که تحت عنوان استخراج فاز جامد نوک غشاء (SMPTE) شناخته می شود. در این روش غشاء به یک نوک پیپت متصل می شود، استخراج با برگشت دستی نمونه آبی از طریق نوک غشاء حاوی MWCNT ها انجام شد. پس از استخراج، آنالیت های جذب شده در استونیتریل تحت فراصوت حذف شد. بر اساس اصول HF-LPME، یک روش به نام میکرو استخراج با میله ی حلال (SBME) در سال 2004 توسعه داده شد. در SBME یک استخراج کننده درون حفره های لوله پلی پروپیلن (غشاء) که در هر دو طرف بسته است بی حرکت می شود و با یک فاز پذیرنده (سیستم مایع-مایع) پر می گردد. در نسخه دیگر، استخراج کننده همچنین لومن لوله (سیستم مایع-مایع) را پر می کند. چنین سیستم جذبی که دارای حرکت آزادانه در محلول است

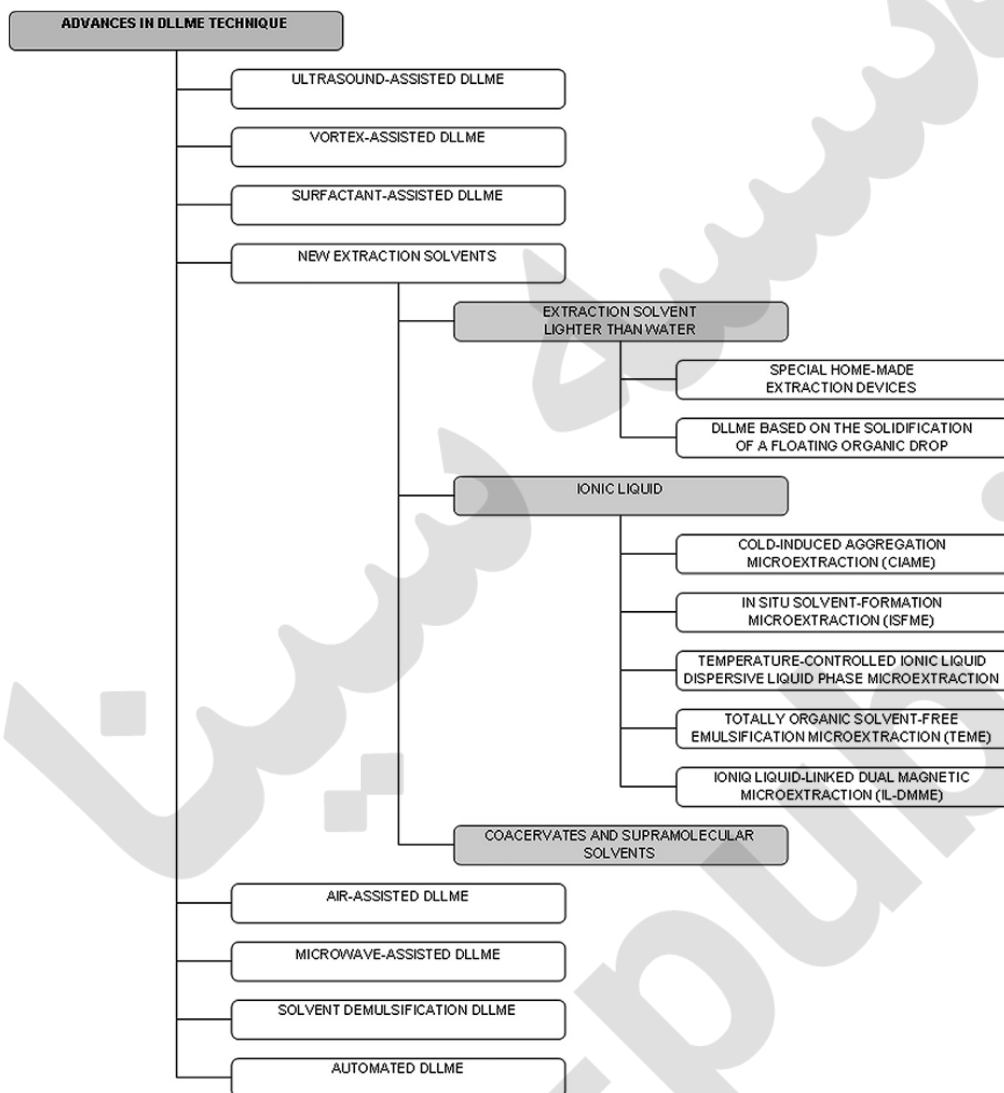
با یک همزن مغناطیسی هم زده می شود یا دو غشاء بسته که به همزن مغناطیسی متصل است توسط میکرو استخراج با میله های همزن حلال (DSSBME) به جلو رانده می شود. پس از استخراج، فاز پذیرنده سیستم غشایی با یک میکروسرنگ حذف می شود و سپس به GC یا HPLC تزریق می شود. تلاش برای استفاده از مایعات یونی در روش SBME انجام شد؛ در یک سیستم سه فازی، مایع یونی داخل منافذ غشاء پلی پروپیلن بی تحرک می شود در حالی که لومن غشایی با یک فاز پذیرنده پر شده است. برای استخراج ترکیبات فنلی چنین سیستم جذبی استفاده شد. نسخه پویای خودکار روش HF-LPME با موفقیت محقق شد در این سیستم نمونه بردار خودکار تجاری استفاده شد. علاوه بر این، در نسخه پویای HF-LPME، می توان به طور همزمان آنالیت ها را از چند نمونه استخراج کرد. بر اساس اصول پویای HFLPME، یک طرح جدید به نام میکرو استخراج پویای سرباره فاز مایع پشتیبانی شده با فیبر توخالی به کمک سرد کردن (SC-DHF-HS-LPME)، توسعه یافته است. در این روش، استخراج کننده سرد شده (در دمای پایین به -1°C) از طریق یک غشاء پلیمری متخلخل پمپ می شود که از دست دادن حلال (به علت فشار بخار کاهش یافته) را کاهش می دهد، زمان استخراج را افزایش می دهد و در نتیجه، کارایی استخراج را بهبود می بخشد. یک نسخه اصلاح شده HF-LPME، که در آن استخراج به کمک الکتروشیمیایی انجام می شود، توسعه یافت. این روش تحت دو نام جداسازی الکترو غشایی (EMI) و استخراج الکترو غشایی (EME) شناخته می شود و ورژن نانو آن با کاهش میزان فاز پذیرنده از میکرولیتر تا چند نانولیتتر شناخته شده است. در این روش، یک الکتروود در داخل غشاء دستگاه کلاسیک HF-LPME قرار می گیرد (شکل 3). استخراج در یک سیستم سه فازی پیش می رود. آنالیت ها از نمونه آبی از طریق غشاء مایع بی تحرک شده در در داخل منافذ یک لوله پلی پروپیلن (الکتروود) مهاجرت می کند و وارد فاز پذیرنده آبی لوله شده که در آن الکتروود متقابل وجود دارد. پس از استخراج، فاز پذیرنده با استفاده از یک میکرو سرنگ کشیده می شود تا توسط الکتروفورز مویرگی بیشتر آنالیز شود. در مورد استخراج از طریق الکتروشیمیایی، انتقال آنالیت ها بوسیله اختلاف پتانسیل بین مرحله پذیرنده و فاز اهدا کننده انجام می شود. بنابراین با انتخاب درست غشاء مایع، پتانسیل استفاده شده و فازهای دهنده و گیرنده امکان کنترل انتخاب پذیری روش و راندمان استخراج وجود دارد. استخراج الکترو غشایی سریع است (زمان استخراج 16-17 برابر کوتاهتر از HF-LPME

کلاسیک)، در نمونه با ترکیب ماتریکس پیچیده و همچنین نمونه های زیست محیطی و محیطی بسیار کارآمد و انتخاب پذیر است. در حال حاضر، EME به طور گسترده ای برای جداسازی داروها و مواد مخدر، کلروفنل ها و پیتید ها بیشتر از نمونه های بیولوژیکی استفاده می شود. در سال 2010، اطلاعات در مورد ورژن کوچک شده EME تا سطح میکرو تراشه ظاهر شد. در این مورد خاص، استخراج در یک میکرو کانال (50 میکرومتر عمق و 2 میلیمتر عرض) برش داده شده و متصل شده به دو پلیت (پلیمر متیل متاکریلات) انجام می شود که با یک غشاء متخلخل پلی پروپیلن با 25 میکرو متر ضخیم آغشته شده به فاز پذیرنده به صورت یک ساندویچ قرار میگیرند. یک سیم پلاتین که به عنوان آند به کار می رود، در انتهای میکرو کانال که نمونه در آن پمپ شده، متصل است. کاتد در دهانه صفحه دیگر که حاوی مقدار کمی (چند میکرولیتر) فاز پذیرنده است قرار گرفت. پس از استخراج و قطع ولتاژ اعمال شده، فاز پذیرنده، یعنی 2-نیتروفنیل اکتیل اتر یا دودسیل استات با یک میکروپیت برگشت داده شد و به وسیله ی الکتروفورز مویرگی با تشخیص UV یا با اتصال به اسپکترومتری جرمی یونیزاسیون الکترو اسپری مورد بررسی قرار گرفت. جدیدترین اختراع سیستم توصیف می شود مشابه آنچه که قبلا ارائه شده است. با این حال به جای اختلاف پتانسیل، اختلاف بین pH فاز پذیرنده و نمونه برای تحریک به استخراج آنالیت ها مورد استفاده قرار گرفت. روش میکرو مقیاس EME برای استخراج داروها به عنوان یک روش سریع، انتخابی و کارآمد مورد استفاده قرار گرفت.

4. محلولهای جدید در زمینه DLLME

در سال 2006، استفاده از روش جدید میکرو استخراج فاز مایع گزارش شده است. که شامل استخراج آنالیت ها از نمونه های آبی پخش شده در حجم کوچکی از حلال های آلی در نمونه است. در نسخه اصلی میکرو استخراج مایع-مایع پخشی (DLLME) پخش نمودن قطره های استخراج کننده با استفاده از فاز سوم مایع که با هر دو، نمونه و استخراج کننده مخلوط شده و به عنوان پخش کننده عمل می کرد به دست آمد. پس از استخراج، نمونه ها تکان داده می شوند و به منظور جدا کردن فاز استخراج، سانتریفیوژ می شوند. فاز استخراج به دست آمده برای مناسب نمودن ابزار اندازه گیری توزیع می شود. از آنجا که DLLME به عنوان یک روش آماده سازی نمونه مورد استفاده قرار می

گیرد، تعدادی از مطالعات انجام شده برای افزایش کارایی استخراج آنالیت با استفاده از این روش انجام شده است. طرح و محلولهای جدید به دست آمده به شکل یک نمودار شماتیک در شکل 4 ارائه شده است.



شکل 4. طرح های نو و روشهای نوآورانه در زمینه DLLME

در مورد DLLME، حلال های آلی متراکم تر از آب بیشتر به عنوان استخراج کننده ها استفاده می شوند، زیرا آنها جداسازی فاز ساده را با استفاده از سانتریفوژ کردن نمونه انجام می دهند. با این حال، تعداد این حلال ها محدود است. علاوه بر این، ضرورت حذف حلال های سمی مانند هیدروکربن های کلر، به هدف یافتن حلال های جایگزین در روش DLLME است. اطلاعات در مورد استفاده از حلالهایی با دانسیته کمتر از استخراج کننده در DLLME را می توان

در مطالعات اخیر منتشر شده یافت. استفاده از چنین حلالهایی امکان استخراج بدون استفاده از یک ماده پخش کننده را فراهم می کند، همچنین مراحل سانتریفیوژ نمونه را حذف می کند. ظرفهای مناسب ویژه برای انجام استخراج با استخراج کننده های با دانسیته کمتر از آب طراحی شده اند، یعنی یک ظرف با گردنه باریک که در آن یک فاز استخراج جمع آوری می شود، ظرف مخصوص استخراج برای روش USAEME، یک فلاسک طراحی شده مخصوص برای استخراج به کمک همزن مغناطیسی است. در نسخه خودکار سرنگ، نوار همزن در سرنگ DLLME قرار داده شد و یک لوله شیشه ای (120 سانتی متر در 5 میلی متر) در انتهای پایینتر آن با یک غشاء از طریق استخراج کننده پوشانده شد و عامل پخش کننده تزریق شد. تعداد قابل توجهی از کاربردهای تجزیه ای مایع یونی در روش DLLME در چهار حالت؛ متداول، مناسب، با کمک درجه حرارت و میکروویو / اولتراسوند / جریان گردابی می باشند. در سال 2007، یک روش جدید پیشنهاد شد که ترکیبی از مزایای نمایش داده شده توسط DLLME و SFOD را ارائه می دهد؛ به عنوان میکرواستخراج مایع-مایع پخشی برمبنای جامد سازی قطره آلی شناور (DLLME-SFO) شناخته می شود. حلالها با دانسیته کمتر از آب و نقطه ذوب نزدیک دمای اتاق، به عنوان استخراج کننده به کار گرفته می شوند. در این روش، استخراج بر اساس طرح DLLME کلاسیک انجام می شود، به عنوان مثال یک حلال (معمولا 1-آندکانول یا 1-دودکانول) همراه با یک ماده پخش کننده به نمونه آنالیز شده تزریق می شود. نمونه سانتریفیوژ می شود و در یخ حمام قرار داده می شود تا عامل استخراج کننده که در سطح نمونه جمع آوری شده را جامد کند. ماده استخراج شده جامد با یک قاشق کوچک برداشته می شود و سپس در حالی که ذوب می شود به یک ظرف دیگر منتقل می شود. ماده استخراج شده و ذوب شده توسط کروماتوگرافی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. روش DLLME-SFO برای استخراج آنالیت‌های با فراریت و قطبیت متغیر استفاده می شود، به عنوان مثال PAH، PCBs، آفت کش ها و فلزات از نمونه های آبی. استفاده از فاز سوم، فاز پخش شده (معمولا 0.5 تا 2 میلی لیتر متانول، استون یا استونیتریل) ممکن است باعث کاهش میزان نسبت توزیع شود، در حال حاضر روند افزایش آن کمک به فرآیند پخش نمودن / امولسیون سازی تحت تیمار فراصوت (امولسیون سازی- میکرو استخراج (USEME)) به کمک فراصوت و میکرو استخراج مایع-مایع پخشی (US - DLLME)) کمک می کند. تابش دهی فراصوت باعث شکل گیری

محلول ابری صاف شده و سرعت انتقال جرم بین فازهای نمونه و استخراج را افزایش می دهد و زمان تعادل را کاهش می دهد. در روش میکرو استخراج امولسیون سازی بر پایه مایع یونی به کمک فراصوت، مایعات یونی به عنوان حلال استخراج مورد استفاده قرار می گیرند (IL-USAEME). همچنین نوع دیگری از این روشها شناخته شده که در مراجع تحت عنوان میکرو استخراج امولسیون سازی با جامد سازی قطره آلی شناور با کمک فراصوت (-USAEME SFO) شناخته شده است که جامد سازی قطره امولسیون سانتریفیوژ شده در یک حمام یخ انجام می شود. در این مفهوم از مشکل نیاز به استفاده از حلال های استخراج با دانسیته بالا و سمی را که معمولا در روش USAEME استفاده می شود دوری می شود و با حلال های سبک تر از آب با نقاط ذوب نزدیک دمای اتاق جایگزین شود. یکی دیگر از روش ها امولسیون سازی به کمک اختلاط فیزیکی با جریان گردابی است (میکرو استخراج مایع-مایع به کمک جریان گردابی (VALLME)). استفاده از جریان گردابی، از تابش دهی فراصوت مقرون به صرفه تر است و ناپایداری پراکندگی تشکیل شده از لحاظ ترمودینامیکی باعث می شود جداسازی فاز آسان تر شود. همچنین تلاش شده است که از مایعات یونی به عنوان حلال های استخراجی در VALLME استفاده شود. استخراج به کمک فراصوت و جریان گردابی باعث حذف عامل پخش کننده، اثر انعقاد و اثر گرمای ناشی از هم زدن می شود و همچنین به جداسازی فاز بعد از سانتریفیوژ کمک می کند. علاوه بر این، قطرات بسیار کوچک استخراج کننده در ناحیه مشترک بین دو مایع امتزاج ناپذیر به طور قابل ملاحظه ایجاد می شود و انتقال جرم بین فازها را بهبود می بخشد که به نوبه خود منجر به بهبود استخراج آنالیت از نمونه های آبی می شود. برای جلوگیری از استفاده از یک حلال پخش کننده سمی، جایگزینی آن با یک محلول سورفکتانت پیشنهاد می شود. دو روش جدید استخراج تحت عنوان میکرو استخراج مایع-مایع پخشی به کمک سورفکتانت (SA-DLLME) و میکرو استخراج به کمک سورفکتانت بر مبنای تشکیل جفت یون (-IP SAME) شناخته می شوند. میکرو استخراج امولسیون سازی بهبود یافته به کمک سورفکتانت (UASEME) و میکرو استخراج مایع-مایع امولسیون سازی بهبود یافته با سورفکتانت به کمک جریان گردابی (VSLLEME) و همچنین در ورژن با دانسیته کم حلال) از نسخه های مرتبط با با فراصوت و جریان گردابی می باشند. هر دو روش نیز با ترکیب مزایای استفاده از میکرو استخراج امولسیون سازی بهبود یافته با سورفکتانت و روش های جامد سازی قطره

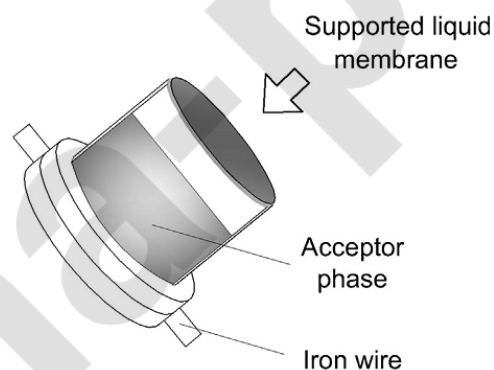
آلی شناور: UASEME-SFO و VSLLEME-SFO اصلاح می شوند. در این روش، حلال هایی با دانسیته کم و نقاط ذوب نزدیک به دمای اتاق به عنوان حلال استخراج استفاده می شوند که پس از سانتریفیوژ شدن در حمام یخ جامد می شوند. در سال 2012، یک نسخه جدید از روش DLLME پیشنهاد شد، که به عنوان میکرو استخراج مایع-مایع به کمک حباب هوا (AALLME) شناخته می شود. در این مفهوم، حجم کمتر از یک حلال استخراج استفاده می شود و نیازی به استفاده از یک حلال پخش کننده نیست. قطرات آلی با مکیدن و تزریق محلول مخلوط نمونه و حلال با یک سرنگ استخراج و برای چندین بار در لوله مخروطی سانتریفیوژ می شود. پس از استخراج، نمونه ها به منظور جدا کردن فاز استخراج سانتریفیوژ شده و سپس توسط GC-FID تعیین می شوند. مشتقات و استخراج همزمان با روش AALLME نیز پیشنهاد شد. گزارش شده است که در مورد DLLME می توان مراحل زیر را در روش تجزیه ای حذف کرد: سانتریفیوژ نمونه، مخلوط کردن، امولسیون کردن در یک حمام فراصوت، فاز استخراج را توسط جامدسازی حذف می کند و سپس مرحله ی اضافی که demulgation نامیده می شود. Demulgation پس از استخراج با اضافه کردن بخش اضافی از یک حل کننده پخش کننده که نقش یک عامل demulgation را دارد انجام می شود. امولسیون سریع به دو مرحله تقسیم می شود. روش های استخراج بر اساس Demulgation می توان در مراجع تحت نام میکرو استخراج مایع-مایع پخشی منتهی به حلال (ST-DLLME) و میکرواستخراج مایع-مایع پخشی امولسیون شکن توسط حلال (SD-DLLME) نام برد که توسط پمپ های Pasteur انجام می شود.

در دو روش فوق الذکر، حلالها با چگالی کمتر از آب به عنوان یک فاز استخراج استفاده می شوند که اجازه می دهد تا استخراج کننده را از سطح نمونه با یک سرنگ خارج کند. روش های demulgation شرح داده شده برای استخراج PAHs، کربامات و آفت کش های آلی کلردار از نمونه های آبی استفاده شده اند. نسخه کاملاً خودکار DLLME، به نام میکرواستخراج مایع-مایع پخشی با تزریق متوالی (SI-DLLME) نیز در دسترس است. در اینجا نمونه های فاز استخراج در طیف سنج جذب اتمی و اتم سازه های طیف سنج های جذبی اتمی الکتروترمال به طور خطی جذب می شوند. در SI-DLLME، حلال پخش کننده، حلال استخراج و عامل کلات کننده با جریان نمونه آبی مخلوط می

شوند. سپس مرحله استخراج که حاوی یک آنالیت پیچیده است در یک میکروستون پر شده نگهداشته می شود (جداسازی بر اساس بازداری نسبی) و سپس با ایزوبوتیل متیل کتون به سوی اتم ساز اسپکترومتر جذب اتمی شسته می شود. در سال 2012، یک نسخه اتوماتیک از روش DLLME توسعه یافت که در آن تمام واکنش دهنده ها در پیچ کوچک نگهدارنده یک سیستم SIA در یک ویال مخروط شکل مخلوط می شوند. پس از استخراج و جداسازی فاز، استخراج کننده به یک سلول Z کل با حجم میکرو کشیده می شود تا بتوان آن را با استفاده از اسپکتروفتومتری تجزیه و تحلیل کرد. نوع خودکار DLLME می تواند برای استخراج یون های فلزی تنها با تعیین نهایی توسط اسپکتروفتومتری استفاده شود که محدودیت قابل توجهی است. همچنین استفاده از کواسروات ها و سیستم های فوق مولکولی برای استخراج آنالیت توسط روش DLLME نیز گزارش شده است، این روش به عنوان میکرواستخراج مایع-مایع پخشی بر پایه ابرمولکولها (SM-DLLME) شناخته شده است. در مورد SM-DLLME، کواسروات ها شامل میسل های معکوس از اسید دکانویک پراکنده شده در محلول آبی تتراهیدروفوران است، این محلول به نمونه اضافه شده است. پس از استخراج، آنالیت غنی شده با کواسروات ها از طریق سانتریفیوژ نمونه جدا می شوند. برای تشخیص نهایی آنالیت ها از طیف سنج نوری تشخیص آرایه خطی فیبر نوری یا طیف سنجی جذب اتمی شعله ای استفاده شده است.

در سیستم توصیف شده، تتراهیدروفوران نقش دوگانه ایفا می کند؛ به عنوان پخش کننده فاز استخراج و تحریک میسل های اسید دکانویک به خودتجمعی. در مقایسه با نسخه کلاسیک روش DLLME، SM-DLLME با زمان استخراج کوتاه (کمتر از 1.5 دقیقه) مشخص می شود می تواند برای استخراج آنالیت های هیدروفیل (یعنی ترکیبات قطبی با طیف وسیعی از قطبیت) استفاده شود و نیاز به استفاده از حلال های سمی و مخلوط کردن با نمونه نیست. در نوعی دیگر روش DLLME از حلالهای ابر مولکول و مایع یونی استفاده می شود و تحت عنوان میکرو استخراج آمیخته حلال ابرمولکول بر پایه جریان گردابی (SS-BVMME) شناخته می شود. در این ترکیب، حلال ابرمولکولی با پخش مایع یونی در بوتانول تشکیل می شود. در طی استخراج آنالیت ها، مخلوط با جریان گردابی هم زده شد، سپس حلال ابرمولکولی از طریق سانتریفیوژ نمونه از مخلوط استونیتریل جدا و با استفاده از روش HPLC آنالیز شد.

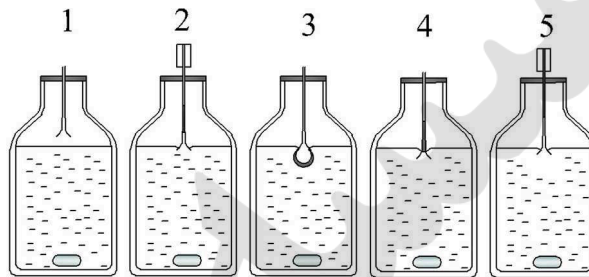
برای محلول بسیار مشابه، میکرو استخراج برپایه حلالهای ابرمولکولی (SUSME) مصرف کمتر حلالهای آلی و فاکتورهای بسیار بالای پیش تغلیظ را پیشنهاد می کند. در این روش، حلال ابرمولکولی در نمونه به صورت توسط همزن مغناطیسی هم زده می شود تا حلال ابر مولکولی در سوسپانسیون آبی پخش شود، در نتیجه استخراج آنالیت های هدف تسریع می شود. سپس مجدداً سانتریفیوژ شده و پس از جداسازی فاز استخراج با استفاده از سیستم کروماتوگرافی مایع تجزیه و تحلیل می شود. تولید حلال های ابرمولکولی با حل کردن اسید اکتانوئیک یا اسید دکانوئیک در THF در یک مخروط سانتریفیوژ که به صورت خاص طراحی شده انجام شد و سپس برای تشکیل حلال ابرمولکولی در محلول توده تکان داده شد. در مورد DLLME تلاش برای استفاده از مایعات یونی به عنوان استخراج کننده انجام شد، زیرا ممکن است با انتخاب یک سیستم بهینه کاتیون-آنیون، خواص آنها (ویسکوزیته، کشش سطحی و خواص هیدروفیلی / هیدروفوبی) تغییر یابد. ضمناً در مورد DLLME، مایعات یونی برای استخراج ترکیبات آروماتیک، حشره کشهای هتروسیکلی و PAHs از نمونه های آبی، داروهای ضد التهاب غیراستروئیدی از ادرار، آفت کش ها از نمونه های مواد غذایی مورد استفاده قرار گرفت. همچنین مایعات یونی در DLLME می توانند برای استخراج کادمیم و کروم از محیط های آبی استفاده شوند که با طیف سنجی جذب اتمی الکتروترمال دنبال می شود. برای این آنالیت ها، استفاده از یک عامل کمپلکس کننده و یک سورفکتانت به منظور حذف اثرات چسبندگی بین مایع یونی و دیواره ظرف ضروری است.



شکل 5 نمودار شماتیک یک دستگاه برای استخراج آنالیت توسط SM-LLME.

در روش دیگر DLLME با کمک فراصوت، از مایعات یونی به عنوان استخراج کننده استفاده می شود. این روش را می توان در مراجع تحت عنوان میکرواستخراج مایع-مایع پخشی به کمک فراصوت بر پایه مایع یونی (IL-USA-DLLME) یا تحت عنوان میکرواستخراج فاز مایع-مایع پخشی (UA-IL-DLPME/UA-IL-DLLME) به کمک فراصوت پیدا کرد که برای استخراج به عنوان مثال فلزات، آفت کش ها، آمین های آروماتیک از نمونه های آب استفاده می شود. همچنین با استفاده از مایع یونی تحت مایکروویو روشهای دیگر DLLME و (MADLLME) برای پیش تغلیظ علف کش های تریازین از نمونه های آب توسعه داده شد. با توجه به مبانی تئوری میکرو استخراج پخشی، سه اصلاح متوالی در این روش تغییر در حالت پخش استخراج کننده را با زحمت انجام داد که در روش متفاوت در حالت پراکندگی استخراج، شرح داده شد. مایعات یونی نیز به عنوان یک فاز استخراج در همه آنها مورد استفاده قرار می گیرند. در روش شناخته شده تحت عنوان میکرو استخراج تجمعی با القاء سرما (CIAME)، مایع یونی در نمونه ی گرم شده حل می شود و سپس برای رسیدن به محلول ابری ظرف در یک حمام یخ سرد می شود. سپس، مخزن سانتریفیوژ شده و آنالیت غنی از استخراج کننده در پایین در ته ویال رسوب می کند. در یکی دیگر از روش های شناخته شده تحت عنوان میکرو استخراج تشکیل مناسب حلال (ISFME)، استخراج گونه های هیدروفوبی در هنگام تشکیل مناسب قطرات خوب از مایع یونی هیدروفوب بوسیله افزودن مایع یونی هیدروفیلی و عامل تشکیل جفت یون به نمونه انجام می شود. استخراج کننده با سانتریفیوژ کردن نمونه جدا شده و سپس در یک ابزار اندازه گیری توزیع می شود. اثر پراکندگی را می توان با کنترل کردن دما نیز بررسی نمود. این پدیده در این روش تحت عنوان میکرو استخراج فاز مایع پخشی با مایع یونی با کنترل دمایی (TILDLME) مورد استفاده قرار گرفته است. در TILDLME، پراکنده نمودن حلال لازم نیست. یک قطره از مایع یونی به دلیل گرم کردن نمونه به طور کامل در نمونه حل می شود. سپس، قطره از طریق خنک کردن نمونه از آنالیت غنی می شود که باعث ایجاد قطرات قابل مشاهده استخراج می شود. روش TILDLME برای استخراج آفت کش های پایروتیروئیدی، ارگانوکلرها و آفت کش های فسفات از نمونه های آبی استفاده شده است. در روش مشابه شناخته شده تحت عنوان روش کلی میکرو استخراج امولسیون سازی بدون حلال (TEME) استفاده شده است. نمونه و مایع یونی برای تشکیل محلول ابری در لوله

مخروطی تحت فراصوت قرار گرفتند سپس در یک حمام آب تحت کنترل دمایی گرم شده و برای استخراج کامل آنالیت ها از قطرات تشکیل شده به طور همزمان تحت فراصوت خنک شدند. در نهایت مخلوط سانتریفوژ شد و فاز استخراج IL با استفاده از HPLC آنالیز شد.



شکل 6 نمودار شماتیک یک دستگاه برای استخراج آنالیت توسط BSED-LPME.

(1) قرار دادن یک دستگاه زنگی شکل در مخزن، (2) قرار دادن بخش کیفی شکل دستگاه در داخل نمونه و پر کردن با حلال، (3) تشکیل یک لایه پایدار حلال، (4) فشار دادن فاز استخراج به سمت بخش بالایی دستگاه با غوطه وری آن در نمونه و (5) برگشت فاز استخراج توسط میکروسرنج. در سال 2012، یک ترکیب جدید از روش های DLLME و استخراج فاز جامد میکرو پخشی ($D-\mu\text{-SPE}$) پیشنهاد شده است که تحت عنوان میکرو استخراج مغناطیسی دوگانه مرتبط با مایع یونی (IL-DMME) شناخته شده است. در این روش، مایع یونی به عنوان محیط استخراج استفاده می شود که برای سرعت بخشیدن به تشکیل قطرات خوب به وسیله جریان گردابی با نمونه تکان داده می شود پس از استخراج، نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به لوله افزوده می شوند و دوباره با همان شدت گردابی تکان داده می شود. فاز IL با آنالیت ها با موفقیت بر روی نانوذرات استخراج شد سپس آهن ربا پیرامون ویال نگه داشته شد تا نانو ذرات را در پایین ویال جمع آوری کند. فاز آبی برداشته شد و فاز IL با آنالیت ها به محلول حلال واجذب شد و نانوذرات از محلول با یک آهنربا جدا شدند. این روش فاکتور پیش تغلیظ بالا و حد تشخیص پایین را نشان داد و نیاز به استفاده از حلال سمی پراکنده را که در DLLME معمولی استفاده می شود از بین می برد.

5. محلولهای جدید در زمینه روش های میکرو استخراج فاز مایع

در سال های اخیر، تلاش های اضافی از طریق توسعه دستگاه های ساده و اصلی برای بهبود روش های استخراج مایع-مایع انجام شده است که برای تولید با هزینه کم تولید مناسب است؛ و با اجتناب از نقایص روش های ذکر شده،

فرآیندهای جداسازی کلاسیک را بهبود می بخشد. روش های غشایی در نسخه کلاسیک استخراج مایع-مایع کاربرد گسترده ی رو به رشدی دارند.

جدول 1: مزایا، معایب و روندهای روش های میکرو استخراج فاز مایع.

روش SDME

مزایا:

- گران، سریع، ساده و تقریباً بدون حلال
- تجهیزات خاصی نیاز ندارد
- همراه با بسیاری از روش ها برای تعیین آنالیت ها انجام می شود
- به آسانی راه اندازی می شود.
- همه کاره (از حلال های متعدد استفاده می شود)
- امکان مشتق گیری یا تشکیل کمپلکس در محل
- تنوع حالت های استخراج
- عامل غنی سازی بسیار بالا به دست می آید

معایب

- عدم پایداری قطره
- محدودیت های انتخاب حلال استخراج
- سهولت عدم استقرار میکرو قطره
- حجم محدود شده قطره
- سرعت محدود شده هم زدن محلول نمونه
- دقت متوسط

- سطح محدود قطره (سینتیک آهسته)

- تجهیزات ویژه مورد نیاز (SFOME)

توسعه روش SDME

- به کارگیری مایعات یونی و کوسراوات ها به عنوان یک فاز پذیرنده

روشهای تغییر SDME: LPME - پویا، نانو استخراج فاز مایع پویا (DLPNE)، قطره-غشاء-قطره LPME، میکرو

استخراج قطره معلق مستقیم (DSDME)، جامد سازی قطره آلی شناور (SFOD/SFOME)، میکرو استخراج با

قطره تنهای کوسراوات (SDCME) و میکرو استخراج جامد سازی قطره کوسراوات حفره ای (SFVCDME)

HF-LPME^b

مزایا

- ارزان، ساده، تمیز

- پشتیبانی شده با حلال روی منافذ غشاء

- امکان خودکار سازی و کوچک سازی

- ترکیب شده با روش های تعیین بسیاری از آنالیت ها

- انعطاف پذیری و انتخاب پذیری بالا

- حالت های سرباره و غوطه وری

- امکان مشتق سازی در محل

معایب

- اثرات حافظه هنگام استفاده مجدد غشاء

- پیش تهویه غشاء

- دقت متوسط در حالت دستی انجام می شود

- بیشتر مطالعات در حالت ایستا انجام می شود

- زمان و دمای بالاتر نمونه گیری نسبت به SDME (سرعت پایین تر تبخیر)

توسعه روش HF-LPME

تغییرات روش HF-LPME: میکرو استخراج غشایی مایع-مایع-مایع بر مبنای فیبر توخالی، میکرو استخراج فاز جامد-مایع بر مبنای فیبر توخالی (HF-SLPME)، استخراج فاز-جامد در نوک غشا (SPMTE)، میکرو استخراج میله حلال (SBME) میکرو استخراج دوگانه میله های همزن حلال (DSSBME)، LPME سرباره با فیبر توخالی پویا به کمک حلال خنک کننده (SC-DHFHS-LPME)، HF-LPME-پویا، جداسازی الکترو غشایی (EMI)، استخراج الکترو غشایی (EME) و EME در تراشه.

DLLMEc

مزایا

ارزان، ساده و سریع

کارکرد آسان

امکان خودکار سازی

منطقه تماس بسیار زیاد بین فاز پذیرنده و نمونه

همراه با روش های زیاد برای تعیین آنالیت ها

سینتیک سریع استخراج

به دست آوردن فاکتور بالای غنی سازی

معایب

سه حلال مورد نیاز است

محدودیت در انتخاب حلال استخراج

سانتریفیوژ/انجماد / حلال کمکی / امولسیون شکن باید استفاده شود

توسعه روش DLLME

تغییرات روش DLLME: میکرو استخراج -امولسیون سازی به کمک فراصوت (USEME) با کمک اولتراسوند، میکرو استخراج مایع-مایع پخشی به کمک فراصوت (US-DLLME)، میکرو استخراج مایع-مایع به کمک جریان گردابی (VALLME)، DLLME درون سرنگ، DLLME به کمک سورفکتانت، میکرو استخراج به کمک سورفکتانت بر مبنای تشکیل زوج یون (IP-SAME)، میکرو استخراج امولسیون سازی بهبود یافته به کمک سورفکتانت (UASEME)، میکرو استخراج امولسیون سازی مایع-مایع بهبود یافته به کمک سورفکتانت و جریان گردابی (VSLLME)، DLLME-خاتمه یافته با حلال، DLLME-امولسیون سازی پخشی با حلال، DLLME-تزریق متوالی، میکرو استخراج مایع-مایع پخشی بر اساس ابرمولکول (SM-DLLME)، میکرو استخراج مایع-مایع به کمک حبابهای هوا (AALLME)، نوع DLLME با SFO، میکرو استخراج تجمعی با القای سرما (CIAME)، میکرو استخراج تشکیل حلال در محل (ISFME)، میکرو استخراج فاز مایع پخشی در مایع یونی با دمای کنترل شده (TILDLME)، روند میکرو استخراج امولسیون سازی بدون حلال آلی (TEME)، میکرو استخراج دو گانه مغناطیسی مرتبط با مایع یونی (IL-DMME)، میکرو استخراج مایع -مایع پخشی بر مبنای ابرمولکول (SM-DLLME)، میکرو استخراج مخلوط با جریان گردابی بر پایه حلال ابرمولکولی (SS-BVMME)، میکرو استخراج بر مبنای حلال ابر مولکول (SUSME) و DLLME به کمک مایکروویو (MADLLME)

استفاده از مایعات یونی، کواسراوات ها، سیستم های ابر مولکولی و حلال ها با دانسیته پایین تر از آب به عنوان حلال های استخراج

^aSDME - میکرو استخراج با قطره تنها

^bHF-LPME میکرو استخراج فاز مایع براساس فیبر توخالی

^cDLLME میکرو استخراج مایع-مایع پخشی

این به دلیل این واقعیت است که آنها مقدار حلال مورد استفاده را کاهش می دهند و روند تولید امولسیون را در طول استخراج از بین می برد. غشاهای پلیمری که در این روش ها کار می کنند معمولاً از استات سلولز، پلی آمیدها و پلی اتیلن ساخته می شوند؛ آنها با ساختار متنوع، با تخلخل بالا، هزینه تولید کم و تکنولوژی ساده تولید مشخص می شوند. با ترکیب مزایای روش های غشایی و میکرو استخراج مایع مایع، یک روش به نام میکرو استخراج مایع-مایع غشایی (SM-LLME) توسعه داده شد. در اینجا دستگاهی که برای استخراج استفاده می شود شامل دو سیلندر هم محور با یک غشاء پلی تترافلواتو اتیلنی و یک میله فلزی است که در پایین قرار دارد؛ در نتیجه میله فرفره های دستگاه در طول استخراج می چرخاند (شکل 5). پس از استخراج، دستگاه در مقدار کم متانول (500 میکرو لیتر) قرار داده می شود تا آنالیت های نگهداری شده در غشاء را دفع کند. تعیین نهایی آنالیت توسط GC-MS انجام می شود. در یک مقاله چاپ شده اخیر، به جای دفع آنالیت ها با حلال، برای پر کردن فضای بین غشاء و دیواره بیرونی سیلندر، یک مخلوط حلال (50 میکرو لیتر) استفاده شد. پس از استخراج، مخلوط با یک میکروسرنگ برگردانده شد. دستگاه SM-LLME برای خارج کردن موثر آنالیت های PAH و کلروفنلها از نمونه های آب استفاده می شود. در سال 2012، طراح اصلی، جدید و ارزان قیمت دستگاه میکرو استخراج فاز مایع به نام دستگاه استخراج زنگی شکل LPME (BSED) پیشنهاد شد که می توان برای جداسازی و غنی سازی آنالیت در نمونه های آبی به کار گرفته شود (شکل 6). دستگاه BSED از پلی پروپیلن شفاف ساخته شده است. در طول استخراج، قسمت قیفی شکل دستگاه در نیمه مسیر در داخل نمونه قرار می گیرد در حالی که قسمت باریک بالایی آن با استفاده از میکرو سرنگ با یک حلال با دانسیته کمتر از آب پر می شود. هنگامی که نمونه با حلال هم زده می شود یک لایه پایدار تشکیل می شود که فاز آبی نمونه چرخان را می پوشاند. پس از استخراج، دستگاه در نمونه بیشتر غوطه ور می شود که فاز استخراج را به طرف قسمت بالایی دستگاه فشار می دهد. سپس مرحله استخراج با استفاده از یک میکروسرنگ جدا می شود و برای تعیین نهایی آنالیت ها در ابزار اندازه گیری (GC-MS) توزیع می شود. استفاده از BSED-LPME در مرحله آماده سازی نمونه قبل از آنالیز با کروماتوگرافی، اجازه حذف مشکلات و دردسرهای مربوط به استفاده از سایر روش های میکرو استخراج مایع-مایع را می دهد؛ به عنوان مثال، نفوذ آهسته آنالیت در حلال از طریق غشای HF-LLME و

تعداد محدود حلال‌های مناسب و مشکلات در حفظ پایداری قطره حلال (SDME). در مورد BSED-LPME، طیف گسترده‌ای از حلال‌های آلی را می‌توان مورد استفاده قرار داد. بنابراین این روش می‌تواند برای نمونه‌گیری آلاینده‌های مختلف از قبیل فراریت و قطبیت مختلف نمونه‌های آبی محیطی استفاده شود. BSED برای جمع‌آوری نمونه‌های ترکیبات آلی فرار و نیمه فرار موجود در نمونه‌های آبی در سطح ناچیز استفاده شده است.

6. نتیجه‌گیری

نظارت بر محیط زیست و ارزیابی به روز حالت و سطح آلودگی اجزاء خاص محیطی و همچنین پویایی تغییرات ناشی از انسان در محیط طبیعی اغلب نیاز به تعیین آنالیت‌ها در نمونه‌های با ترکیب ماتریکس پیچیده و متفاوت دارد. علاوه بر این، تعیین آنالیت‌های موجود در نمونه‌ها در سطح بسیار پایین غلظت معمولاً نیاز به روش‌های تجزیه‌ای دارد که شامل مرحله اول انحلال/غنی‌سازی آنالیت می‌باشد. با این حال، روش‌های معمول استخراج مایع-مایع چند مرحله‌ای نمی‌توانند به صورت خودکار انجام شوند، بنابراین کارآیی آنها کم است. این، به نوبه خود، منجر به قرارگیری طولانی مدت پرسنل آزمایشگاه در معرض بخارهای مضر حلال‌های آلی می‌شود. علاوه بر این، خطر از دست دادن آنالیت و آلودگی نمونه با قرارگیری نمونه در تعداد عملیات نسبتاً زیاد افزایش می‌یابد. بنابراین استفاده از روش‌های تهیه نمونه که نیاز به مقدار کم حلال (به عنوان مثال روش‌های میکرو استخراج) و یا روش‌های به کارگیری محیط استخراج ایمن و غیر سمی به عنوان استخراج کننده دارد به عنوان مثال، مایعات یونی، مایعات فوق بحرانی و حلال‌های ابر مولکولی یکی از موضوعات متداول در شیمی تجزیه است. اطلاعات در مورد معایب و مزایای روش‌های میکرو استخراج فاز مایع (یعنی SDME، HFLPME، DLLME) در جدول 1 تدوین شده است. این جدول همچنین حاوی داده‌های مراجع در مورد روندها و اصلاحات جدید این روش‌ها است که بر مبنای رویکردهای مختلفی نظیر کوچک‌سازی و/یا سیستم خودکار سازی در سطح تراشه مانند استفاده از فراصوت، همزدن مکانیکی و روش‌های الکتروشیمیایی؛ یا جامد سازی استخراج کننده‌ها می‌باشند. همچنین دستگاه‌های نوین برای استخراج فاز مایع (به عنوان مثال HF-SLPME، SBME، DSSBME، SM-LLME و BSED) ارائه شده‌اند.

استفاده از روش های میکرواستخراج در شیمی تجزیه منجر به صرفه جویی پولی بزرگ در رابطه با خرید حلال با خلوص بالا و هزینه های حاصل از جمع آوری و استفاده از حلال های مصرفی خواهد شد. از سوی دیگر، استفاده از روش های میکرو استخراج باعث کاهش اثرات زیست محیطی آزمایشگاه های شیمی تجزیه و همچنین قرار گرفتن کارکنان آزمایشگاه در معرض بخارات ترکیبات مضر می شود. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که کاهش مقیاس فرایندهای استخراج، دارای مزایایی برای اقتصاد و محیط زیست است، همچنین بهبود ویژگی های اصلی روش های تجزیه ای به کاهش شدید تعداد و مدت زمان مراحل تجزیه ای و کاهش مشکل از دست دادن آنالیت و آلودگی های حاصل از پیش تیمارهای طولانی و شدید نمونه مربوط می شود.