



ارائه شده توسط :

سایت ترجمه فا

مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده

از نشریات معتربر

کاربرد تکنیک های میکرواستخراج فاز مایع فیبر توخالی و میکرواستخراج مایع-مایع

پراکنشی در سم شناسی تحلیلی

چکیده

تحولات اخیر در میکرواستخراج فاز مایع فیبر توخالی و میکرواستخراج مایع-مایع پراکنشی بررسی شده است. کاربردهای این پیشرفت‌های نوظهور در استخراج و تعیین غلظت پیش از آنالیز یک دسته وسیع ترکیبات از جمله فلزات سنگین، حشره کش‌ها، مواد دارویی و مواد مخدر در ماتریس‌های پیچیده (ماتریس‌های محیط زیستی و بیولوژیکی) بررسی و بحث شده است. پیشرفت‌های جدید در این تکنیک‌ها از جمله استفاده از حلال‌های سبک تر از آب و مایعات یونی و حلال‌های فوق مولکولی نیز درنظر گرفته شده است. کاربردهای این حلال‌های جدید استفاده از حلال‌های سمی را کاهش می‌دهد و مرحله سانتریفیوژ را حذف می‌کند که باعث کاهش زمان استخراج می‌شود.

کلیدواژه‌ها: سم شناسی تحلیلی، میکرواستخراج مایع-مایع پراکنشی، ماتریس‌های محیط زیستی و بیولوژیکی، غذاها، میکرواستخراج فاز مایع فیبر توخالی

۱- مقدمه

هیچ شکی نیست که پایایی، دقت و صحت نتایج هر روش تحلیلی قویاً بستگی به روش تهیه نمونه دارد بویژه زمانی که میزان ناچیز و فوق ناچیز ماده‌های آنالیز شده در ماتریس‌های پیچیده (بیولوژیکی و زیست شناختی) باید تحلیل گردد. در واقع، تهیه نمونه اغلب بنا به تصور حیاتی ترین مرحله در روش تحلیلی کلی می‌باشد چرا که مراحل آن در یک سوم خطاهای ایجاد شده توسط روش تحلیلی نقش دارد. تکنیک آماده سازی نمونه معمولی همان استخراج مایع-مایع LLE می‌باشد. علی‌رغم استفاده گسترده از این روش طی سالیان طولانی این روش دارای معایب مهمی می‌باشد. روش LLE کاربر، زمانبر بوده و از مقدار زیادی حلال‌های سمی استفاده می‌کند. برای غلبه بر این موانع، اقدامات زیادی برای ابداع تکنیک‌های استخراج جدید صورت گرفته است.

هدف نهایی این تلاشها بوجود آوردن تکنیک‌های ساده، سریع و ارزان می‌باشد که حجم حداقلی از حلال‌های سمی را مصرف بکند و توانایی اتوماماسیون هم داشته باشد. اقدامات محققان مختلف در این حیطه منجر به اختراع

و ابداع تکنیک های استخراج جدید می باشد که تحت عنوان میکرواستخراج فاز مایع یا LPME نامیده می شود. LPME یک روش پیش آماده سازی نمونه با حداقل حلal LLE می باشد که در آن تنها چندین میکرولیتر حلal لازم است تا تعیین غلظت ماده های آنالیز شده از نمونه های مختلف به جای صدها میلی لیتر مورد نیاز در LLE معمول صورت گیرد. مزیت های دیگر LPME ساده سازی عملیات، سرعت، هزینه پایین، بازیابی بالا و فاکتور چگالی سازی بالا می باشد. LPME می تواند به سه حالت اصلی تقسیم بندی شود: ۱) میکرواستخراج تک قطره ۲) میکرواستخراج فاز مایع فیبرتوخالی (HFLPME)، و ۳) میکرواستخراج مایع-مایع پراکنشی (DLLME). در میان این حالات LPME، HFLPME و DLLME توجه زیادی را به دلیل مزیت هایش دریافت کرده است.

در این مقاله مروری، تحولات اخیر از جمله استفاده از مایعات یونی و حلالهای مافوق مولکولی در HFLPME و کاربردهای DLLME و HFLPME در استخراج و تعیین غلظت قبل از آنالیز برای مواد آنالیزشونده مختلف از ماتریس های پیچیده (محیط زیستی و بیولوژیکی) بحث گردید.

HFLPE-2

LPME یک حالت HFLPME می باشد که از یک فیبرتوخالی پلی پروپیلن متخلخل برای عدم تحرک حلal آلی در منافذ فیبرهای توخالی استفاده می کند. این تکنیک توسط Pedersen-Bjergaard معرفی گردید. مولفه های اصلی این تکنیک عبارتست از: ۱) فاز دهنده که معمولاً یک نمونه آبی حاوی ماده های آنالیزشونده مورد نظر می باشد ۲) فیبر توخالی پلی پروپیلن متخلخل برای عدم تحرک حلal آلی در منافذ آن. ۳) حلal آلی که در منافذ فیبر توخالی بدون تحرک مانده است و ۴) فاز پذیرنده که معمولاً یک محلول آلی و اسیدی یا بازی می باشد که داخل فضای داخلی فیبر توخالی را پر می سازد.

از نقطه نظر عملی، یک قطعه کوتاه از یک فیبرتوخالی متخلخل در حلal آلی برای غیرمتحرک سازی حلal در منافذش فروبرده می شود. بنابراین یک لایه نازک حلal آلی درون دیواره فیبرتوخالی تشکیل می شود. در مرحله بعدی، فضای داخلی فیبرتوخالی با یک محلول پذیرنده مناسب پر می شود و سپس فیبرتوخالی داخل ویال نمونه حاوی فاز دهنده نمونه قرار می گیرد. استخراج از فاز دهنده به لایه آلی روی دیواره های فیبر توخالی رخ می دهد و بعد به داخل فاز پذیرنده داخل فضای داخلی فیبرتوخالی رخ می دهد.

1-2-حالات مختلف HFLPME

طبق نوع فاز پذیرنده و تکان دادن محلول، HFLPME به حالات مختلف تقسیم بندی می شود. ۱) HFLPME دوفازی: در این حالت محلول پذیرنده همان حلal آلی بدون تحرک در منافذ فیبر توالیا است. این حالت معمولا برای استخراج ماده های آنالیز شونده با یک قابلیت حل شوندگی در یک حلal آلی مخلوط نشدنی با آب استفاده می شود. ۲) HFLPME سه فازی: در این حالت، فاز پذیرنده یک محلول آبی اسیدی یا قلیایی می باشد. ماده های آنالیز شونده از یک نمونه آبی استخراج گردید که از طریق لایه نازک حلal آلی و بعد به یک محلول پذیرنده آبی می باشد. این حالت استخراج محدود به ماده های آنالیز شونده بازی یا اسیدی با عملکردهای قابل یونی سازی می باشد. در این حالت از HFLPME، تنظیم pH یک نقش مرکزی را بازی می کند. برای ماده های آنالیز شونده اسیدی، pH فاز دهنده باید به ناحیه اسیدی تنظیم گردد تا یونی سازی ماده های آنالیز شونده را سرکوب سازد و آنها را در شکل خنثی برای حل شدن موثرتر در حلal آلی نگه دارد. فاز پذیرنده در این مورد باید یک محلول قلیایی برای تضمین یونیزاسیون ماده های آنالیز شونده و استخراج آنها به فاز پذیرنده باشد. موقعیت برای ماده های آنالیز شونده پایه برعکس است. فاز دهنده (ماتریس نمونه) یک فاز قلیایی می باشد و فاز پذیرنده یک محلول اسیدی می باشد. ۳) حالت استاتیک: در این حالت HFLPME، سرعت استخراج با همزدن محلول نمونه تقویت می شود که معمولا با استفاده از یک همزن مغناطیسی صورت می گیرد. ۴) حالت دینامیک: در این حالت، با استفاده از پیستون سرنگ، حجم های کوچک نمونه آبی به طور تکراری کشیده شده و به داخل فیبر توالی ریخته می شود. HFLPME دینامیک باعث بهبود سرعت استخراج در مقایسه با سیستم های استاتیک می شود ولی عملیات در حالت دینامیک باعث پیچیدگی ابزار کار شده و پارامترهای آزمایشی که باید بهینه سازی و کنترل گردد را افزایش می دهد. مراحل مختلف HFLPME در شکل ۱ نشان داده شده است.

2-پارامترهای اثرگذار بر کارایی استخراج HFLPME

پارامترهای مختلف بر کارایی HFLPME از جمله نوع مواد فیبر توالی، نوع حلal آلی، زمان استخراج، pH فازهای دهنده و پذیرنده، درجه حرارت و افزودن نمک اثر بدی دارد.

2-1-انتخاب مواد فیبر توالی

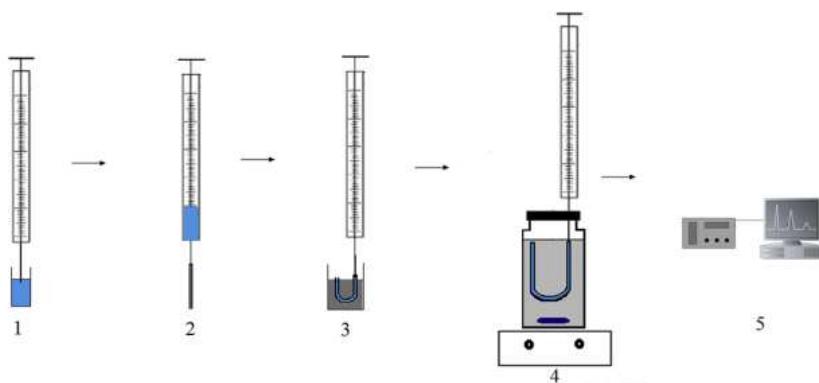
برای بدست آوردن نتایج بهتر HFLPME، فیبر توخالی باید تا اندازه ای هیدروفوبیک باشد به صورتی که میکرومنفذها در فیبر توخالی بتواند با حل استخراج آلی اشباع گردد. پلی اترسولفون و پلی وینیلیدن فلوراید معمولاً برای استخراج استفاده می‌شوند. از نقطه نظر اوربیتال‌های اتمی اتم سولفور دارای اوربیتال‌های d است که می‌تواند الکترونهای ظرفیت را برای تشکیل ساختارهای رزونانسی قطبی پیچیده در خود جای دهد. بر عکس اتم فلور در ساختار پلی وینیلیدن فلوراید هسته دوستی قویتری دارد.

2-2-2- نوع حلال آلی

نوع حلال استخراج یک فاکتور مهم است که اثر زیادی بر کارایی استخراج دارد. به طور ایده‌آل، حلال آلی در HFLPME باید غیرفرار و مخلوط نشدنی با آب، و قویاً بدون تحرک درون منافذ فیبر توخالی باشد و قادر به محلولیت بالا برای ماده‌های آنالیز شده هدف باشد و باید با سیستم تحلیل ابزاری سازگاری داشته باشد. حلالهایی نظیر تولوئن، کلروفرم، ۱-اوکتانول و ان-هگزیل اتر معمولاً به عنوان حلالهای آلی در استفاده می‌شوند. اخیراً کاربرد مایعات یونی و حلالهای موفق مولکولی به عنوان یک حلال کارامد برای استخراج در HHPME افزایش یافته است.

2-2-3- اثر pH فازهای دهنده و گیرنده

pH فازهای دهنده و گیرنده یک نقش اصلی در کارایی استخراج ایفا می‌کند بویژه زمانی که ماده‌های آنالیز شده هدف از گروه‌های عامل قابل یونی سازی بوده باشند. pH فاز دهنده باید به سطحی تنظیم شود که خنثی سازی ماده‌های آنالیز شونده را تضمین می‌کند و متعاقباً باعث کاهش قابلیت محلول شدگی شان در محلول نمونه می‌شود.



شکل 1-مراحل مختلف میکرواستخراج فاز مایع فیبر توخالی: 1) پرسازی سرنگ با فاز گیرنده. 2) پرسازی فضای داخلی فیبرتوخالی با فاز گیرنده. 3) خم شدن فیبر توخالی به شکل U و درج آنها به نمونه آبی. 4) تکان دادن با هم زدن و 5) تحلیل ابزارآلات.

بر عکس، pH فاز پذیرنده باید در سطحی باشد که یونی سازی ماده های آنالیز شونده را تضمین نماید. ازا ینرو، برای ماده های آنالیز شونده اسیدی، فازهای دهنده و پذیرنده از نوع محلولهای اسیدی و بازی به ترتیب می باشد. موقعیت برای ماده های آنالیز شونده معکوس می باشد که در آن فازهای دهنده و پذیرنده به ترتیب محلولهای بازی و اسیدی می باشند. باور براین است که pH فاز پذیرنده باید دست کم 2 الی 3 واحد متفاوت از مقادیر pKa ماده های آنالیز شونده باشد تا استخراج مناسب را تضمین نماید.

2-2-4-اثر حجم نمونه و حجم حلال آلی

حجم نمونه و حجم حلال دو عامل مهم دیگر است که بر کارایی استخراج در HFLPME اثر دارد. در واقع افزایش نسبت فاز بین حجم نمونه و حجم حلال آلی باید فاکتور تعیین غلظت پیش از آنالیز را در ماده های آنالیز شونده تا حدودی افزایش بدهد.

2-2-5-اثر درجه حرارت

درجه حرارت مشهوداً بر کارایی استخراج به دو طریق اثر می گذارد. از یک سو، درجه حرارت بر میزان انتقال جرمی مواد آنالیز شده اثر دارد و از سوی دیگر درجه حرارت بر ضرایب همبستگی قسمت بندی بین فازهای آلی و آبی اثر بدی دارد. وقتی درجه حرارت افزایش می یابد، میزان انتقال جرمی مواد آنالیز شونده افزایش می یابد ولی ضریب همبستگی قسمت بندی کاهش می یابد. بسته به فاکتور غلبه کننده، کارایی استخراج یا افزایش یا کاهش می یابد. باید ذکر شود که درجه حرارت‌های افزایش یافته می تواند یک اثر بدی روی کارایی استخراج به دلیل تبخیر حلال آلی داشته و قابلیت محلول شدگی حلال آلی را در فاز آبی افزایش داده و تشکیل حبابهای هوا که به فیبر توخالی می چسبند را صورت دهد.

2-2-6-زمان استخراج در HFLPME

همانند هر تکنیک استخراج دیگری، زمان استخراج یک پارامتر حیاتی در HFLPME می باشد و باید به کوتاه مدتی ممکن باشد. زمانهای استخراج معمول در HFLPME در دامنه 30 الی 60 دقیقه ای می باشد. در ابتدا،

با به تصور انتقال جرمی بین لایه های مرزی در فاز دهنده و حلال الی همان مرحله محدود کننده میزان در HFLPME بوده است ولی یافته های جدید نشان داده است که انتقال جرمی از طریق لایه حلال الی یک مرحله محدود سازی میزان در HFLPME بوده است. بعلاوه، بنا به باورها ساختار فیبر توخالی یک اثر قوی بر انتقال ماده های آنالیز شونده از طریق حلال الی بدون تحرک دارد. ازا ینرو، برای سرعت بخشی به استفاده از غشاها نازک تر و حللاهای الی با چسبندگی کمتر توصیه شده است.

2-2-7-اثر سرعت همزدن

تکان دادن نمونه یک نقش مهمی را در تقویت کارایی استخراج بازی می کند. در حالت استاتیک HFLPME تکان دادن محلول نمونه با استفاده از میله همزن صورت می گیرد. همزدن محلول نمونه باعث تقویت انتقال جرمی در فاز آبی می شود و در نتیجه باعث کاهش زمان استخراج برای کسب یک تعادل ترمودینامیکی می شود. بنابراین، تعادل بین فازهای آبی و الی می تواند خیلی سرعتر با همزدن نمونه آبی بدست آید. ولی وقتی سرعت همزدن حدود 1400 rpm باشد، میله همزن تمایل به چرخش به طور تصادفی می یابد که منجر به قابلیت بهره وری ضعیفی می شود.

در حالت دینامیک ، تکان دادن محلول با استفاده از پیستون سرنگ اجرا می شود. در این مورد، یک حجم کوچک از نمونه آبی به طور تکراری کشیده شده و به داخل فیبر توخالی با استفاده از یک پیستون سرنگ ریخته می شود. این روش باعث بهبود سرعت استخراج در مقایسه با سیستم های استاتیک می شود ولی راه اندازی در حالت دینامیک باعث پیچیدگی ابزار آلات می شود و به تعداد پارامترهای آزمایشی که باید بهینه سازی و کنترل شوند، می افزاید.

2-2-8-اثر استقامت یونی

اثر نمک زدایی متداول در LLE و SPME و LPME استفاده شده است. به طور کلی، افزودن نمک باعث یک تقویت در استخراج شده که به دلیل اثر نمک زدایی می باشد. در HFLPME، با افزودن نمک به محلول نمونه، نتایج مختلفی می تواند مشاهده گردد. در همان موارد، افزودن نمک باعث بهبود کارایی استخراج می شود. ولی در برخی نمونه ها کارایی استخراج با افزودن نمک کاهش می یابد. این اثرات ناهمجارت افزودن نمک می تواند با استفاده از پدیده های ذیل توضیح داده شود. اول اینکه حل شدن نمک (معمولا NaCl) در آب می تواند باعث

تغییر خصوصیات فیزیکی ورقه انتشار Nernst و کاهش میزان انتشار ماده های آنالیز شده هدف به داخل حل استخراج گردد. دوم اینکه افزودن نمک می تواند منجر به افزایش استقامت یونی محلول و بعد کاهش قابلیت حل شدگی ماده های آنالیز شده هدف در فاز آبی گردد و قسمت بندی آنها را به داخل فاز آبی تقویت سازد. سوم اینکه افزودن نمک می تواند نیز بر نسبت این فاز اثر داشته باشد. اولین و سومین عامل می تواند منجر به یک کاهش کارایی استخراج شود در حالیکه عامل دوم می تواند منجر به یک افزایش شود. بسته به فاکتور غالب، کارایی استخراج یا افزایش و یا کاهش می یابد.

2-2-9-کاربردهای HFLPME

تعیین متیل جیوه در موی انسان و نمونه های لجن با استفاده از LPME دو فاز و سه فاز و طیف سنجی جذب اتمی کوره گرافیتی اجرا گردید. در هر دو حالت، فاز پذیرنده 4 درصد تیواوره در 1M از HCl می باشد. یکی از مزیت های این روش آنست که بین جیوه آلی و غیرآلی تفاوت قائل می شود. متیل جیوه به داخل فاز آبی استخراج شده در حالیکه جیوه غیرآلی به شکل یک گونه آزاد در محلول نمونه باقی مانده است. فاکتور چگالی سازی در LPME سه فاز (240) از LPME دو فاز (50) بزرگتر بود. محدوده شناسایی LOD حالت سه فازی پایین تر از حالت دوفازی بود در حالیکه مقادیر انحراف استاندارد نسبی آنها مشابه بودند (11 درصد و 13 درصد به ترتیب برای دو و سه فاز).

یک میکرواستخراج فاز مایع فضای جلویی با حفاظت فیبرتوخالی دست ساز برای انحراف و استخراج همزمان سیانید آزاد در اوره و بزاق انسان استفاده گردید. فاز پذیرنده حاوی Ni(II)-NH_3^+ (به شکل ماده مشتق گیری)، سدیم کربنات، و آمونیوم پیرومیلتات (به عنوان استاندارد داخلي) بوده است که درون یک غشای فیبر توخالی نگه داشته شده و به یک سوزن سرنگ قرار گرفته و در فضای جلویی یک محفظه نمونه فروبرده شد. سیانید یک کمپلکس ثابت Ni(CN)_4^{2-} را تشکیل داد که توسط الکتروفورز مویینه CE تعیین گردید. تحت شرایط بهینه سازی شده، یک LOD برابر با $0.01 \mu\text{g/mL}$ بدست آمد که به قدر کافی برای تعیین سیانید در ماتریس های بیولوژیکی بالا بوده است.

تعیین گاباپنتین، که یک داروی ضدتشنج می باشد، در ادرار و پلاسمای انسان با استفاده از HFLPME سه فاز و کروماتوگرافی مایع با عملکرد عالی UV-HPLC) اجرا گردید. قبل از تعیین، گاباپنتین برای افزایش

مشخصات جذب خود مشتق سازی گردید. دی هگزیل اتر، 2.0 mol/L HCl و بافر بورات با pH 9.1 حلال آلی، فازهای پذیرنده و گیرنده به ترتیب بودند. تحت شرایط بهینه سازی شده، فاکتور تعیین غلظت پیش از آنالیز ۰.۲ µg/L و حد شناسایی ۹۵ بدست آمد.

HFLPME در ترکیب با HPLC برای تعیین سه کالوئید آکونیتوم (آکونیتین، هیپوکونیتین و مزاکونیتین) در اوره استفاده گردید. ماده های آنالیز شونده از فاز دهنده آبی با pH ۱۱ به ۱-اوکتانول به عنوان حلال آلی استخراج گردید و بعد به داخل محلول آبی اسیدی شده با pH برابر با ۳.۰ چنین شد. سرعت همزدن برابر با ۸۰۰rpm و درجه حرارت برابر با ۴۰ درجه سانتیگراد بوده است. حجم بهینه فاز پذیرنده برابر ۹ میکرولیتر بود. فاکتورهای چگالی ۹۸ تا ۲۲۸ برابری در عرض ۶۰ دقیقه استخراج حاصل آمد.

HFLPME سه فازی در ترکیب با روش HPLC با استفاده از آرایه دیودی و شناساگر فلورسانس برای تعیین هشت فلوروکوئینولون با کاربرد وسیع بکار رفته است. از جمله ماربوفلوکسازین، نورفلوکسازین، سیپروفلوکسازین، دانوفلوکسازین در آب محیطی و ادرار یافت شده است. طراحی کامپوزیت اصلی، که یک روش کمومتریکی است برای بهینه سازی پارامترهای استخراج (یعنی pH فازهای دهنده و گیرنده و زمان همزدن) استفاده گردید. در شرایط بهینه سازی شده، ۱-اوکتانول به عنوان حلال آلی بین یک محلول آبی با pH ۷ به عنوان فاز دهنده و محلول آبی (با pH برابر با ۱۲) به عنوان فاز پذیرنده استفاده گردید Na_2SO_4

تعیین محركهای از نوع امفتامین (امتفامین، متامفتامین، فیپروپورکس، ۳ و ۴-متیلن دیوکسی متامفتامین و ۳ و ۴-متیلن دیوکسی آمفتابین) در نمونه های موی انسان با استفاده از LPME سه فازی و طیف سنجی جرمی/کروماتوگرافی گازی (GC/MS) اجرا گردید. نمونه های مو با دی کلرومتان بعد از هیدرولیز کالاین آلوده زدایی گردید. دی هگزیل اتر به عنوان حلال آلی استفاده گردید. چون آمفتابین های آنالیز شده مقادیر pKa از ۹.۹۰ تا ۹.۴۱ داشتند و شرایط بکار رفته برای هضم نمونه های مو (1mol/L NaOH) فاز دهنده را در حالت آلکالین ساخته است، pH فاز دهنده برای روش HFLPME تغییری نکرد. فاز پذیرنده برابر با ۰.۱mol/L HCl بوده است. زمان استخراج بهینه برابر ۴۵ دقیقه در سرعت همزدن ۱۰۰۰ rpm بوده است. افزودن نمک به محلول نمونه باعث بهبود بر جسته ای در کارایی عصاره گیری نگردید. ولی دقت با افزودن ۱۰ میلی گرم نمک

بهبود یافت. آمفتامین به طور موثری قبل از آنالیز تعیین غلظت گردید و حدود شناسایی ($0.01\text{-}0.05\text{ ng/mg}$) زیر مقدار حداستانه ثابت شده توسط انجمن تست مو می باشد.

یمینی و همکارانش یک روش HFLPME را براساس حلالهای فوق مولکولی ساخته شده از وزیکول اسید دکانوئیک برای عصاره گیری امین های هالوژنه از نمونه های آب ابداع کردند. خصوصیات مناسب حلال فوق مولکولی از جمله قابلیت حل سازی مواد حل شدنی با یک دامنه قطبیت وسیع و توانایی حصول به فاکتورهای با غلظت بالای پیش از آنالیز اساسا از مکانیسم های حالت مختلط و جایگاه های باندسانزی متعددی که می تواند فراهم آورند، ناشی می شود و این حلالها را جایگزین های خوبی برای حلالهای آلی متداول می سازد. پارامترهای تاثیرگذار بر کارایی استخراج با استفاده از دو روش بهینه سازی مختلف بهینه سازی گردیدند: یک متغیر در یک زمان و طراحی Box-Behnken. منحنی های کالیبراسیون در دامنه $1.0\text{-}100 \mu\text{g/L}$ خطی بودند. LOD در دامنه $0.05\text{-}1.0 \mu\text{g/L}$ بوده است.

کاربردهای دیگر روش HFLPME در ماتریس های مختلف در جدول 1 گزارش شده اند.

DLLME-3

توسط DLLME و همکارانش در 2006 به عنوان یک تکنیک LLE جدید برای تعیین هیدروکربن های پلی آروماتیک معروفی گردید. این تکنیک معمولاً مبتنی بر یک سیستم حلال مولفه سه گانه از جمله حلال استخراج، حلال پراکنش کننده و نمونه آبی می باشد. در روش DLLME وقتی یک مخلوط مناسبی از استخراج و حلالهای پراکنشی به یک نمونه آبی تزریق می گردد که حاوی مواد آنالیز شونده مورد نظر می باشد، یک محلول ابری تشکیل می گردد. وقتی محلول ابری سانتریفوژ می گردد، حلال استخراج معمولاً در ته لوله رسوب می کند (اگر چگالی بالای چگالی آب باشد) و با یک میکروسرنگ برای آنالیز ابزاری بعدی حذف می شود.

جدول 1-کاربرد HFLPME در ماتریس های مختلف

ماده آنالیز شده	ماتریس نمونه	نوع HFLPME	حلال آلی	فاز پذیرنده	LOD _a	دامنه خطی	منابع
-----------------	--------------	------------	----------	-------------	------------------	-----------	-------

Pb, Ni	Water	Two phase	[C6MIM][PF6]	[C6MIM][PF6]	0.02-0.03	0.04-2.0	[29]
Se	Vegetable, fruit	Two phase	Toluene	Toluene containing N-octyl acetamide	0.08	0.2-5	[30]
Se(IV)	Urine, plasma, natural water	Two phase	1-Octanol	1-Octanol	0.02-0.1	0.05-100	[31]
Organomercury	Biological	Three phase	Bromobenzene	L-Cysteine	0.03-0.14	0.1-25.0	[32]
Methylmercury	Human hair	Two and Three phase	Toluene	4% thiourea in 1 mol/L HCl	0.1-0.4	1-40	[25]
Hg	Water	Three phase	Toluene	0.05 mol/L ammonium iodide	0.06	0.2-3.0	[33]
Anti-inflammatory drugs	Urine	Two phase	1-Octanol	1-Octanol	0.03-0.07	0.08-400	[34]
Bisphenol A	Water	Three phase	n-Octanol	NaOH	0.2	0.5-200	[8]
Hg	Fish, rice	Three phase	Propylbenzoate	H ₂ SO ₄	0.012	0.2-30	[35]
Inorganic Sb	Water	Two phase	1-Octanol	1-Octanol	1.1	5-50	[36]
Fungicides	Orange juice	Three phase	2-Octanone	HCl	0.1	0.1-0.10	[37]
Pentazocine	Urine, plasma	Three phase	n-Octanol	Acetic acid	2.0	10-500	[38]
Sulfonamides	Honey	Static	1-Octanol:1-pentanol(55/45)	Carbonate buffer	5.1-27.4	16-500	[39]
Tricyclic antidepressant drugs	Water	Three phase	n-Dodecane	Methanol	0.08-0.2	0.2-1000	[40]
Pesticides	Cucumber	Two phase	Chloroform	Chloroform	0.01-0.31	0.05-500	[41]
Organophosphorus pesticides	Baby food	Two phase	1-Octanol	1-Octanol	0.01-0.04	0.04-10	[42]
Phenothiazine	Urine	Two phase	Toluene	Toluene	1.4-203.4	10-7000	[23]
Mitiglinide	Urine, plasma	Three phase	1-Octanol	NaOH	1.38	5-1000	[43]
Fluoxetine, norfluoxetine	Plasma	Three phase	n-Hexyl ether	HCl	5	5-500	[44]
Tramadol	Urine, plasma	Three phase	n-Dodecane	Acetonitrile	0.08	0.1-400	[21]
Organophosphorus pesticides	Fish	Two phase	o-Xylene	o-Xylene	2.1-4.5	20-500	[45]
Dinitrophenols	Plasma	Three phase	Dihexyl ether	Sodium hydrogen carbonate	0.05-0.1 ppm	0.06-0.6 ppm	[46]
Pb	Soft drink	Two phase	Toluene	Toluene	0.007	0.024-1.0	[47]
Polycyclic aromatic hydrocarbons	Organic aerosol	Two phase	n-Undecane	n-Undecane	0.1-15 ppt	16.6-1333 ppt	[48]
Pesticides	Industrial and fresh orange juice	Two phase	Toluene and ethyl acetate (85:15, v/v)	Methanol and acetone (50:50, v/v)	0.003-0.35 ppm	0.01-10 ppm	[49]

^a LOD and LDR units are ppb except those specified. HFLPME = hollow fiber liquid phase microextraction. LOD = limit of detection.

مزیت های DLLME سادگی عملیات، سرعت، هزینه پایین، بازیابی بالا، فاکتور چگالی سازی بالا و زمان عصاره

گیری کوتاه می باشد. از معرفی ورود اولیه DLLME چندین اصلاح در این تکنیک صورت گرفته است از جمله:

استفاده از حللهای دارای چگالی پایین تر از مال آب، استخراج بدون نیاز به سانتریفوژ و استفاده از مایعات یونی

به عنوان حلال استخراج و کاربرد تازه حلال فوق مولکولی به عنوان حلال استخراج. کارایی استخراج

تحت تاثیر چندین عامل بوده است (برای مثال انواع و مقادیر استخراج و حللهای پراکنشی ، زمان استخراج،

مقدار نمونه، pH، و افزودن نمک). مراحل مختلف در روش DLLME در شکل 2 نشان داده شده است.

3-1-اثر نوع و حجم حلال استخراج

حلال استخراجی یک اثر بزرگی روی کارایی استخراج دارد. حلال استخراج باید با حلal پراکنشی غیرقابل

مخلوط شدن باشد و دارای قابلیت حل شدگی پایینی در آب باشد. توانایی برای استخراج ترکیبات جالب و

قابلیت حل شدگی کم در آب عوامل مهم دیگری در انتخاب یک حلal استخراج مناسب می باشد. چون حلal

استخراج در DLLME سانتریفوژ شده و به شکل یک فاز جداگانه در پایان فرایند استخراج رسوب داده است ،

حلال استخراج باید یک چگالی مجزایی از آب داشته باشد. در بسیاری مطالعات DLLME، حللهای استفاده

شده چگالی بالاتری نسبت به آب دارند. حللهایی نظیر کلروبنزن، کربن تتراکلید، تترالکرواتیلن و کربن دی

سولفید از جمله حللهای استخراجی مرتب استفاده شده در DLLME می باشد. ولی، به دلیل ماهیت سمی

این حللهای عموما آنها برای کارکنان آزمایشگاه و محیط زیست مخاطره آمیز بوده است. از این‌رو، تحولات جدید در

DLLME روی استفاده از حللهای با سمیت کمتر و حللهای با چگالی های کمتر از آب متمرکز بوده است.

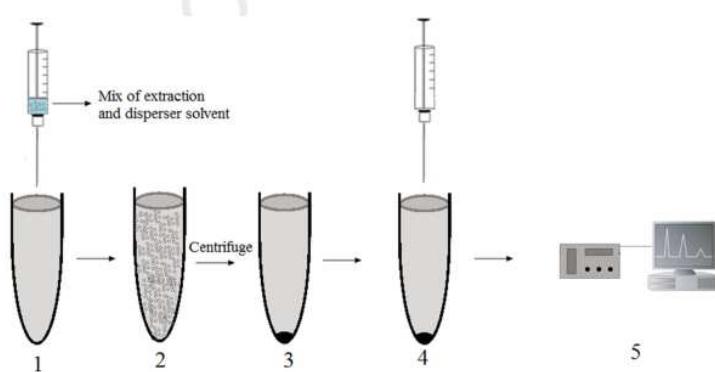
Kocurova و همکارانش یک مقاله مروری مفیدی را درباره استفاده از حلالهای سبک تر از آب به عنوان حلal استخراج در DLLME منتشر کردند.

فاکتور چگالی سازی (EF) در DLLME تحت تاثیر حجم حلال استخراج می باشد. در واقع، با افزایش در حجم حلال استخراج، فاز آلی نهایی بدست آمده توسط سانتریفوژ افزایش می یابد و منجر به کاهش در غلظت ماده آنالیز شده هدف در فاز آلی می شود و از اینرو EF کاهش می یابد. از اینرو حجم حلال استخراجی بهینه باید هم EF بالا و هم حجم کافی فاز رسوب یافته را برای آنالیز بعدی بعد از سانتریفوژ تضمین نماید.

3-2-اثر نوع و حجم حلال پراکنشی

حلال پراکنشی یک نقش کلیدی را در DLLME بازی می کند چرا که به حلال استخراج در شکل گیری قطرات ظریف در نمونه های آبی کمک می کند. حلال پراکنشی باید در حل عصاره گیری قابل حل باشد و در آب هم مخلوط نشدنی باشد از اینرو می تواند حلال استخراج را به شکل ذرات ظریفی در فاز آبی برای شکل گیری یک محلول آبی تحت پراکنش قرار دهد. استون، متانول، و استونیتریل می تواند به عنوان حلالهای پراکنش کننده استفاده شود. بعد از شکل گیری محلول ابری، مساحت سطح بین حلال استخراج و نمونه آبی بزرگ می شود، از اینرو حالت تعادل به سرعت حاصل آمده و بنابراین زمان استخراج کوتاه می شود. در واقع، زمان استخراج کوتاه مزیت اصلی DLLME می باشد. درجه پراکنش حلال استخراج در فاز آبی و متعاقباً کارایی استخراج به طور مستقیم تحت تاثیر حجم حلال پراکنش کننده می باشد. تنوع در حجم حلال پراکنشی باعث تغییر حجم فاز رسوب گذاری شده می شود. معمولاً $0.5\text{-}1.5\text{mL}$ حلال پراکنشی استفاده می شود. حجم مناسب حلال پراکنشی برای محلولهای ابری بستگی به حجم هم حلال فاز آبی و هم حلال استخراج کننده دارد. در DLLME، عوامل مهم اثرگذار بر حجم فاز رسوب کننده عبارت است از: 1) قابلیت حل شدگی حلال استخراج کننده در آب . 2) حجم محلول نمونه (3) حجم حلال پراکنشی و (4) استخراجی حجم حلال. حجم های کم حلال پراکنشی حلال استخراج را به طور مناسبی پراکنده نمی کند و ازا ينرو محلول ابری نمی تواند کاملاً تشکیل شود. به طور معکوس، در حجم های بالا، قابلیت حل شدگی مواد آنالیز شده در آب با افزایش حجم حلال پراکنشی افزایش می یابد و از اینرو فرایند استخراج ناقص می باشد. همانگونه که قبل اشاره گردید، حلال

پراکنشی باید در حلال استخراج محلول بوده و در آب هم مخلوط نشدنی باشد و با اینحساب، باعث تشکیل قطرات کوچک حلال استخراج در فاز آبی شده است.



شکل 2-مراحل مختلف میکرواستخراج فاز مایع-مایع پراکنشی: 1) تزریق سریع مخلوط پراکنشی و حلال استخراج به داخل محلول آبی. 2) تشکیل یک محلول ابری 3) رسوب از حلال استخراج بعد از سانتریفوژ. 4) خارج سازی فاز رسوب کرده و 5) آنالیز با ابزارآلات.

در واقع، درجه پراکنش حلال استخراج در فاز آبی و حجم نهایی حلال استخراج رسوب کرده، و متعاقباً، کارایی استخراج مستقیماً تحت تاثیر نوع و حجم حلال پراکنشی می‌باشد. تنوع در حلال پراکنشی باعث تغییر حجم فاز رسوب کرده می‌شود. حللهایی نظیر استون، متانول و استونیتریل با حجم‌های $0.5\text{-}1.5\text{ mL}$ معمولاً به شکل حللهای پراکنشی استفاده می‌شوند.

3-3-اثر زمان استخراج

در DLLME، زمان استخراج به شکل زمان بین تزریق مخلوط استخراج و سانتریفوژ تعریف شده است. بعد از تشکیل یک محلول ابری، مساحت سطح بین حلال استخراجی و نمونه آبی بزرگ شده، از اینرو حالت تعادل به سرعت حاصل گردیده و از اینرو زمان استخراج کوتاه می‌شود. نتایج بدست آمده برای بسیاری تحقیقات نشان داده است که استخراج در زمان کوتاهی بعد از تشکیل یک محلول ابری انجام گرفته و حالت تعادل به سرعت حاصل می‌آید.

4-کاربردهای DLLME

یک DLLME مربوط به اولتراسوند در ترکیب با روش شناساگر آرایه دیودی-UPLC برای تعیین هفت بنزوپیازپین (آلپرازولام، برومازپام، کلونازپام، دیازپام، لورازپام، و تترازپام) در نمونه های پلاسمایی انسان استفاده گردیده است. تاثیرات پارامترهای استخراجی با استفاده از یک طراحی غربالگری غیرمتقارن بهینه سازی گردید و 2 میلی لیتر متانول، $250\mu\text{L}$ کلروفروم، 2 دقیقه هم زدن اولتراسونیک و pH برابر با 9 به عنوان شرایط بهینه انتخاب گردید. روش بهینه سازی شده یک میزان دقت خوبی را نشان داد که مقادیر انحراف استاندارد نسبی آن کمتر از 8 درصد بود.

DLLME و CE با شناسایی UV برای جداسازی کایرال و تعیین داروهای غیرقانونی متعدد (هروئین، دی ال-متامفتامین، دی ال-3، 4 متیلن دیوکسی متامفتامین و DL-کتابیین) در حواله بانکی، کاغذ قهوه ای بسته بندی، کیسه های پلاستیکی و کاغذ نقره ای استفاده گردید. کلروفروم و ایزوپروپیل الکل به عنوان ماده استخراجی و حللهای پراکنشی به ترتیب انتخاب گردید. فاز آلی که حاوی مواد آنالیز شده هدف می باشد سانتریفوژ گردید و تا مرز خشکی تبخیر شد و مجددا در محلول آبی هیدروکلرید لیدوکایین (استاندارد داخلی) تشکیل گردید و توسط تزریق الکتروکینتیک به CE وارد گردید.

ترکیب استخراج الکتروغشاپی و DLLME و بعد از آن شناسایی یونیزاسیون GC/شعله برای تعیین داروهای ضدافسردگی تری سایکلیک TCA در نمونه های پلاسمای انسانی و ادرار بدون آن ماده ابداع گردید. روش سطح پاسخ برای بهینه سازی پارامترهای استخراج آزمایشی استفاده گردید. نتایج یک اثر ماتریس را برای نمونه های ادرار و پلاسما در مقایسه با محلولهای تمیز نشن داده است، بنابراین روش ماتریس تطابق برای ترسیم منحنی های کالیبراسیون کارامد استفاده گردید و هیچ بسطی در زمان احتباس TCA های تحقیق شده مشاهده نگردید ($S/N < 3$).

ترکیبات آلی هالوژنه در نمونه های آب با استفاده از شناسایی کسب الکترون GC/MS یا GC بعد از استخراج تعیین گردید. استون و 2-دودکانول به عنوان حللهای پراکنشی و ماده استخراجی به ترتیب استفاده گردید. بعد از سانتریفوژ برای مدت 5 دقیقه در 6000 rpm ، لوله شیشه ای به یک ظرف شیشه ای حاوی یخ خرد شده منتقل شد. حلal آلی در عرض 5 دقیقه جامدسازی گردید. حلal جامدسازی شده به سرعت در درجه حرارت اتاق ذوب گردید و به کروماتوگراف گازی برای آنالیز تزریق شد.

تکنیک DLLME-SFO برای تعیین دلولوگزتین در نمونه های پلاسمای انسانی توسط HPLC با شناسایی فلورسانس استفاده گردید. ۱-آندکانول به عنوان یک ماده تحت استخراج استفاده گردید. بعد از رسوب پروتئین، با استفاده از یک مخلوط محلول سولفات روی و استونیتریل، دلولوگزتین در یک محلول نمونه آلکالین به سرعت به ۵۰ میکرولیتر از ۱-آندکانول (حلال ماده تحت استخراج) استخراج گردید. حلال پراکنشی استفاده نگردید چرا که مقادیر اندکی از استونیتریل باقیمانده، که به شکل یک واکنشگر رسوب دهنده پروتئین عمل کرده بود، نیز به عنوان یک پراکنش کننده استفاده گردید، ازا بنرو، مصرف حلال آلی تا آنجا که ممکن بود کاهش یافت. امولسیون سانتریفوج گردید و قطرات ریز روی بالای محلول نمونه شناور گردید. قطرات شناور در یک حمام یخ جامدسازی گردید و به سهولت منتقل شد. در شرایط بهینه، یک عامل تعیین غلظت پیش از آنالیز به اندازه ۹۸ بدست آمد.

ترکیب DLLME با CE و طیف سنجی جرمی زمان پرواز برای غربالگری ۳۰ ترکیب سمشناسی (آمفتابین ها و مشتقاش، تریاک و کوکائین و متابولیت ها و داروهایش) در نمونه های ادرار ارزیابی گردید. یک طراحی Plackett-Burmann برای تحقیق روی اثرات هفت فاکتور روی کارایی استخراج استفاده گردید. عوامل آزمایشی عبارت بودند از: حجم ۱M NaOH استفاده شده برای تنظیم pH، حجم مخلوط حلال، نسبت بین حجم های پراکنشی و حلال استخراج، وجود هم زدن، زمان استخراج، سرعت سانتریفوج و زمان سانتریفوج. دی کلرومتان و ایزوپروپانول به ترتیب به عنوان حلال استخراج و حلال پراکنشی انتخاب گردیدند. نتایج طراحی آزمایشی نشان داد که حجم مخلوط حلال و زمان استخراج یک اثر قوی روی عامل تعیین غلظت پیش از آنالیز با اثرات مثبت و منفی به ترتیب داشته است. سایر عوامل بررسی کننده یک اثر مثبتی را روی استخراج برخی ترکیبات و اثر منفی روی فاکتور تعیین غلظت پیش از آنالیز در سایر ترکیبات داشته است.

که با HPLC-UV همراه بود برای تعیین الکالوئیدهای تریاک (مورفین، کدئین، پاپاورین و نازکاپین) در پلاسمای انسانی استفاده گردید. ۱-آندکانول و استون به عنوان ماده استخراج شده و حلالهای پراکنش به ترتیب استفاده شدند. شرایط بهینه سازی شده برای استخراج عبارت بود از pH برابر ۹ و افزودن NaCl با درصد حجمی ۱ درصدی و زمان استخراج ۳۰ ثانیه ای.

که با HPLC-UV ترکیب شده برای تعیین سه داروی روانگردان (آمی تریپتیلین، کلومیپرامین، و تیوریدازین) در نمونه های ادرار استفاده گردید. تعیین روی یک ستون C8 اجرا شد. پارامترهای استخراجی بهینه سازی شده و سرانجام $20 \mu\text{L} \text{CCl}_4$ به عنوان حلال استخراج، 0.5mL از استونیتریل به عنوان پراکنده کننده، pH برابر با 10، و زمان استخراج 3 دقیقه ای به عنوان شرایط استخراج بهینه درنظر گرفته شد. این روش به طور موفقیت آمیزی برای نمونه های ادرار واقعی بکار بسته شد.

پراکنشی-مایع یونی در ترکیب با استخراج فاز میکروجامد و HPLC برای تعیین TCA ها در نمونه های آب ابداع گردید. 20 میکرولیتر از 1-هگزیل-3-متیل ایمیدازولیوم به عنوان ماده استخراج شده و حلالهای پراکنشی به ترتیب استفاده گردید. بعد از این، وسیله استخراج فاز میکروجامد حاوی یک چارچوب ایمیدازولات 4 زئولیت ماده تازه به محلول نمونه اضافه گردید و یک دقیقه از استخراج با یاری گرداب اجرا گردید.

جدول 2-کاربردهای مختلف DLLME در ماتریس های مختلف

منابع	LDR	LOD _a	حلال پراکنشی	حلال استخراج	ماتریس نمونه	ماده آنالیز شده
[65]	0.01–6.83	1.8134.1	Methanol	[C6MIM][PF6]	Banana	Pesticides
[81]	0.02–4.5 ppm	0.002–0.005 ppm	Acetonitrile	$\text{CHCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1, v/v)	Grains	Neonicotinoid insecticides
[82]	0.1–1000	0.0012–0.016	Acetonitrile	Tetrachloroethane	Water and fruit juice	Triazophos and carbaryl pesticides
[83]	0.02–8.3 ppm	0.001–0.009 ppm	Acetonitrile	CCl_4	Soil and marine sediment	Organophosphorus pesticides
[84]	1–300	0.23–0.48	—	[C8MIM][PF6]	Water	Bisphenol A, 4-n-nonylphenol, 4-tert-Octylphenol
[85]	3–2000	0.1, 0.6	Acetonitrile	1,1,2,2-tetrachloroethane	Honey	chloramphenicol and thiamphenicol
[86]	0.1–200	0.026–0.071	Methanol	Toluene	Environmental water	Trace fungicides
[87]	0.001–10 ppm	0.1–0.5	Acetonitrile	CHCl_3	Water	N-Methylcarbamate insecticides
[88]	0.1–50.0	0.01–0.03	Acetone	Chlorobenzene	Acetanilide herbicides	Pesticide residues
[89]	0.01–6.0 ppm	0.0027–0.25 ppm	Acetonitrile	CCl_4	Greenhouse tomato	Organophosphorus pesticides residues
[90]	0.5–1000	0.1–0.5	Acetone	Chlorobenzene	Tomato	Neonicotinoid insecticides
[91]	2.7–200	0.8–1.2	Acetonitrile	CHCl_3	Cucumber	Organochlorine pesticides
[92]	0.1–20	0.02–0.15	Acetonitrile	Chloroform	Honey	Aluminum
[93]	1.0–250.0	0.8	Acetone	1-Undecanol	Water	Multiclass pesticides
[94]	0.08–40.0	0.1–50.0 ppt	Acetonitrile	Trichloroethane	Water	Organophosphorus pesticides
[95]	1–10,000 ppt	0.2–1.5 ppt	Acetone	Chlorobenzene	Water	Carbamate pesticides
[96]	0.005–20	0.001–0.050	Acetonitrile	Toluene	Agricultural products	Benzimidazole fungicides
[97]	0.1–500	0.1–0.5	Acetonitrile	n-Hexane	Environmental water	Polycyclic aromatic hydrocarbons
[98]	0.05–50	3.7–39.1 ppt	Acetone	Toluene	Aqueous samples	N-Methylcarbamates
[99]	4.7–10,000 ppt	1–144 ppt	Acetonitrile	Dodecyl acetate	Rhodium	Organochlorine pesticides
[100]	1–10,000 ppt	0.5–5.0 ppt	Water containing 1 mg/L Tween 80	2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylamino phenol	—	Polymer
[101]	4.0–500.0	0.37	—	Propionic acid	Water	Water
[102]	0.01–10.0	0.0003–0.0078	1-Bromo-3-methylbutane	Carbon tetrachloride	Environmental water	Pb
[103]	0.01–100	0.95 ppt	Ethanol	1-Dodecanol	Urine	Macrolide antibiotics
[104]	0.025–4.0 ppm	10–40	Methanol	CCl_4	Urine	Psychotropic drugs
[79]	0.02–6.0 ppm	Acetonitrile	1-Butyl methylimidazolium	—	Dried blood spot	Salmeterol
[105]	1.0–5.0	68.0–165.0	Ethanol	Methyltriptycylammonium thiosalicylate	Water	Palladium
[106]	0.1–5	2.4 ppt	Methanol	—	Environmental water	Hg, CH_3Hg
[107]	0.5–100	0.03–0.4	Isopropyl alcohol	—	Water	As, Sb
[47]	0.05–5.0	0.01–0.05	Methanol	Dichloromethane	Urine	7-Aminofunitrazepam
[108]	0.05–2.5	0.025	—	Chloroform	Fruit juice	Pyrethroid insecticides

^a LOD and LDR units are in ppb except those specified. LOD = limit of detection.

بعد از 45 دقیقه از واجذب با یاری صوت دهی، 10 میکرولیتر حلal جذب به یک سیستم HPLC برای تحلیل تزریق گردید. منحنی های کالیبراسیون در دامنه 1 الی $1000 \mu\text{g/L}$ خطی گردید.

شمیرانی و جعفروند از میسلهای معکوس دکانوئیک اسید پراکنش شده در آب تتراهیدروفوران به عنوان حلal فوق مولکولی برای استخراج سبز مالاکیت در فاضلاب صنعت منسوجات استفاده گردید. با بکارگیری این روش،

معایب DLLME نظیر یک قابلیت استخراج تنها ماده آنالیز شده هیدروفوبیک و با استفاده از حللهای آلی سمی و خطرناک به عنوان حلال استخراج، و معایب های روشهای استخراج مبتنی بر هم انباشت نظیر عملیات همزدن زمانبر و کاربر اجتناب شده است. در این تکنیک THF یک نقش دوگانه ای را ایفا می کند و نه تنها به شکل حلال پراکنشی عمل می کند بلکه باعث خودمونتاژی اسیددکانوییک می شود. تحت شرایط بهینه سازی، یک دامنه خطی به اندازه $4\mu\text{g/L}$ برابر با $\text{LOD} = 18-256 \mu\text{g/L}$ بدست آمد.

سایر کاربردهای DLLME در ماتریس های مختلف در جدول ۲ فهرست گردیده است.

۴-نتیجه گیری ها

به دلیل مزیت های مفید روش HFLPME و DLLMF ، کاربردهای آنها در استخراج و تعیین غلظت انواع مختلف ماده های آنالیز شده در ماتریس های مختلف رو به رشد می باشد. مزیت های اصلی روشهای DLLME و HFLPME مصرف حجم های پایین حللهای آلی و زمانهای استخراج کوتاه می باشد. هرچند این تکنیک ها از یک مقدار کوچک حللهای آلی استفاده می کند، اقدامات و پیشرفت های جدیدی مبتنی بر استفاده از حللهای با سمیت کم نظیر مایعات یونی و حللهای مافوق مولکولی می باشد. استفاده از این حللهای منجر به کاهش کل زمان آنالیز می شود.

REFERENCES

- [1] Majors RE. An overview of sample preparation. *LC-GC Int* 1991;4:10–4.
- [2] Hennion MC. Sample handling strategies for the analysis of organic compounds in environmental water samples. In: Barcelo D, editor. *Sample handling and trace analysis of pollutants, techniques, applications and quality assurance*. Amsterdam: Elsevier; 2000. p. 9.
- [3] Hadjimohammadi M, Karimyan H, Sharifi V. Hollow fibre-based liquid phase microextraction combined with high-performance liquid chromatography for the analysis of flavonoids in *Echinophora platyloba* DC. and *Mentha piperita*. *Food Chem* 2013;141:731–5.
- [4] Sarafraz-Yazdi A, Amiri A. Liquid-phase microextraction. *Trends Anal Chem* 2010;29:1–14.
- [5] Pedersen-Bjergaard S, Rasmussen KE. Liquid–liquid microextraction for sample preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis. *Anal Chem* 1999;71:2650–6.
- [6] Hadjimohammadi M, Soltani M, Sharifi V. Use of hollow fiber liquid phase microextraction and HPLC for extraction and determination of apigenin in human urine after consumption of *Satureja sahendica* Bornm. *J Chromatogr B* 2012;900:85–8.
- [7] Zhao L, Lee HK. Liquid-Phase microextraction combined with hollow fiber as a sample preparation technique prior to

- gas chromatography/mass spectrometry. *Anal Chem* 2002;74:2486–92.
- [8] Wang TX, Yan-Xi S, Rui-Ping W, Gu-Yang Y. Determination of trace bisphenol A in water using three-phase hollow fiber liquid-phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography. *Chinese J Anal Chem* 2012;40:1409–14.
- [9] Ebrahimi M, Es'haghi Z, Samadi F, Hasseini M. Ionic liquid mediated sol-gel sorbents for hollow fiber solid-phase microextraction of pesticide residues in water and hair samples. *J Chromatogr A* 2011;1218:8313–21.
- [10] Liu W, Wei Z, Zhang Q, Wu F, Lin Z, Lu Q, Lin F, Guonian C, Zhang L. Novel multifunctional acceptor phase additive of water-miscible ionic liquid in hollow-fiber protected liquid phase microextraction. *Talanta* 2012;88:43–9.
- [11] Zeng C, Lin Y, Zhou N, Zheng J, Zhang W. Room temperature ionic liquids enhanced the speciation of Cr(VI) and Cr(III) by hollow fiber liquid phase microextraction combined with flame atomic absorption spectrometry. *J Hazard Mater* 2012;237–238:365–70.
- [12] Ma X, Huang M, Li Z, Wu J. Hollow fiber supported liquid-phase microextraction using ionic liquid as extractant for preconcentration of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes from water sample with gas chromatography-hydrogen flame ionization detection. *J Hazard Mater* 2011;194:24–9.
- [13] Moradi M, Yamini Y, Rezaei F, Tahmasebi E, Esrafil A. Development of a new and environment friendly hollow fiber-supported liquid phase microextraction using vesicular aggregate-based supramolecular solvent. *Analyst* 2012;137:3549–57.
- [14] Rezaei F, Yamini Y, Moradi M, Daraei B. Supramolecular solvent-based hollow fiber liquid phase microextraction of benzodiazepines. *Anal Chim Acta* 2013;804:135–42.
- [15] Rasmussen KE, Pedersen-Bjergaard S. Developments in hollow fibre-based, liquid-phase microextraction. *Trends Anal Chem* 2004;23:1–10.
- [16] Xiong J, Hu B. Comparison of hollow fiber liquid phase microextraction and dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of organosulfur pesticides in environmental and beverage samples by gas chromatography with flame photometric detection. *J Chromatogr A* 2008;1193:7–18.
- [17] Yang Y, Chen J, Shi Y. Determination of aconitine, hypaconitine and mesaconitine in urine using hollow fiber liquid-phase microextraction combined with high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr B* 2010;878:2811–6.
- [18] Pedersen-Bjergaard S, Rasmussen KE, Jönsson JA. Liquid phase microextraction (LPME) utilizing porous hollow fibers. In: Pawliszyn J, Lord HL, editors. *Handbook of sample preparation*. Hoboken: John Wiley & Sons; 2010. p. 125–48.
- [19] Gjelstad A, Jensen H, Rasmussen KE, Pedersen-Bjergaard S. Kinetic aspects of hollow fiber liquid-phase microextraction and electroporemembrane extraction. *Anal Chim Acta* 2012;742:10–6.
- [20] Sarafraz Yazdi A, Raouf Yazdinezhad S, Akhondzadeh J. Simultaneous derivatization and extraction of iodine from milk samples by hollow fiber liquid-phase microextraction followed by gas chromatography-electron capture detection. *J Iran Chem Soc* 2013;10:543–51.
- [21] Ghambaryan M, Yamini Y, Esrafil A. Three-phase hollow fiber liquid-phase microextraction based on two immiscible organic solvents for determination of tramadol in urine and plasma samples. *J Pharm Biomed Anal* 2011;56:1041–5.
- [22] Ramos Payan M, Lopez MAB, Fernandez-Torres R, Gonzalez JAO, Mochon MC. Hollow fiber-based liquid phase microextraction (HF-LPME) as a new approach for the HPLC determination of fluoroquinolones in biological and environmental matrices. *J Pharm Biomed Anal* 2011;55:332–41.
- [23] Xiao Q, Hu B. Hollow fiber-liquid phase microextraction combined with gas chromatography for the determination of phenothiazine drugs in urine. *J Chromatogr B* 2010;878:1599–604.
- [24] Al Azzam KM, Makahleah A, Saad B, Mansor SM. Hollow fiber liquid-phase microextraction for the determination of trace amounts of rosiglitazone (anti-diabetic drug) in biological fluids using capillary electrophoresis and high performance liquid chromatographic methods. *J Chromatogr A* 2010;1217:3654–9.
- [25] Jiang H, Hu B, Chen B, Zu W. Hollow fiber liquid phase microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of methylmercury in human hair and sludge samples. *Spectrochim Acta Part B* 2008;63:770–6.
- [26] Meng L, Liu X, Wang B, Shen G, Wang Z, Guo M. Simultaneous derivatization and extraction of free cyanide in biological samples with home-made hollow fiber-protected headspace liquid-phase microextraction followed by capillary electrophoresis with UV detection. *J Chromatogr B* 2009;877:3645–51.
- [27] Ebrahimpour H, Yamini Y, Abedi Firozjaei H, Kamarei F, Tavassoli N, Rouimi MR. Hollow fiber-based liquid phase microextraction combined with high-performance liquid chromatography for the analysis of gabapentin in biological samples. *Anal Chim Acta* 2010;665:221–6.
- [28] Pantaleao LN, Paranhos BAPB, Yonamine M. Hollow-fiber liquid-phase microextraction of amphetamine-type stimulants in human hair samples. *J Chromatogr A* 2012;1254:1–7.
- [29] Abulhassani J, Manzoori JL, Amjadi M. Hollow fiber based-liquid phase microextraction using ionic liquid solvent for preconcentration of lead and nickel from environmental and biological samples prior to determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *J Hazard Mater* 2010;176:481–6.
- [30] Shrivastava K, Patel DK. Ultrasound assisted-hollow fibre liquid-phase microextraction for the determination of selenium in vegetable and fruit samples by using GF-AAS. *Food Chem* 2011;124:1673–7.
- [31] Saleh A, Yamini Y, Faraji M, Shariati S, Rezaee M. Hollow fiber liquid phase microextraction followed by high performance liquid chromatography for determination of ultra-trace levels of Se(IV) after derivatization in urine, plasma and natural water samples. *Journal of Chromatography B* 2009;877:1758–64.
- [32] Li P, Duan J, Hu B. High-sensitivity capillary electrophoresis for speciation of organomercury in biological samples using hollow fiber-based liquid-liquid-liquid microextraction combined with on-line preconcentration by large-volume sample stacking. *Electrophoresis* 2008;29:3081–9.
- [33] López-García I, Rivas RE, Hernández-Córdoba M. Hollow fiber based liquid-phase microextraction for the determination of mercury traces in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal Chim Acta* 2012;743:69–74.
- [34] Sarafraz-Yazdi A, Amiri A, Rounagh G, Eshtiagh-Hosseini H. Determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in urine by hollow-fiber liquid membrane-protected solid-phase microextraction based on sol-gel fiber coating. *J Chromatogr B* 2012;908:67–75.
- [35] Ensafi AA, Allafchian AR, Saraji M, Farajmand B. In-situ differential pulse anodic stripping voltammetry combined with hollow fiber-based liquid-three phase microextraction

- for determination of mercury sing Au-nanoparticles sol-gel modified Pt-wire. *Talanta* 2012;99:335–41.
- [36] Margui E, Sagües M, Queralt I, Hidalgo M. Liquid phase microextraction strategies combined with total reflection X-ray spectrometry for the determination of low amounts of inorganic antimony species in waters. *Anal Chim Acta* 2013;786:8–15.
- [37] Barahona F, Cjelstad A, Federsen-Bjergaard S, Rasmussen KE. Hollow fiber-liquid-phase microextraction of fungicides from orange juices. *J Chromatogr A* 2010;1217:1989–94.
- [38] Saraji M, Jafari MT, Sherafatmand H. Hollow fibers-based liquid–liquid–liquid microextraction combined with electrospray ionization-ion mobility spectrometry for the determination of pentazocine in biological samples. *J Chromatogr A* 2010;1217:5173–8.
- [39] Bedendo GC, Jardim MCSF, Carasek E. A simple hollow fiber renewal liquid membrane extraction method for analysis of sulfonamides in honey samples with determination by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A* 2010;1217:6449–54.
- [40] Ghambaryan M, Yamini Y, Esrafilzadeh A. Three-phase hollow fiber microextraction based on two immiscible organic solvents for determination of tricyclic antidepressant drugs: comparison with conventional three-phase hollow fiber microextraction. *J Chromatogr A* 2012;1222:5–12.
- [41] Wang J, Du Z, Yu W, Qu S. Detection of seven pesticides in cucumbers using hollow fibre-based liquid phase microextraction and ultra-high pressure liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A* 2012;1247:10–7.
- [42] González-Curbelo MA, Hernández-Borges J, Borges-Miquel TM, Rodríguez-Delgado MA. Determination of organophosphorus pesticides and metabolites in cereal-based baby foods and wheat flour by means of ultrasound-assisted extraction and hollow-fiber liquid-phase microextraction prior to gas chromatography with nitrogen phosphorus detection. *J Chromatogr A* 2013;1313:166–74.
- [43] Hadi H, Makableh A, Saad B. Hollow fiber liquid-phase microextraction combined with high performance liquid chromatography for the determination of trace mitiglinide in biological fluids. *J Chromatogr B* 2012;895–896:131–6.
- [44] De Freitas DF, Porto CED, Vieira EP, De Siqueira MEPR. Three-phase, liquid-phase microextraction combined with high performance liquid chromatography-fluorescence detection for the simultaneous determination of fluoxetine and norfluoxetine in human plasma. *J Pharm Biomed Anal* 2010;51:170–7.
- [45] Sun X, Zhu F, Xi J, Lu T, Liu H, Tong Y, Ouyang G. Hollow fiber liquid-phase microextraction as clean-up step for the determination of organophosphorus pesticides residues in fish tissue by gas chromatography coupled with mass spectrometry. *Mar Pollut Bull* 2011;63:102–7.
- [46] Hansson H, Lagerström M, Åberg M, Nilsson U. Dynamic hollow-fibre liquid phase microextraction of dinitrophenols from human plasma: optimization of an extraction flow system using experimental design methodology. *Talanta* 2009;79:633–8.
- [47] Carletto JS, Carasek E, Welz B. Hollow-fiber liquid–liquid–solid micro-extraction of lead in soft drinks and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta* 2011;84:989–94.
- [48] Hyder M, Aguilar LI, Cenbergs J, Sandahl M, Wesén C, Jönsson JA. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from organic aerosols using hollow fiber micro-porous membrane liquid–liquid extraction (HF-MMLLE) followed by gas chromatography–mass spectrometry analysis. *Talanta* 2011;85:919–26.
- [49] Bedendo GC, Jardim MCSF, Carasek E. Multiresidue determination of pesticides in industrial and fresh orange juice by hollow fiber microporous membrane liquid–liquid extraction and detection by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *Talanta* 2012;88:573–80.
- [50] Rezaee M, Assadi Y, Milani Hosseini M, Aghaei E, Ahmadi F, Berijani S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid–liquid microextraction. *J Chromatogr A* 2006;1116:1–9.
- [51] Khalili-Zanjani MR, Yamini Y, Yazdanfar N, Shariati S. Extraction and determination of organophosphorus pesticides in water samples by a new liquid phase microextraction–gas chromatography–flame photometric detection. *Anal Chim Acta* 2008;606:202–8.
- [52] Farajzadeh MA, Seyed SE, Shalamzari MS, Barnorowat M. Dispersive liquid–liquid microextraction using extraction solvent lighter than water. *J Sep Sci* 2009;32:3191–200.
- [53] Xu H, Ding Z, Lv L, Song D, Feng YQ. A novel dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples. *Anal Chim Acta* 2009;636:28–33.
- [54] Bidabadi MS, Dadfarnia S, Shabani AMH. Solidified floating organic drop microextraction (SFODME) for simultaneous separation/preconcentration and determination of cobalt and nickel by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). *J Hazard Mater* 2009;166:291–6.
- [55] Cruz-Vera M, Lucena R, Cardenas S, Valcarcel M. One-step in-syringe ionic liquid-based dispersive liquid–liquid microextraction. *J Chromatogr A* 2009;1216:6459–65.
- [56] Zhou Q, Bai H, Xie G, Xiao J. Trace determination of organophosphorus pesticides in environmental samples by temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid-phase microextraction. *J Chromatogr A* 2008;1188:148–53.
- [57] Liu Y, Zhao E, Zhu W, Gao H, Zhou Z. Determination of four heterocyclic insecticides by ionic liquid dispersive liquid–liquid microextraction in water samples. *J Chromatogr A* 2009;1216:885–91.
- [58] Zhao RS, Wang SS, Cheng CG. Rapid enrichment and sensitive determination of tetrabromobisphenol A in environmental water samples with ionic liquid dispersive liquid-phase microextraction prior to HPLC–ESIMS–MS. *Chromatographia* 2011;73:793–7.
- [59] Li Z, Chen F, Wang X, Wang C. Ionic liquids dispersive liquid–liquid microextraction and high-performance liquid chromatographic determination of ibuprofen and valsartan in human urine. *Biomed Chromatogr* 2013;27:254–8.
- [60] Jafarvand S, Shemirani F. Supramolecular-based dispersive liquid–liquid microextraction: a novel sample preparation technique utilizes coacervates and reverse micelles. *J Sep Sci* 2011;34:455–61.
- [61] Herrera-Herrera AV, Asensio-Ramos M, Hernandez-Borges J, Rodriguez-Delgado MA. Dispersive liquid–liquid microextraction for determination of organic analytes. *Trends Anal Chem* 2010;29:728–51.
- [62] Leong M, Huang S. Dispersive liquid–liquid microextraction method based on solidification offloading organic drop combined with gas chromatography with electron-capture or mass spectrometry detection. *J Chromatogr A* 2008;1211:8–12.
- [63] Kocirova L, Balogh IS, Sandrejova J, Andrich V. Recent advances in dispersive liquid–liquid microextraction using organic solvents lighter than water. A review. *Microchem J* 2012;102:11–7.
- [64] Wu Q, Wang C, Liu Z, Wu C, Zeng X, Wen J, Wang Z. Dispersive solid-phase extraction followed by dispersive liquid–liquid microextraction for the determination of

- some sulfonylurea herbicides in soil by high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr A* 2009;1216:5504–10.
- [65] Ravelo-Perez LM, Hernández-Borges J, Asensio-Ramos M, Rodriguez-Delgado MA. Ionic liquid based dispersive liquid–liquid microextraction for the extraction of pesticides from bananas. *J Chromatogr A* 2009;1216:7336–45.
- [66] Rusnáková L, Andruch V, Balogh IS, Skrliková J. A dispersive liquid–liquid microextraction procedure for determination of boeon in water after ultrasound-assisted conversion to tetrafluoroborate. *Talanta* 2010;85:541–5.
- [67] Rezaee M, Yamini Y, Faraji M. Evolution of dispersive liquid–liquid microextraction method. *J Chromatogr A* 2010;1217:2342–57.
- [68] Liang P, Sang H. Determination of trace lead in biological and water samples with dispersive liquid–liquid microextraction preconcentration. *Anal Biochem* 2008;380:21–5.
- [69] Jahromi EZ, Bidari A, Assadi Y, Hosseini MRM, Jamali MR. Dispersive liquid–liquid microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry: ultra trace determination of cadmium in water samples. *Anal Chim Acta* 2007;585:305–11.
- [70] Rivas RE, Lopez-Garcia I, Hernandez-Cordoba M. Determination of traces of lead and cadmium using dispersive liquid–liquid microextraction followed by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Microchim Acta* 2009;166:355–61.
- [71] Rivas RE, Lopez-Garcia I, Hernandez-Cordoba M. Speciation of very low amounts of arsenic and antimony in waters using dispersive liquid–liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim Acta B* 2009;64:329–33.
- [72] Nagaraju D, Huang SD. Determination of triazine herbicides in aqueous samples by dispersive liquid–liquid microextraction with gas chromatography–ion trap mass spectrometry. *J Chromatogr A* 2007;1161:89–97.
- [73] Fernandez P, Gonzalez C, Peña MT, Carro AM, Lorenzo RA. A rapid ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction followed by ultra-performance liquid chromatography for the simultaneous determination of seven benzodiazepines in human plasma samples. *Anal Chim Acta* 2013;767:88–96.
- [74] Meng L, Wang B, Luo F, Shen G, Wang Z, Guo M. Application of dispersive liquid–liquid microextraction and CE with UV detection for the chiral separation and determination of the multiple illicit drugs on forensic samples. *Forensic Sci Int* 2011;209:42–7.
- [75] Seidi S, Yamini Y, Rezazadeh M. Combination of electromembrane extraction with dispersive liquid–liquid microextraction followed by gas chromatographic analysis as a fast and sensitive technique for determination of tricyclic antidepressants. *J Chromatogr B* 2013;913:138–46.
- [76] Suh JH, Lee YY, Lee HJ, Kang M, Hur Y, Lee SN, Yang DH, Han SB. Dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic droplets followed by high performance liquid chromatography for the determination of duloxetine in human plasma. *J Pharm Biomed Anal* 2013;75:214–9.
- [77] Kohler I, Schappeler J, Sierra T, Rudaz S. Dispersive liquid–liquid microextraction combined with capillary electrophoresis and time-of-flight mass spectrometry for urine analysis. *J Pharm Biomed Anal* 2013;73:82–9.
- [78] Ahmadi-Jouibari T, Fattahi N, Shamsipur M, Pirsahab M. Dispersive liquid–liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography–ultraviolet detection to determination of opium alkaloids in human plasma. *J Pharm Biomed Anal* 2013;85:14–20.
- [79] Xiong C, Ruan J, Cai Y, Tang Y. Extraction and determination of some psychotropic drugs in urine samples using dispersive liquid–liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography. *J Pharm Biomed Anal* 2009;49:572–8.
- [80] Ge D, Lee HK. Ionic liquid based dispersive liquid–liquid microextraction coupled with micro-solid phase extraction of antidepressant drugs from environmental water samples. *J Chromatogr A* 2013;1317:217–22.
- [81] Wang P, Yang X, Wang J, Cui J, Dong AJ, Zhao HT, Zhang LW, Wang ZY, Xu RB, Li WJ, Zhang YC, Zhang H, Jing J. Multi-residue method for determination of seven neonicotinoid insecticides in grains using dispersive solid-phase extraction and dispersive liquid–liquid micro-extraction by high performance liquid chromatography. *Food Chem* 2012;134:1691–8.
- [82] Fu L, Liu X, Hu J, Zhao X, Wang H, Wang X. Application of dispersive liquid–liquid microextraction for the analysis of triazophos and carbaryl pesticides in water and fruit juice samples. *Anal Chim Acta* 2009;632:289–95.
- [83] Naeeni MH, Yamini Y, Rezaee M. Combination of supercritical fluid extraction with dispersive liquid–liquid microextraction for extraction of organophosphorus pesticides from soil and marine sediment samples. *J Supercrit Fluid* 2011;57:219–26.
- [84] Zhou Q, Gao Y, Xie G. Determination of bisphenol A, 4-nonylphenol, and 4-tert-octylphenol by temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid-phase microextraction combined with high performance liquid chromatography–fluorescence detector. *Talanta* 2011;85:1598–602.
- [85] Chen H, Chen H, Ying J, Huang J, Liao L. Dispersive liquid–liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography as an efficient and sensitive technique for simultaneous determination of chloramphenicol and thiamphenicol in honey. *Anal Chim Acta* 2009;632:80–5.
- [86] Xia Y, Cheng M, Guo F, Wang X, Cheng J. In-syringe demulsified dispersive liquid–liquid microextraction and high performance liquid chromatography–mass spectrometry for the determination of trace fungicides in environmental water samples. *Anal Chim Acta* 2012;724:47–53.
- [87] Khodadoust S, Hadjimohammadi M. Determination of N-methylcarbamate insecticides in water samples using dispersive liquid–liquid microextraction and HPLC with the aid of experimental design and desirability function. *Anal Chim Acta* 2011;699:113–9.
- [88] Sha-Sha B, Zhi L, Xiao-Huan Z, Chun W, Zhi W. Graphene-based magnetic solid phase extraction-dispersive liquid–liquid microextraction combined with gas chromatographic method for determination of five acetanilide herbicides in water and green tea samples. *Chinese J Anal Chem* 2013;41:1177–82.
- [89] Melo A, Cunha SC, Mansilha C, Aguiar A, Pinho O, Ferreira IMPLVO. Monitoring pesticide residues in greenhouse tomato by combining acetonitrile-based extraction with dispersive liquid–liquid microextraction followed by gas-chromatography–mass spectrometry. *Food Chem* 2012;135:1071–7.
- [90] Bidari A, Ganjali MR, Norouzi P, Milani Hosseini MR, Assadi Y. Sample preparation method for the analysis of some organophosphorus pesticides residues in tomato by ultrasound-assisted solvent extraction followed by dispersive liquid–liquid microextraction. *Food Chem* 2011;126:1840–4.

- [91] Zhang S, Yang X, Yin X, Wang C, Wang Z. Dispersive liquid–liquid microextraction combined with sweeping micellar electrokinetic chromatography for the determination of some neonicotinoid insecticides in cucumber samples. *Food Chem* 2012;133:544–50.
- [92] Zacharis CK, Rotsias I, Zachariadis PG, Zotos A. Dispersive liquid–liquid microextraction for the determination of organochlorine pesticide residues in honey by gas chromatography-electron capture and ion trap mass spectrometric detection. *Food Chem* 2012;134:1665–72.
- [93] Rezaee M, Yamini Y, Khanchi A, Faraji M, Saleh A. A simple and rapid new dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic drop combined with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry for preconcentration and determination of aluminium in water samples. *J Hazard Mater* 2010;178:766–70.
- [94] Carro AM, Fernandez S, Racamonde I, Garcia-Rodriguez D, Gonzalez P, Lorenzo RA. Dispersive liquid–liquid microextraction coupled with programmed temperature vaporization-large volume injection-gas chromatography-tandem mass spectrometry for multiclass pesticides in water. *J Chromatogr A* 2012;1233:134–43.
- [95] Samadi S, Sereshti H, Assadi Y. Ultra-preconcentration and determination of thirteen organophosphorus pesticides in water samples using solid-phase extraction followed by dispersive liquid–liquid microextraction and gas chromatography with flame photometric detection. *J Chromatogr A* 2012;1219:61–5.
- [96] Chen H, Chen S, Li S. Low-density extraction solvent-based solvent terminated dispersive liquid–liquid microextraction combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of carbamate pesticides in water samples. *J Chromatogr A* 2010;1217:1244–8.
- [97] Guo B, Huang Z, Wang M, Wang X, Zhang Y, Chen B, Li Y, Yan H, Yao S. Simultaneous direct analysis of benzimidazole fungicides and relevant metabolites in agricultural products based on multifunction dispersive solid-phase extraction and liquid chromatography–mass spectrometry. *J Chromatogr A* 2010;1217:4796–807.
- [98] Guo L, Lee HK. Low-density solvent-based solvent demulsification dispersive liquid–liquid microextraction for the fast determination of trace levels of sixteen priority polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples. *J Chromatogr A* 2011;1218:5040–6.
- [99] Moreno-González D, Gámez-Gracia L, Bosque-Sendra JM, García-Campana AM. Dispersive liquid–liquid microextraction using a low density extraction solvent for the determination of 17 N-methylcarbamates by micellar electrokinetic chromatography–electrospray–mass spectrometry employing a volatile surfactant. *J Chromatogr A* 2012;1247:26–34.
- [100] Li Y, Chen P, Huang S. Water with low concentration of surfactant in dispersed solvent-assisted emulsion dispersive liquid–liquid microextraction for the determination of organochlorine pesticides in aqueous samples. *J Chromatogr A* 2013;1300:51–7.
- [101] Molaeakbari E, Mostafavi A, Afzali D. Ionic liquid ultrasound assisted dispersive liquid–liquid microextraction method for preconcentration of trace amounts of rhodium prior to flame atomic absorption spectrometry determination. *J Hazard Mater* 2011;185:647–52.
- [102] Leong M, Chang C, Fuh M, Huang S. Low toxic dispersive liquid–liquid microextraction using halosolvents for extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *J Chromatogr A* 2010;1217:5459–61.
- [103] Zhou Q, Zhao N, Xie G. Determination of lead in environmental waters with dispersive liquid–liquid microextraction prior to atomic fluorescence spectrometry. *J Hazard Mater* 2011;189:48–53.
- [104] Jia S, Li J, Park S, Ryu Y, Park I, Park JH, Hong S, Kwon SW, Lee J. Combined application of dispersive liquid–liquid microextraction based on the solidification of floating organic droplets and charged aerosol detection for the simple and sensitive quantification of macrolide antibiotics in human urine. *J Pharm Biomed Anal* 2013;86:204–13.
- [105] Hatami M, Karimian E, Farhadi K. Determination of salmeterol in dried blood spot using an ionic liquid based dispersive liquid–liquid microextraction coupled with HPLC. *J Pharm Biomed Anal* 2013;85:283–7.
- [106] Liang P, Zhao E, Li F. Dispersive liquid–liquid microextraction preconcentration of palladium in water samples and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta* 2009;77:1854–7.
- [107] Stanisz E, Werner J, Matusewicz H. Mercury species determination by task specific ionic liquid-based ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction combined with cold vapour generation atomic absorption spectrometry. *Microchim J* 2013;110:28–35.
- [108] Melwanki MB, Chen W, Bai H, Lin T, Fuh M. Determination of 7-aminoflunitrazepam in urine by dispersive liquid–liquid microextraction with liquid chromatography–electrospray-tandem mass spectrometry. *Talanta* 2009;78:618–22.
- [109] Boonchiangma S, Ngeontae W, Srijaranai S. Determination of six pyrethroid insecticides in fruit juice samples using dispersive liquid–liquid microextraction combined with high performance liquid chromatography. *Talanta* 2012;88:209–15.



meFa.Com

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



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

✓ لیست مقالات ترجمه شده

✓ لیست مقالات ترجمه شده رایگان

✓ لیست جدیدترین مقالات انگلیسی ISI

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