

## اصول اساسی، عملکرد و کاربردهای روش استخراج با فاز جاذب دیسک چرخان

افروز شکیب فر، سید حمید احمدی\*، محمد حسن امینی

پژوهشکده محیط زیست و فناوریهای پاک، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

\*Email: ahmadi@ccerci.ac.ir

### چکیده

تکنیک استخراج با فاز جاذب دیسک چرخان زیر شاخه ی روش ریز استخراج با فاز جامد است که عمل استخراج روی سطح جامد دیسک صورت می گیرد. این روش بر پایه ی تعادل بین فاز جاذب و فاز آبی است، بنابراین این دو فاز در طول استخراج به طور پیوسته در تماس با یکدیگر و در حال همزده شدن هستند. مزیت اصلی این تکنیک، انتقال جرم سریع و زیاد بین فازها در حین استخراج است. این روش سازگاری بالایی با فازهای جاذب سبز و طبیعی که تجزیه پذیر زیستی هستند، دارد. اتوماسیون در این روش به دلیل سازگاری با دستگاه های تجزیه ای مثل کروماتوگرافی گازی، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا و دستگاه اسپکتروسکوپی جرمی امکان پذیر بوده و با این تکنیک امکان مطالعات زیستی فراهم است. در این مقاله روش های آماده سازی نمونه و ریز استخراج مانند ریز استخراج با فاز جامد و همزن مغناطیسی معرفی گردیده، سپس دلایل جایگزینی روش استخراج با فاز جاذب دیسک چرخان با ریز استخراج های مشابه توضیح داده شده است. در ادامه به انواع فازهای جاذب طبیعی و سنتزی که مناسب برای استخراج گستره ی وسیعی از آنالیت های آبدوست و آبگریز هستند، پرداخته شده است. روش ریز استخراج با فاز جاذب دیسک چرخان بدون حلال و دوستدار محیط زیست است، لذا جزء شیمی سبز محسوب شده و آلاینده ی ندارد.

واژگان کلیدی: استخراج با فاز جاذب دیسک چرخان، فازهای جاذب طبیعی و سنتزی، استخراج بدون حلال، شیمی سبز

## The Fundamentals, Principles and Applications of Rotating Disk Sorptive Extraction

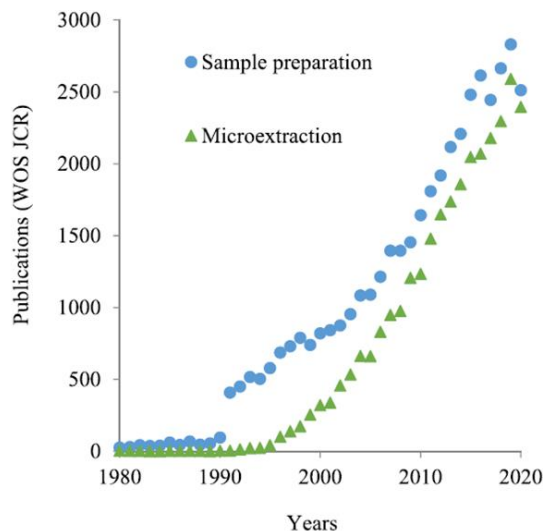
Afroz Shakibfar, Seyed Hamid Ahmadi\*, Mohammad Hassan Amini

Chemistry & Chemical Engineering Research Center of Iran, Environmental Research Center and Clean Technologies, Tehran, Iran

\*Email: [ahmadi@ccerci.ac.ir](mailto:ahmadi@ccerci.ac.ir)

**Abstract:** The extraction technique with the rotating disk sorptive extraction is a branch of solid phase microextraction method, which is performed on the solid surface of the disk. This method is based on the equilibrium between a sorptive phase and the aqueous phase, and these two phases are constantly being stirred and in contact during the extraction. The main advantage of this technique is the fast and high mass transfer between phases during extraction. This method is highly compatible with green and natural adsorbent phases that are biodegradable. Automation in this method is possible due to its compatibility with analytical measurements such as gas chromatography, high-performance liquid chromatography and mass spectroscopy and bio availability studies are feasible with this technique. In this article, sample preparation and microextraction methods such as solid phase micro extraction and stir bar sorptive extraction are introduced, then the reasons for replacing rotating disk sorptive extraction with stir bar sorptive extraction method. In the following, various types of natural and synthetic sorptive phases that are suitable for extracting a wide range of hydrophilic and hydrophobic analytes have been discussed. The method of the rotating disk sorptive extraction is solvent-free and environmentally friendly, therefore it is considered a part of green chemistry and does not pollute.

**Keywords:** Rotating disk sorptive extraction, Natural and synthetic sorptive phases, Solventless extraction, Green chemistry



## مقدمه

آماده سازی نمونه یک مرحله ی بحرانی و حیاتی در اندازه گیری های شیمیایی است، که می تواند منجر به عدم قطعیت بالا در نتایج نهایی شود. اکثر تکنیک های تجزیه ای نیازمند آماده سازی نمونه هستند. این مرحله، به ویژه زمانی که ماتریکس نمونه پیچیده و یا آنالیت بسیار رقیق باشد، برای کاهش اثر ماتریکس و رساندن آنالیت به غلظت بالا به کار می رود. در این مرحله، آنالیت موجود در نمونه پیش تغلیظ و یا از ماتریکس پیچیده جدا شده، تا با روش دستگامی بدون کوچک ترین تداخل ماتریکس آنالیز آن صورت گیرد. داده های پایگاه اطلاعاتی دانشگاهی<sup>۱</sup> نشان می دهد که آماده سازی نمونه در شیمی تجزیه و در روش جداسازی از اهمیت بالایی برخوردار بوده و طی سه دهه ی اخیر به طور گسترده ای توسعه پیدا کرده است. در سال ۱۹۹۰ افزایش چشمگیری از تعداد مقاله های چاپ شده با موضوع این روش ها در زمینه ی شیمی تجزیه مشاهده می شود، که منجر به توسعه ی روش های دستگامی در شیمی تجزیه و به دنبال آن توسعه ی تکنیک های ریز استخراج در آماده سازی نمونه شده است. با گذشت زمان، این روش ها به سمت مینیاتوری شدن پیشروی کرده اند. در سال ۱۹۸۹ روش ریز استخراج با فاز جاذب نقطه ی عطفی در توسعه ی روش های ریز استخراج بوده، که در ابتدا مقالات کمی در مورد این تکنیک چاپ شده ولی در سال ۱۹۹۵ پیشرفت سریعی در چاپ مقالات با موضوع مینیاتوری شدن روش در زمینه ی جداسازی صورت گرفته است. دلایل این پیشرفت، برتری هایی از قبیل سهولت و آسانی روش به دلیل کوچک شدن ابزار و وسایل مورد نیاز برای انجام آزمایش، قابلیت اتوماسیون و مصرف حجم کمی از حلال آلی و یا بدون حلال بودن روش و سازگاری با محیط زیست می باشند (شکل ۱) [۱].

شکل ۱- تعداد مقالات سالانه ی منتشر شده در مورد موضوعات: "آماده سازی نمونه" و "ریز استخراج" (طبق پایگاه داده ی Web of Science؛ بین ژانویه ۱۹۸۰ و نوامبر ۲۰۲۰) [۱].

در روش ریز استخراج با فاز جامد<sup>۲</sup> جاذب پلیمری پلی دی متیل سیلوکسان<sup>۳</sup> روی فیبری از جنس سیلیس گداخته شده، پوشش داده می شود. به دلیل شکنندگی فیبر، روی بستر نگهدارنده ای قرار می گیرد و مانند سرنگ عمل کرده که به آن فیبر SPME می گویند. جنس فیبر SPME دقیقاً مشابه با ستون موئینه در کروماتوگرافی گازی<sup>۴</sup> است. عامل استخراج آنالیت، جذب بر روی جاذب PDMS است. بهترین نوع آنالیز برای ترکیبات بعد از عمل استخراج، واجذب حرارتی با GC است. فیبر SPME را درون سرنگ مربوطه کشیده، سپس به قسمت تزریق GC وصل می شود و پس از واجذب حرارتی آنالیت، از قسمت تزریق GC خارج می گردد. شیوه ی دیگر استفاده از SPME، واجذب شویشی فیبر با حلال و ادامه ی آنالیز با کروماتوگرافی مایع<sup>۵</sup> و به دنبال آن اسپکتروسکوپی جرمی<sup>۶</sup> است. در این روش مقدار ناچیزی از حلال برای عمل شستشو به مصرف می رسد. از مهم ترین برتری های SPME قابلیت اتوماسیون آن است که خودش یک روش آماده سازی

<sup>۲</sup> Solid phase micro extraction (SPME)

<sup>۳</sup> Polydimethylsiloxane (PDMS)

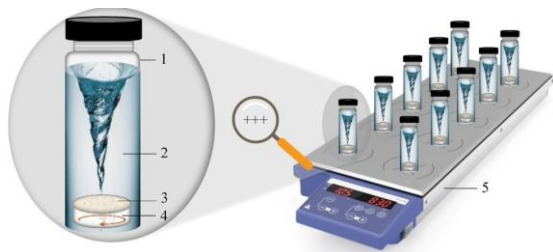
<sup>۴</sup> Gas chromatography (GC)

<sup>۵</sup> Liquid chromatography (LC)

<sup>۶</sup> Mass spectroscopy (MS)

<sup>۱</sup> Web of Science

دیسک به کار رفته به عنوان فاز جاذب بوده و عمل استخراج بر روی آن انجام می‌گیرد. ساختار پایه ی دیسک از جنس تفلون با قطر ۱/۵ سانتی متر است، که فاز جاذب PDMS روی سطح دیسک قرار می‌گیرد. یک آهنربای کوچک درون دیسک جایگذاری شده و امکان چرخش دیسک را فراهم می‌کند. روش استفاده از RDSE در شکل نشان داده شده است (شکل ۲).



شکل ۲- فرآیند RDSE: ۱: فلاسک نمونه برداری ۲: نمونه ۳: فاز جاذب ساکن ۴: دیسک چرخان مغناطیسی از جنس تفلون، ۵: همزن مغناطیسی چند مکانه.

شبهات روش RDSE با SPME و SBSE در این است که این تکنیک‌ها، تعادلی هستند. کارایی استخراج، هنگام به تعادل رسیدن استخراج قابل محاسبه است و با کاهش قطبیت آنالیت و یا با افزایش حجم PDMS کارایی استخراج افزایش می‌یابد. با افزایش این پارامتر، بازیابی آنالیت بیشتر و استخراج بهتری صورت می‌گیرد. خاصیت آبگریزی بالای پلیمر منجر به استخراج آنالیت‌های آبگریز در ماتریکس‌های متفاوت می‌شود. روش‌های RDSE و SBSE به دلیل به کارگیری حجم بیشتری از فاز استخراج کننده، کارایی استخراج بهتری در مقایسه با SPME دارند.

موضوع مهم دیگر در روش‌های ریز استخراج، سرعت استخراج است. توزیع تعادلی آنالیت بین آب و PDMS و انتقال جرم آنالیت بر روی جاذب PDMS، تنها محدود به پدیده ی انتشار نمی‌شود، زیرا آنالیت می‌تواند به لایه ی مرزی آبی نیز که در تماس با سطح جاذب PDMS است، انتشار یابد. ضخامت لایه ی انتشار، زمان تعادل بین محلول آبی و فاز PDMS را مشخص می‌کند. با افزایش انتقال مکانیکی به محلول نمونه، ضخامت این لایه کاهش پیدا

نمونه برای استخراج گستره ای از ترکیبات آلی و معدنی و قطبی و غیرقطبی محسوب می‌شود [۲-۵]. یکی از کاستی‌های SPME، کم بودن قطر فیبر، به دلیل حجم کم جاذب PDMS (۰/۵  $\mu\text{L}$ ) است که روی فیبر پوشش داده می‌شود. در نتیجه، درصد کمی از آنالیت استخراج می‌گردد. برای غلبه بر این محدودیت، در سال ۱۹۹۹ تکنیک ریز استخراج جدیدی با نام استخراج با همزن مغناطیسی<sup>۷</sup> ابداع شد، که عمل هم زدن و استخراج به طور همزمان در محلول نمونه صورت می‌گیرد [۶]. در روش SBSE، لایه ای از PDMS با حجم ۱۲۶-۲۴  $\mu\text{L}$  روی میله ی مغناطیسی در یک لوله ی شیشه ای، پوشش داده شده و حساسیت روش به طور قابل توجهی بیشتر از SPME است، که در آن نگهدارنده مستقیماً روی فیبر نشانده می‌شود [۸-۱۰].

تکنیک‌های SPME و SBSE در استخراج گستره ی وسیعی از نمونه‌ها با جاذب‌های متفاوت روی فاز ساکن، به عنوان ابزار قدرتمندی به شمار می‌روند. از این روش‌ها در استخراج انواع متنوعی از آنالیت‌های آبگریز استفاده می‌شود [۹]. به منظور تکمیل روش‌های SPME و SBSE و افزایش کارایی استخراج، روش ریز استخراج جدیدی با فاز جاذب دیسک چرخان<sup>۸</sup> موازی با این روش‌ها ابداع شد [۷]. در این مقاله ی مروری اصول و کاربردهای اساسی روش RDSE با توجه به جنبه‌های متفاوت آن از قبیل انعطاف پذیری در به کارگیری انواع فازهای جاذب متنوع مانند طبیعی و سنتزی، انطباق با تکنیک‌های دستگاهی مختلف، قابلیت اتوماسیون روش، توانایی استخراج گستره ی وسیعی از نمونه‌ها و امکان مطالعه ی نمونه‌های زیستی، معرفی شده است [۱۱-۱۳].

## ۲. اساس تکنیک استخراج با فاز جاذب دیسک چرخان

<sup>7</sup> Stir bar sorptive extraction (SBSE)

<sup>8</sup> Rotating disk sorptive extraction (RDSE)

ظرف پنی سیلین و در بسته است و در معرض آلودگی های هوا و محیط آزمایشگاهی قرار نمی گیرد [۱۸] (شکل ۲).

### ۳-۲. حالت چرخش موازی دیسک

در حالت چرخش موازی، دیسک از میله ی چرخش که به همزن الکتریکی متصل است، آویزان بوده و کنترل ظرف حاوی محلول نمونه پیچیده تر می شود. اگرچه در این حالت اختلاط بهتر و مؤثرتری صورت می گیرد، اما فضای زیادی را در آزمایشگاه اشغال می کند. در این وضعیت، ظرف حاوی نمونه در بسته نیست و در معرض آلودگی های هوا و محیط آزمایشگاهی قرار می گیرد. (شکل ۳A). به عنوان مثال، درصد بازیابی آنالیت تریکلوزان (TCS) در هر دو حالت چرخش، با حجم PDMS و نمونه ی یکسان و سرعت چرخش یکسان مقایسه شده است. با این حال، تفاوت اصلی در بازیابی استخراج بین دو حالت چرخش دیسک در RDSE، وابسته به انتقال جرم مؤثر آنالیت، در هر دو حالت است. در استخراج تریکلوزان (TCS) در حالت چرخش معمولی، فازها در ۸۰ دقیقه به تعادل رسیدند، در حالی که زمان تعادل در حالت چرخش موازی، با استفاده از همان سرعت چرخش به ۳۰ دقیقه کاهش یافت. در حالت موازی، محلول آبی مقاومت کمتری در برابر چرخش دیسک اعمال می کند. در نتیجه، به دلیل کاهش بیشتر ضخامت لایه ی مرزی، آنالیت به زمان کمتری برای رسیدن به تعادل نیاز داشته و سریع تر به فاز استخراج کننده می رسد. [۱۹] (شکل ۳B).

کرده و زمان به تعادل رسیدن فازها کوتاه تر می شود، که این پدیده منجر به انتقال مؤثر آنالیت از محلول آبی به سطح فاز جاذب شده و استخراج صورت می گیرد [۱۴،۱۵].

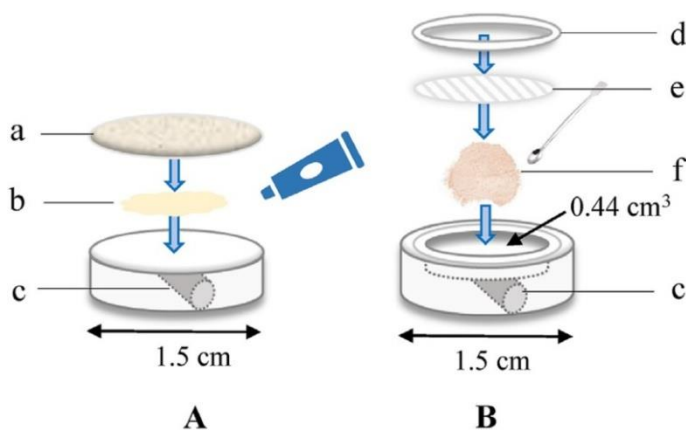
به عبارت دیگر، کنترل سرعت هم زدن، از برتری های مهم تکنیک RDSE در مقایسه با سایر تکنیک های استخراج است. دیسک قابلیت چرخش با سرعت بالا را دارد، بدون اینکه فاز جاذب از بین برود و یا با ته ویال نمونه اصطکاک داشته باشد. بنابراین با تماس کامل سطح PDMS با نمونه، انتقال جرم کامل آنالیت به سطح جاذب امکان پذیر می شود. به عنوان مثال با تکنیک RDSE برای استخراج نونیل فنول که نوعی سورفکتانت غیر یونی است، از محلول آبی با سرعت چرخش دیسک ۱۲۵۰ rpm فازها در زمان ۲۰ دقیقه به تعادل می رسند [۱۶]، اما با تکنیک SBSE برای استخراج آنالیت یکسان و با سرعت چرخش ۶۰۰ rpm این زمان ۶۰ دقیقه است. در SBSE محدودیت در سرعت هم زدن داریم، زیرا اگر سرعت بالاتر از ۶۰۰ rpm باشد، امکان از بین رفتن فاز استخراج کننده در اثر اصطکاک با ظرف حاوی نمونه وجود دارد [۱۷].

### ۳. انواع حالت های چرخش دیسک در RDSE

#### ۳-۱. حالت چرخش معمولی (عمود) دیسک

در این حالت دیسک با چرخش حول محور خود، باعث ایجاد اختلاط در محلول نمونه می گردد. این وضعیت به دلیل سرعت چرخش بالای دیسک و مینیاتوری شدن ابزار و وسایل مورد نیاز جهت استخراج، بیشتر ترجیح داده می شود. این حالت ساده تر است و نقش مهمی در آماده سازی نمونه دارد. با همزن مغناطیسی چند مکانه توانایی استخراج ۱۰ تا ۲۰ عدد از ویال های کوچکی از نمونه را دارد، که این نوع همزن فضای کمی را در آزمایشگاه اشغال می کند. با همزن مغناطیسی چند مکانه، بهینه سازی پارامترهایی از قبیل زمان، نوع حلال به صورت همزمان برای نمونه ها امکان پذیر است. در حالت چرخش عمود، ظرف حاوی نمونه شبیه

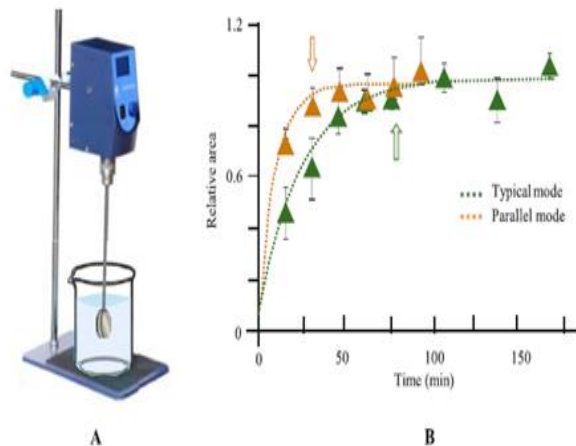
روی دستگاه دیسک چرخان که ساده تر، کارآمدتر و کم هزینه تر است، ساکن گردد. علاوه بر این، RDSE نسبت به SPE برتری‌هایی دارد، به ویژه این که در مرحله‌ی استخراج با چرخش مداوم نمونه، ظرفیت جذب آن به حداکثر مقدار خود می‌رسد، در حالی که در SPE نمونه به صورت یک طرفه از بستر جامد عبور می‌کند. علاوه بر این، در RDSE در طول فرآیند استخراج، به دلیل چرخش دیسک، سطح جاذب به طور مداوم تجدید می‌شود و مراحل پاک‌سازی مورد نیاز برای نمونه‌های پیچیده به حداقل می‌رسد.



شکل ۴- انواع پیکربندی رایج در RDSE: (A) پیکربندی ۱: (a) ماده‌ی جاذب ورقه‌ای، (b) چسب (نوار چسب دو طرفه یا سیلیکون)، (c) همزن مغناطیسی و (B) پیکربندی ۲: (d) حلقه‌ی تفلونی، (e) فیلتر الیاف شیشه، (f) ماده‌ی جاذب ذره‌ای

#### ۴. انواع فازهای جاذب در RDSE

فازهای جاذب ورقه‌ای<sup>۱۰</sup> یا ذره‌ای<sup>۱۱</sup> در RDSE به صورت طبیعی، سنتزی و تجاری نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند. ساختار شیمیایی فازهای جاذب در شکل زیر نشان داده شده است (شکل ۵). گروه‌های عاملی که با آنالیت مورد نظر بر هم‌کنش می‌کنند، با رنگ‌های متفاوتی نشان داده شده است. فازهای جاذب به دو گروه تقسیم بندی شده‌اند: در شکل اول فازهای ورقه‌ای در پیکربندی ۱ روی سطح



شکل ۳- (A) دستگاه دیسک چرخان در حالت چرخش موازی، (B) پروفایل‌های زمان استخراج برای تریکلوزان توسط RDSE در حالت عمود (خط سبز) و حالت موازی (خط نارنجی) (با استفاده از همان سرعت چرخش دیسک، ۱۲۵۰ دور در دقیقه).

دیسک با توجه به حالت چرخش معمولی (عمود) در RDSE، عمدتاً در دو پیکربندی موجود است. در مدل کلاسیک (شکل ۴A)، فاز استخراج‌کننده یک فیلم ورقه‌ای است که توسط چسب دو طرفه در یک طرف دیسک ثابت شده است (شکل ۴A). در این پیکربندی، PDMS، نایلون، استایرن دی‌وینیل بنزن (S-DVB)، فاز ورقه‌ای کرک مانند و اکتادسیل (C18)، به عنوان فاز جاذب برای استخراج آنالیت‌هایی با قطبیت‌های متفاوت مورد استفاده قرار می‌گیرند. در پیکربندی دوم فاز جاذب در RDSE، شامل یک دیسک با حفره‌ای به قطر ۰/۴۴ سانتی‌متر مکعب است که در منافذ آن، حدود ۲۰ تا ۸۰ میلی‌گرم از فاز استخراج‌کننده‌ی ذره‌ای بارگذاری شده و با یک فیلتر از جنس الیاف پشم شیشه پوشانده و با حلقه‌ی تفلونی بسته شده است (شکل ۴B). فازهای جاذب در این پیکربندی، شامل Oasis@HLB، پلیمرهای نشاندار شده‌ی مولکولی<sup>۹</sup>، S-DVB و فاز ذره‌ای کرک مانند، هستند.

روش RDSE انطباق‌پذیری بالایی در آماده‌سازی نمونه دارد، زیرا هر فاز جاذبی که در استخراج فاز جامد SPE و SBSE به کار می‌رود، در این نوع استخراج نیز می‌تواند

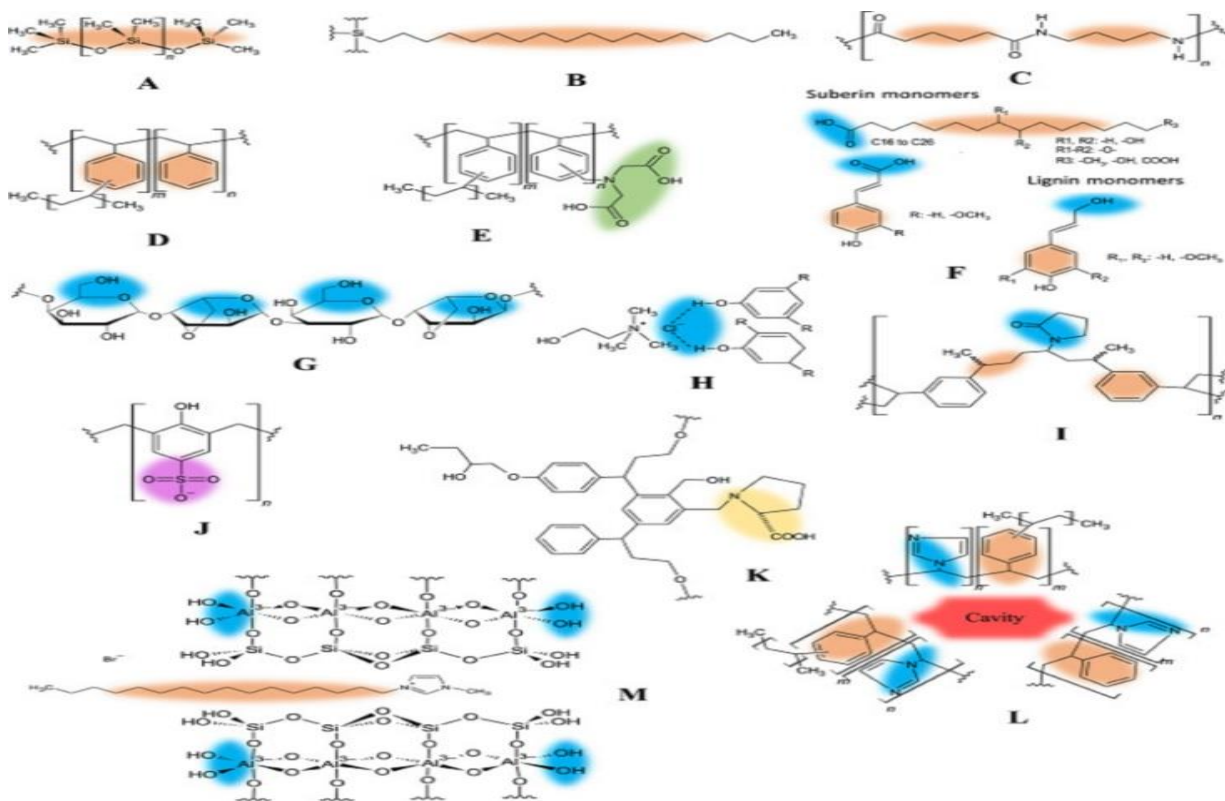
<sup>10</sup> Laminar sorptive phase

<sup>11</sup> Particulated sorptive phase

<sup>9</sup> Molecular imprinted polymers (MIP)



قاعده ی دیسک چرخان و در شکل دوم، فازهای ذره ای درون حفره ی دیسک چرخان موجود در پیکربندی ۲ بارگذاری شده اند.



شکل ۵- ساختارهای شیمیایی فازهای جاذب مورد استفاده در RDSE (A PDMS (B C18 (C نایلون، (D S-DVB (E کی لیت ساز، (F فاز کرک مانند، (G ژل آگارز (H حلال یوتکتیک عمیق (I (DES, Oasis® HLB (J رزین تبادل کاتیونی (K فاز کایرال، (L پلیمر نشان دار شده ی مولکولی (MIP) و (M) کان ی مونتموریلونیت اصلاح شده با مایعات یونی (MMT-IL). رنگ در هر فاز نشان دهنده ی مکان های اصلی برهمکنش با آنالیت ها است. (نارنجی: آبگریز، آبی: آبدوست، سبز: کی لیت ساز، زرد: میل ترکیبی انانتیومری، بنفش: تبادل یونی، قرمز: حفره ی MIP).

#### ۴-۱. انواع فازهای جاذب ورقه ای

می شود و مولکول های آن به درون فاز پلیمری نفوذ یافته و در آن حل می شوند، که این امر باعث افزایش ظرفیت بازداری جاذب می گردد. به دلیل خاصیت بالای آبگریزی فاز پلیمری، به طور گسترده ای جهت استخراج آنالیت ها با درجه ی قطبیت کم تا متوسط به کار می رود (شکل ۵A). فاز پلیمری PDMS، به دلیل غیر سمی بودن و عدم انباشت در محیط زیست، مطابق با استانداردهای شیمی سبز بوده و دوستدار محیط زیست است [۲۱]. آنالیت های استخراج شده توسط RDSE با استفاده از PDMS شامل آلاینده های آلی مانند نونیل فنل [۱۳]، آفت کش ها [۲۲]، تری کلوزان و

اولین فاز ورقه ای که در RDSE به کار رفته، پلیمر PDMS است. این پلیمر مایع بوده، ویسکوزیته و انعطاف پذیری بالایی دارد. واکنش پلیمریزاسیون پلیمر PDMS، با اتصالات عرضی و یا با افزودن پرکننده هایی به درون شبکه ی پلیمری کنترل می شود. سنتز و دسترسی آسان به پلیمر PDMS، امکان به کارگیری آن را به عنوان فاز استخراج کننده، در انواع روش های ریز استخراج فراهم می کند [۲۰]. در روش های ریز استخراج، آنالیت جذب جاذب PDMS

استرانسیوم به کار می رود. این فاز دارای یک بستر جامد S-DVB بوده که با گروه های اسید ایمینودی استیک عامل دار شده و مانند سایر فازها، به شدت تحت تأثیر pH محیط است. بنابراین، در این استخراج، pH روی ۵٫۳ تنظیم شده تا تشکیل کی لیت بین یون‌های فلزی نمونه و بخش‌های عامل دار شده ی فاز جاذب را تضمین نماید (شکل ۵E) [۳۱].

کرک یک پلیمر طبیعی، تجزیه پذیر زیستی، سبز و قابل استفاده مجدد است، که به عنوان فاز جاذب ورقه ای در استخراج هورمون ها از نمونه های آبی به روش RDSE به کار رفته است. ترکیب شیمیایی کرک امکان استفاده از آن را به عنوان فاز جاذب ورقه ای و با ذرات ریز، فراهم می کند (شکل ۵F) [۳۲]. فاز جاذب دیگر ژل آگارز اصلاح شده با فروکتوز است که جهت استخراج مالون دی آلدئیدها از نمونه های بیولوژیکی و مواد غذایی استفاده شده است. شرایط سنتز ژل از نظر غلظت معرف، حجم و pH بهینه شده اند. ژل به لحاظ اقتصادی، مقرون به صرفه و تجزیه پذیر زیستی است و به دلیل این که قابلیت عامل دار شدن با انواع متنوعی از گروه های آب دوست را دارد، برهمکنش های موثری با آنالیت های نسبتاً آب دوست برقرار می کند (شکل ۵G) [۳۳]. فاز جاذب ورقه ای دیگر در RDSE حلال بیوتکتیک عمیق<sup>۱۳</sup> آبدوستی که بر اساس تشکیل پیوند از طریق برهم کنش بین کولین کلرید (پذیرنده ی پیوند هیدروژنی) و آنالیت های قطبی (دهنده ی پیوند هیدروژنی) ایجاد می گردد. حلال DES جهت استخراج ترکیبات فنولی در نمونه های روغن به کار گرفته شده است (شکل ۵H) [۳۴].

در جدول ۱ خلاصه ای از ویژگی های نسبتاً مهم استخراج با فازهای جاذب ورقه ای در RDSE نشان داده شده است. در این جدول، انواع فازهای جاذب ورقه ای، نوع آنالیت های استخراج شده، pH بهینه، اصلاح گر ماتریکس، افزودن نمک، حجم نمونه، زمان استخراج، سرعت چرخش و فرآیند بازیابی برای هر آنالیت ذکر شده است. همان طور که در جدول ۱ مشاهده می شود، حجم نمونه در RDSE بین ۵ تا ۵۰ میلی

متیل تری کلوزان [۲۳،۲۴]، هیدروکربن‌های پلی آروماتیک (PAHs) [۲۵] و بی‌فنیل‌های پلی کلره (PCBs) می‌شوند. [۲۶]. این ترکیبات با قطبیت کم و متوسط، سازگاری خوبی با این فاز پلیمری دارند. بازیابی این ترکیبات بالاتر از ۷۶٪ بوده و دقت روش، که به صورت انحراف استاندارد نسبی (RSD) بیان می شود، در اکثر موارد کمتر از ۲۰٪ گزارش شده است. در تمامی موارد واجذب آنالیت ها از فاز پلیمری با متانول (MeOH) صورت می پذیرد، زیرا حلال های با قطبیت پایین مانند دی کلرومتان (DCM) و یا اتیل استات (EtAc) باعث تورم فاز PDMS می شوند [۲۷]. بر طبق گزارشات، فاز PDMS به طور مکرر می تواند، تا حداقل ۵۰ بار استفاده شود [۱۳]. فاز C18، جاذب دیگری است که به طور موفقیت آمیزی در RDSE برای استخراج هگزاکلروبنزن از نمونه های آب استفاده شده است. فرآیند استخراج در فاز C18 در مقایسه با PDMS در این است که، فاز C18 از طریق فرآیند جذب روی سطح فاز جاذب باعث ایجاد برهمکنش‌های آگریز با آنالیت‌ها می شود (شکل ۵B) [۲۸]. بازیابی آنالیت از فاز با حلال های DCM:MeOH (۴:۱) در ۱۵ دقیقه صورت گرفته است. فاز C18 پس از فرآیند استخراج، حداقل برای شش فرآیند استخراج/بازیابی روی دیسک تفلون ساکن شده است [۲۸]. غشای نایلونی، یکی دیگر از فازهای جاذب ورقه ای آگریز در RDSE است که برای استخراج PAHs از نمونه های آب به کار گرفته شده است. آنالیت ها سپس توسط دستگاه اسپکتروفلوریمتر اندازه گیری شده اند. نایلون قابلیت برهم کنش های آگریز با ترکیبات آلی با قطبیت پایین مانند PAHs ها را دارد (شکل ۵C) [۲۹]. فاز غشایی S-DVB برای استخراج داروی غیر استروئیدی ضد التهابی<sup>۱۲</sup> (NSAIDs) ها از نمونه ی ادرار توسط RDSE به کار گرفته شده که بازیابی نسبتاً بالایی گزارش شده است. تنظیم pH روی ۲، به نفع استخراج آنالیت ها به شکل پروتونه شده در فاز S-DVB است (شکل ۵D) [۳۰]. فاز جاذب دیگر در RDSE لیگاند کی لیت ساز است که جهت استخراج یون های فلزی

<sup>13</sup> Deep Eutectic Solvent (DES)

<sup>12</sup> Non-steroidal anti-inflammatory drugs



بعضی از آفت‌کش‌ها و PCBsها، ۱۸۰ دقیقه بود. فاکتورهای پیش تغلیظ بین ۵ و ۲۵۰، با توجه به حجم‌های نهایی موجود در جدول ۱، در RDSE به دست آمده است [۳۵].

لیتر بوده که مقدار این حجم برای روش‌های ریز استخراج نرمال است. هنگام استفاده از فاز جاذب PDMS زمان استخراج برای اکثر آنالیت‌ها کمتر از ۹۰ دقیقه بوده و این زمان مشابه با فاز جاذب کرک یا C18 برای استخراج آنالیت‌های متفاوت است. زمان مورد نیاز برای استخراج

جدول ۱- پارامترهای استخراج مورد نیاز در فازهای جاذب ورقه ای

Sorptive phase	Analytes	pH	Matrix modifier (%MeOH)	Salt addition	Sample volume (mL)	Extraction time (min)	Velocity (rpm)	Desorption condition/Final volume
PDMS	Nonylphenol	-	-	-	250	20	1600	5 mL MeOH, 20 min/1 mL
PDMS	Malachite green	7	-	10% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100 or 1000	18 or 90	1250	Direct measure
PDMS	Pesticides	-	-	-	25	180	1250	2 mL MeOH, 30 min/1 mL
PDMS	Triclosan and methyl triclosan	4	0	6% NaCl	25	80	1250	5 mL MeOH, 30 min/500 µL
PDMS	Crystal violet	14	-	<5% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50	100	1250	Direct measure
PDMS	Triclosan and methyl triclosan	4	-	5 g NaCl	25	80 or 30	1250	5 mL MeOH, 30 min/500 µL
PDMS	Cu	9	-	-	100, 500, 1000	30, 53, 90	1000	Direct measure
PDMS	PAHs	-	20	-	20	30	1250	5 mL MeOH, 10 min/500 µL
PDMS	Triclosan	4	-	20% NaCl	25	80	1250	5 mL MeOH, 30 min/500 µL
PDMS	PCBs	-	20	-	10 g	180	1250	5 mL MeOH, 30 min/1 mL
C18	NSAIDs	2	-	-	10	25	1600	Sequential injection analysis, 2.4 mL MeOH, 2 min/200 µL
C18	Hexachlorobenzene	-	5	5% NaCl	10	30	1250	5 mL DCM:MeOH (4:1 v/v), 15 min/1 mL
Nylon	PAHs	-	-	-	25	20	1250	Direct measure <sup>b</sup>
Chelating	Trace metals	5.5	-	-	20	360	600	2 mL of HNO <sub>3</sub> , 20 min/2 mL
Cork	Hormones	8	-	-	20	45	2000	5 mL MeOH, 10 min/100 µL
Cork	Multiclass micropollutants	-	-	-	35	10	-	1 mL MeOH:EtAc (1:1 v/v)/1 mL
Agarose gel	Malondialdehyde	2.5	-	2% NaCl	5	5	300	Direct measure <sup>b</sup>
Choline chloride (DES formation)	Phenolic compounds	-	-	-	1	15	150	200 µL Water:MeOH (2:1 v/v), 2 min/200 µL

#### ۴-۲. انواع فازهای جاذب ذره ای

پلیمرهای متاکریلات از آن‌ها می‌توان به عنوان فاز استخراج کننده در استخراج ال-نورایی نفرین بهره گرفت (شکل ۵K) [۳۸]. پلیمر نشان دار شده ی مولکولی (MIP) با استفاده از مونومرهای ۱-وینیل ایمیدازول و شبکه ی اتصالات عرضی دی وینیل بنزن و دی فنیل آمین به عنوان مولکول الگو، سنتز شده و در RDSE به عنوان فاز جاذب ذره ای برای استخراج داروی NSAIDs به کار رفته است (شکل ۵L) [۳۹]. در نهایت، یکی دیگر از فازهای جاذب سبز ذره ای در RDSE، خاک رس اصلاح شده با مایعات یونی (ILs) است که با ایجاد خواص آبریزی و با توجه به قطبیت کم تا متوسط آنالیت‌های PCBها و پارابن‌ها در استخراج آن‌ها به کار رفته است (شکل ۵M) [۴۰].

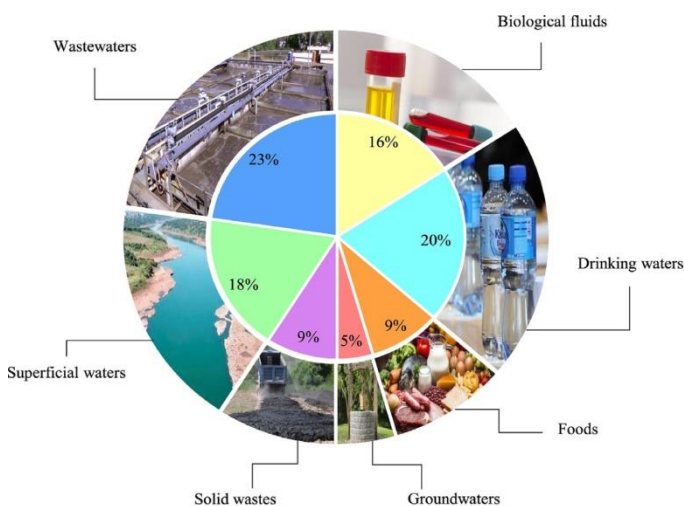
فاز جاذب ذره ای Oasis®HLB در RDSE برای استخراج چندین آنالیت مانند نمونه‌های آب بطری، آب سطحی، فاضلاب، پلاسما، ادرار و نمونه‌های شیر با درجه ی قطبیت متفاوت به طور موفقیت آمیزی به کار گرفته شده است (شکل ۵I) [۳۶]. از دیگر فازهای جاذب سبز ذره ای در RDSE رزین تبادل کاتیونی است که برای تعیین آفلوکساسین (آنتی بیوتیکی که اغلب علیه باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی به کار می‌رود)، مورد بررسی قرار گرفته است. این فاز، استخراج آنالیت را از ماتریکس‌های پیچیده با مکانیزم تبادل یونی فراهم می‌سازد (شکل ۵J) [۳۷]. مورد دیگر از فازهای جاذب ذره ای، فاز کایرال در RDSE است. با انجام یک سری اصلاحات فیزیکی و شیمیایی روی

این نوع فازها استخراج شده اند، اما این نکته حائز اهمیت است که ۱۱۱ نوع ترکیب متفاوت توسط Oasis®HLB استخراج شده اند، که کاربرد وسیع این فاز جاذب تجاری را نشان می‌دهد. با استفاده از فاز جاذب ذره ای در RDSE و با توجه به حجم نهایی، فاکتورهای پیش تغلیظ تا ۲۵۰، گزارش شده است [۴۱].

در جدول ۲ نیز پارامترهای استخراج با فازهای جاذب ذره ای در RDSE نشان داده شده است. در این جدول، فازهای جاذب ذره ای، آنالیت های استخراج شده، pH بهینه، اصلاح گر ماتریکس، نمک زدایی، حجم نمونه، زمان استخراج، سرعت چرخش و فرآیند بازیابی برای هر آنالیت خلاصه شده است. حجم نمونه، زمان استخراج و فرآیند بازیابی مشابه با فازهای جاذب ورقه ای است. تنها ترکیبات آلی استخراج با

جدول ۲- پارامترهای استخراج مورد نیاز در فازهای جاذب ذره ای

Sorptive phase	Analyte	pH	Matrix modifier (%MeOH)	Salt addition	Sample volume (mL)	Extraction time (min)	Velocity (rpm)	Desorption condition/Final volume
Oasis HLB	Florfenicol	3.2	-	0% NaCl	0.25	90	1250	8 mL Acetone, 60 min/2 mL
Oasis HLB	NSAIDs	2	0	0% NaCl	50	90-100	3000	5 mL MeOH, 10 min twice/500 µL
Oasis HLB	NSAIDs	3	-	-	25	60	3000	5 mL MeOH, 10 min twice/500 µL
Oasis HLB	Hormones	-	-	-	25	60	3000	4.5 mL MeOH, 15 min twice/100 µL
Oasis HLB	Triclabendazole	3	-	-	0.4	90	2000	8 mL Acetone, 60 min twice/2 mL
Oasis HLB	Pesticides	2	-	2.5 g NaCl	50	80	1600	3 mL MeOH, 60 min/400 µL
Oasis HLB	Parabens	6	5	-	20	70	2900	5 mL MeOH, 10 min twice/100 µL
Oasis HLB	Phthalates	7	-	-	20	90	2000	10 mL MeOH, 20 min/200 µL
Oasis HLB	Multiple emerging contaminants	5.8	-	-	20	60	3000	10 mL MeOH, 10 min/120 µL
Oasis HLB	Hormones and triclosan	5.8	-	-	2	60	2000	10 mL EtAc/100 µL
Oasis HLB	Parabens	6	5	-	20	70	2900	5 mL MeOH, 10 min twice/500 µL
S-DVB	Veterinary antibiotics	4	-	-	8	90	2000	8 mL MeOH, 30 min/2 mL
Cation-exchange resin	Ofloxacin	3	-	-	5	10	313	500 µL 1.5 mol L <sup>-1</sup> KOH, 5 min/1.5 mL
Chiral	L-Norepinephrine	3	-	-	10	120	1400	9 mL Water at pH 3, 41 min/1 mL
MIP/NIP	Diclofenac and mefenamic acid	2	0	0% NaCl	50	120	3000	5 mL MeOH, 10 min/500 µL
Cork and MMT-IL	Parabens	4-7	-	30% NaCl	25	30	1400	3 mL NH <sub>4</sub> OH, 10 min/3 mL
MMT-IL	PCBs	-	2	5% NaCl	5	30	2000	5 mL MeOH, 10 min/100 µL



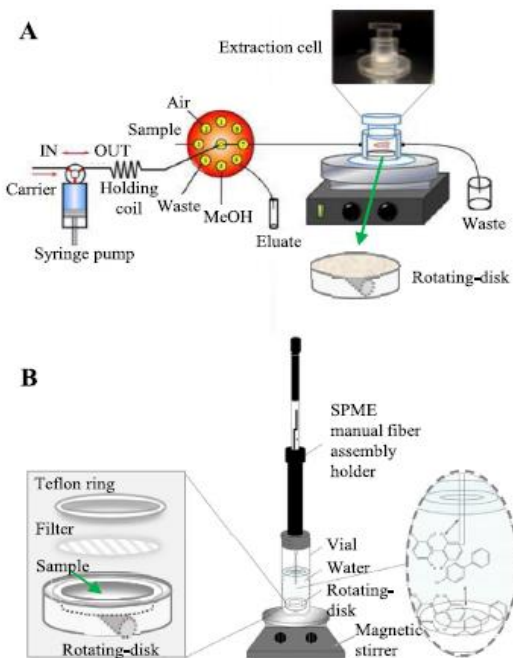
شکل ۶- توزیع ماتریکس های آنالیز شده توسط روش RDSE

## ۵. انواع ماتریکس های آنالیز شده توسط روش RDSE

حدود یک چهارم از کل مطالعات RDSE، مربوط به آنالیز پساب تصفیه خانه های فاضلاب با سیستم گیاهی است. با وجود این که این سیستم برای حذف کامل آلاینده هایی مثل نونیل فنول، NSAIDs، تری کلوزان، استروژن و پارابن طراحی نشده، اما با اجرای این سیستم حذف گیاهی، غلظت آن‌ها تا حدود زیادی کاهش پیدا کرده است. در شکل انواع ماتریکس های آبی و سهم هر یک از آن‌ها در مطالعات RDSE نشان داده شده است [۴۲-۴۶] (شکل ۶).

## ۶. قابلیت اتوماسیون در روش RDSE

اتوماسیون در شیمی تجزیه، باعث بهبود ارقام شایستگی مانند دقت، صحت می‌گردد. تکنیک‌های ریز استخراج به دلیل استفاده از ستون‌های جذبی مینیاتوری، قابلیت اتوماسیون زیادی را از طریق منیفولدهای جریان پیوسته دارند [۴۷]. با این حال، در مورد ریز استخراج‌های تعادلی، دستیابی به اتوماسیون در حالت جریان پیوسته به دلیل هندسه‌ی نامطلوب ابزار استخراج نسبتاً دشوار است. خوشبختانه، در این زمینه، RDSE به عنوان یک تکنیک ریز استخراج توانمند، قابلیت انطباق با دستگاه‌های تجزیه‌ای را دارد. در مورد این تکنیک، طراحی دیسک چرخان، ادغام آن را در سیستم جریان پیوسته با استفاده از یک دوربین لایه نازک، مشابه آنچه در برخی از سیستم‌های جریان پیوسته‌ی الکتروشیمیایی استفاده می‌شود، تسهیل می‌کند. اتوماسیون فرآیند RDSE، با استفاده از دیسک چرخان حاوی فاز ورقه‌ای C18 توسط سیستم جریان قابل برنامه‌ریزی در یک سیستم آنالیز تزریق متوالی به عنوان قسمت جلویی کروماتوگرافی مایع برای تعیین مقدار NSAIDs در ادرار انسان اجرا گردید (شکل ۷A) [۴۸]. جهت ادغام با کروماتوگرافی گازی، دیسک در آب یا محلول آبی غوطه‌ور شده و به دنبال آن چرخش با سرعت بالا برای شسته شدن آنالیت‌ها از ماتریکس نمونه‌ی جامد محصور در دیسک، با اعمال مدت زمان و دمای مناسب برای رسیدن به انتقال جرم آنالیت انجام شد. سپس فرآیند SPME با غوطه‌ور نمودن فیبر در فاز آبی جهت استخراج آنالیت‌های شسته شده و بازیابی حرارتی توسط کروماتوگرافی گازی در فرآیند لیچینگ دیسک چرخان صورت گرفت [۴۹]. این رویکرد برای اندازه‌گیری PCB‌ها در پسماندهای جامد و آفت‌کش‌ها در برنج اعمال شد (شکل ۷B) [۵۰].



شکل ۷- اتوماسیون روش RDSE (A: منیفولد SIA-RDSE برای اندازه‌گیری NSAIDs جهت انطباق با کروماتوگرافی مایع و (B) ادغام دو روش RDSE و SPME جهت انطباق با کروماتوگرافی گازی).

## بحث و نتیجه‌گیری

تکنیک RDSE یک تکنیک ریز استخراج بوده که ابزار و وسایل مورد نیاز جهت استخراج کوچک شده، به این دلیل ساده، کارآمد و کم هزینه است و فضای کمی را در آزمایشگاه اشغال می‌کند. روش RDSE امکان تثبیت انواع فاز‌های جاذب با قطبیت‌های مختلف را فراهم می‌کند که به دنبال آن امکان اندازه‌گیری آنالیت‌های متفاوت از قطبیت کم تا متوسط با ماتریکس‌های پیچیده مانند خون، پلازما، ادرار و شیر را دارد. جاذب‌های متنوعی می‌توانند از نوع طبیعی، سنتزی و تجاری روی سطح دیسک پوشانده و ساکن‌سازی گردند. جاذب‌های طبیعی برگرفته از پلیمرهای طبیعی و مواد طبیعی مانند کرک و چوب پنبه هستند، این جاذب‌ها سبز و تجزیه‌پذیر زیستی بوده و قابلیت استفاده‌ی مجدد را دارند. RDSE را می‌توان در پیکربندی‌های متنوعی اعم از فاز ورقه‌ای، ذره‌ای، عمودی و افقی به کار گرفت که توانایی انطباق‌پذیری بالای این

*aqueous samples: theory and principles, J. Microcolumn Sep.* **1999**, 11, 737-747.

[7] Lucena, R. *Extraction and stirring integrated techniques: examples and recent advances, Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, 403, 2213-2223.

[8] Nogueira, J.M.F. *Stir-bar sorptive extraction: 15 years making sample preparation more environment-friendly, TrAC Trends Anal. Chem. (Reference Ed.)* **2015**, 71, 214-223.

[9] David, F. Ochiai, N. Sandra, P. *Two decades of stir bar sorptive extraction: a retrospective and future outlook, TrAC Trends Anal. Chem. (Reference Ed.)* **2019**, 112, 102-111.

[10] Chisvert, A. Benede, J.L. Anderson, J.L. Pierson, S.A. Salvador, A. *Introducing a new and rapid microextraction approach based on magnetic ionic liquids: stir bar dispersive liquid microextraction, Anal. Chim. Acta.* **2017**, 983, 130-140.

[11] Richter, P. Ruiz, B.L. Sanchez-Cabezudo, M. Mottola, H.A. *Immobilized enzyme reactors. Diffusion/convection, kinetics, and a comparison of packed-column and rotating bioreactors for use in continuous-flow systems, Anal. Chem.* **1996**, 68 1701-1705.

[12] Raba, J. Mottola, H.A. *Continuous-flow/stopped-flow system incorporating two rotating bioreactors in tandem: application to the determination of alkaline phosphatase activity in serum, Anal. Chem.* **1994**, 66, 1485-1489.

[13] Richter, P. Leiva, C. Choque, C. Giordano, A. Sepúlveda, B. *Rotating-disk sorptive extraction of nonylphenol from water samples, J. Chromatogr. A.* **2009**, 1216, 8598-8602.

[14] Kwon, J.H. Wuethrich, T. Mayer, P. Escher, B.I. *Dynamic permeation method to determine partition coefficients of highly hydrophobic chemicals between*

تکنیک را نشان می دهد. به طور کلی به این دلیل که این روش یک تکنیک ریز استخراج بوده و با مینیاتوری شدن، برای بازیابی آنالیت های قطبی به حجم کمی از حلال نیاز دارد و برای آنالیت های با قطبیت کم و فرار که بازیابی حرارتی با کروماتوگرافی گازی صورت می گیرد، بدون مصرف حلال هستند، از این جهت مطابق با استانداردهای شیمی سبز است. در نهایت شکل هندسی مناسب دیسک چرخان قابلیت اتوماسیون روش و انطباق با دستگاه های تجزیه ای را دارد.

#### منابع

[1] Belardi, R.P. Pawliszyn, J.B. *The application of chemically modified fused silica fibers in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns, Water Qual. Res. J.* **1989**, 24, 179-191.

[2] Hansen, F.A. Pedersen-Bjergaard, S. *Emerging extraction strategies in analytical chemistry, Anal. Chem.* **2020**, 92, 2-15.

[3] Risticvic, S. Vuckovic, D. Pawliszyn, J. *Solid-phase microextraction, in: J. Pawliszyn (Editor), Handbook of Sample Preparation, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, NJ,* **2010**, 81-101.

[4] Carasek, E. Mores, L. Merib, J. *Basic principles, recent trends and future directions of microextraction techniques for the analysis of aqueous environmental samples, Trends Environ. Anal. Chem.* **2018**, 19, 00060.

[5] Piri-Moghadam, H. Ahmadi, F. Pawliszyn, J. *A critical review of solid phase microextraction for analysis of water samples, TrAC Trends Anal. Chem. (Reference Ed.)* **2016**, 85, 133-143.

[6] Baltussen, E. Sandra, P. David, F. Cramers, C. *Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for*

- gas chromatography-mass spectrometry, *Talanta*. **2011**, 85, 2425-2429.
- [23] Jachero, L. Sepúlveda, B. Ahumada, I. Fuentes, E. Richter, P. *Rotating disk sorptive extraction of triclosan and methyl-triclosan from water samples*, *Anal. Bioanal. Chem.* **2013**, 405, 7711-7716.
- [24] Jachero, L. Ahumada, I. Fuentes, E. Richter, P. *New biomimetic approach to determine the bioavailability of triclosan in soils and its validation with the wheat plant uptake bioassay*, *Chemosphere*. **2015**, 119, 1062-1067.
- [25] Corrotea, Y. Sanchez, K. Rubio, M.A. Richter, P. *Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples into a rotating-disk microextractor and the subsequent determination by gas chromatography-mass spectrometry*, *J. Chil. Chem. Soc.* **2014**, 59, 2477-2480.
- [26] Jachero, L. Leiva, C. Ahumada, I. Richter, P. *Released fraction of polychlorinated biphenyls from soil-biosolid system using a leaching procedure and its comparison with bioavailable fraction determined by wheat plant uptake*, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, 24, 25092-25102.
- [27] Lee, J.N. Park, C. Whitesides, G.M. *Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices*, *Anal. Chem.* **2003**, 75, 6544-6554.
- [28] Canas, A. Richter, P. *Solid-phase microextraction using octadecyl-bonded silica immobilized on the surface of a rotating disk: determination of hexachlorobenzene in water*, *Anal. Chim. Acta.* **2012**, 743, 75-79.
- [29] Canas, A. Richter, P. G.M. *Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of interferences*, *Anal. Chim. Acta.* **2014**, 852, 105-111.
- [30] Manzo, V. Miro, M. Richter, P. *Programmable flow-based dynamic sorptive poly(dimethylsiloxane) and water*, *Anal. Chem.* **2007**, 79, 6816-6822.
- [15] Mayer, P. Karlson, U. Christensen, P.S. Johnsen, A.R. Trapp, S. *Quantifying the effect of medium composition on the diffusive mass transfer of hydrophobic organic chemicals through unstirred boundary layers*, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 6123-6129.
- [16] Kawaguchi, M. Inoue, K. Yoshimura, M. Ito, R. Sakui, N. Nakazawa, H. *Determination of 4-nonylphenol and 4-tert-octylphenol in water samples by stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry*, *Anal. Chim. Acta.* **2004**, 505, 217-222.
- [17] Liu, W. Hu, Y. Zhao, J. Xu, Y. Guan, Y. *Determination of organophosphorus pesticides in cucumber and potato by stir bar sorptive extraction*, *J. Chromatogr. A.* **2005**, 1095, 1-7.
- [18] Rusina, T.P. Smedes, F. Klanova, J. Booij, K. Holoubek, I. *Polymer selection for passive sampling: a comparison of critical properties*, *Chemosphere*. **2007**, 68, 1344-1351.
- [19] Jachero, L. Ahumada, I. Richter, P. *Rotating-disk sorptive extraction: effect of the rotation mode of the extraction device on mass transfer efficiency*, *Anal. Bioanal. Chem.* **2014**, 406, 2987-2992.
- [20] Dugay, J. Miege, C. Hennion, M.C. *Effect of the various parameters governing solid-phase microextraction for the trace-determination of pesticides in water*, *J. Chromatogr. A.* **1998**, 795, 27-42.
- [21] Seethapathy, S. Gorecki, T. *Applications of polydimethylsiloxane in analytical chemistry: a review*, *Anal. Chim. Acta.* **2012**, 750, 48-62.
- [22] Giordano, A. Richter, P. Ahumada, I. *Determination of pesticides in river water using rotating disk sorptive extraction and*



- [37] Vakh, C. Alaboud, M. Lebedinets, S. Bulatov, A. *A rotating cotton-based disk packed with a cation-exchange resin: separation of ofloxacin from biological fluids followed by chemiluminescence determination*, *Talanta*. **2019**, 196, 117-123.
- [38] Castillo-Aguirre, A. Maldonado, M. *Preparation of methacrylate-based polymers modified with chiral resorcinarenes and their evaluation as sorbents in norepinephrine microextraction*, *Polymers*. **2019**, 11, 1428.
- [39] Manzo, V. Ulisse, K. Rodríguez, I. Pereira, E. Richter, P. *A molecularly imprinted polymer as the sorptive phase immobilized in a rotating disk extraction device for the determination of diclofenac and mefenamic acid in wastewater*, *Anal. Chim. Acta*. **2015**, 889, 130-137.
- [40] Vieira, C.M.S. Mazurkiewicz, M. Calvo, A.M. Debatin, V.L. Micke, G.A. Richter, P. Rosero-Moreano, M. Rocha, E.C.D. *Exploiting green sorbents in rotating-disk sorptive extraction for the determination of parabens by high-performance liquid chromatography with tandem electrospray ionization triple quadrupole mass spectrometry*, *J. Separ. Sci.* **2018**, 41, 4047-4054.
- [41] Corrotea, Y. Aguilera, N. Honda, L. Richter, P. *Determination of hormones in wastewater using rotating disk sorptive extraction and gas chromatography-mass spectrometry*, *Anal. Lett.* **2016**, 49, 1344-1358.
- [42] Canas, A. Valdebenito, S. Richter, P. *A new rotating-disk sorptive extraction mode, with a copolymer of divinylbenzene and N-vinylpyrrolidone trapped in the cavity of the disk, used for determination of florfenicol residues in porcine plasma*, *Anal. Bioanal. Chem.* **2014**, 406, 2205-2210.
- [43] Becerra-Herrera, M. Honda, L. Richter, P. *Ultra-high-performance liquid microextraction exploiting an octadecyl chemically modified rotating disk extraction system for the determination of acidic drugs in urine*, *J. Chromatogr. A*. **2014**, 1368, 64-69.
- [31] Calderilla, C. Maya, F. Cerda, V. Leal, L.O. *Direct photoimmobilization of extraction disks on "green state" 3D printed devices*, *Talanta*. **2019**, 202, 67-73.
- [32] Manzo, V. Goya-Pacheco, J. Arismendi, D. Becerra-Herrera, M. Castillo-Aguirre, A. Castillo-Felices, R. Rosero-Moreano, M. Carasek, E. Richter, P. *Cork sheet as a sorptive phase to extract hormones from water by rotating-disk sorptive extraction (RDSE)*, *Anal. Chim. Acta*. **2019**, 1087, 1-10.
- [33] Fashi, A. Cheraghi, M. Ebadipur, H. Ebadipur, H. Zamani, A. Badiee, H. Pedersen-Bjergaard, S. *Exploiting agarose gel modified with glucose-fructose syrup as a green sorbent in rotating-disk sorptive extraction technique for the determination of trace malondialdehyde in biological and food samples*, *Talanta*. **2020**, 217, 121001.
- [34] Shishov, A. Volodina, N. Gagarionova, S. Shilovskikh, V. Bulatov, A. *A rotating disk sorptive extraction based on hydrophilic deep eutectic solvent formation*, *Anal. Chim. Acta*. **2021**, 1141, 163-172.
- [35] Richter, P. Canas, A. Munoz, C. Leiva, C. Ahumada, I. *Rotating disk sorbent extraction for pre-concentration of chromogenic organic compounds and direct determination by solid phase spectrophotometry*, *Anal. Chim. Acta*. **2011**, 695, 73-76.
- [36] Canas, A. Valdebenito, S. Richter, P. *A new rotating-disk sorptive extraction mode, with a copolymer of divinylbenzene and N-vinylpyrrolidone trapped in the cavity of the disk, used for determination of florfenicol residues in porcine plasma*, *Anal. Bioanal. Chem.* **2014**, 406, 2205-2210.



*method for the determination of total polychlorinated biphenyls in solid waste by gas chromatography-mass spectrometry, J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, 6, 5042-5048.

*chromatography-time-of-flight high resolution mass spectrometry to quantify acidic drugs in wastewater, J. Chromatogr. A.* **2015**, 1423, 96-103.

[44] Corrotea, Y. Aguilera, N. Honda, L. Richter, P. *Determination of hormones in wastewater using rotating disk sorptive extraction and gas chromatography-mass spectrometry, Anal. Lett.* **2016**, 49, 1344-1358.

[45] Canas-Müller, A. Del Campo, M.V. Richter, P. *Determination of triclabendazole in cattle plasma as its sulphoxide and sulphone metabolites by rotating disk sorptive extraction combined with high-performance liquid chromatography and its application to pharmacokinetic studies, J. Chil. Chem. Soc.* **2016**, 61, 3195-3200.

[46] Vakh, C. Alaboud, M. Lebedinets, S. Bulatov, A. *A rotating cotton-based disk packed with a cation-exchange resin: separation of ofloxacin from biological fluids followed by chemiluminescence determination, Talanta.* **2019**, 196, 117-123.

[47] Miro, M. Hansen, E.H. *Recent advances and future prospects of mesofluidic lab-on-a-valve platforms in analytical sciences e a critical review, Anal. Chim. Acta.* **2012**, 750, 3-15.

[48] Kanso, H. García, M.B. Llano, L.F. Ma, S. Ludwig, R. Bolado, P.F. Santos, D.H. *Novel thin layer flow-cell screen-printed graphene electrode for enzymatic sensors, Biosens. Bioelectron.* **2017**, 93, 298-304.

[49] Omena, E. Oenning, A.L. Merib, J. Richter, P. Rosero-Moreano, M. Carasek, E. *A green and simple sample preparation method to determine pesticides in rice using a combination of SPME and rotating disk sorption devices, Anal. Chim. Acta.* **2019**, 1069, 57-65.

[50] Mendes, L.D. Frena, M. Madureira, L.A.S. Richter, P. Rosero-Moreano, M. Carasek, E. *Development of an eco-friendly*