

## مروری بر استخراج مواد خطرناک موجود در محیط کار با روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی

مسعود ریسمانچیان<sup>۱</sup>، کریم ابراهیم پور<sup>۲</sup>، زهرا اردودری<sup>۳\*</sup>

۱. استادیار، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران.
۲. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران.
۳. کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت حرفه‌ای، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران.

## چکیده

میکرو استخراج مایع-مایع پخشی (DLLME) روش میکرو استخراجی است که نخستین بار توسط اسدی و همکاران در سال ۲۰۰۶ مطرح شد و از جمله تکنیک‌های آماده‌سازی بسیار مطلوب و بی‌خطر نمونه محسوب می‌شود. سریع و مقرون‌به‌صرفه بودن، کاربری آسان، حجم پایین حلال‌ها، فاکتور تغلیظ بالا و زمان استخراج کوتاه از مزایای این تکنیک محسوب می‌شود. استخراج و پیش تغلیظ همزمان آنالیت در حلال استخراج کننده بر پایه سیستم حلال‌های سه‌گانه صورت می‌گیرد. حلال استخراج کننده باید غیرقطبی، غیر قابل اختلاط در آب و معمولاً دانسیته بالاتر از آب داشته باشد. قطبی بودن و قابلیت انحلال در فاز آبی نیز از ویژگی‌های ضروری حلال پخش کننده محسوب می‌شود. در این مطالعه مروری به معرفی اصول بنیادی روش DLLME، توضیح پارامترهای تأثیرگذار بر فرایند مذکور و در نهایت به بررسی کاربرد روش DLLME در استخراج مواد خطرناک موجود در محیط کار پرداخته شده است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۸/۲۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۲/۱۹

## کلیدواژه‌ها:

آماده سازی نمونه، مایع پخشی (DLLME)، محیط کار، میکرو استخراج مایع، مواد خطرناک.

## ۱. مقدمه

با وجود تکنولوژی‌های پیشرفته قابل توجه در زمینه تجزیه نمونه‌ها، اغلب وسایل هنوز به طور مستقیم نمی‌توانند ماتریکس نمونه پیچیده را تشخیص دهند؛ در نتیجه، مراحل آماده‌سازی نمونه معمولاً قبل از آنالیز دستگاهی لازم است. هدف عمده در آماده سازی، پاکسازی و تغلیظ آنالیت مورد نظر به گونه‌ای است که با سیستم تجزیه گر سازگار باشد [۱]. از جمله روش‌های آماده‌سازی نمونه می‌توان به استخراج مایع-مایع (LLE)، استخراج سوکسله، تقطیر و جذب اشاره کرد [۲]. اخیراً تلاش‌های محققان روی کوچک‌سازی، اتوماتیک‌سازی، دوستدار محیط زیست بودن [۳]، کارآمدی، اقتصادی، سریع و

ساده بودن روش تمرکز یافته است [۴]. مراحل آماده‌سازی نمونه در فرایند تجزیه‌ای معمولاً شامل روش استخراجی است که به تجزیه و تغلیظ نمونه‌های مورد نظر از ماتریکس نمونه می‌انجامد. روش‌های استخراجی در انتخاب، سرعت و راحتی متفاوت هستند و به شرایط استفاده و موقعیت هندسی فاز استخراج بستگی دارند. استخراج مایع-مایع، بر مبنای انتقال آنالیت از نمونه آبی به حلال غیرقابل اختلاط آبی است که جزء قدیمی‌ترین روش‌های پیش تغلیظ و جداسازی محلولها در شیمی تجزیه است، این روش بطور عمده برای آماده‌سازی نمونه بکار می‌رود. استخراج مایع-مایع زمانبر است و به مقدار زیادی از حلال‌های آلی سمی نیاز دارد. عموماً، آماده سازی

\* نویسنده مسئول: زهرا اردودری

نشانی: اصفهان، خ هزار جریب، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان.

دورنگار: ۰۳۱۳۶۶۸۷۲۲۰

تلفن: ۰۳۱۳۷۹۲۳۲۳۴

رایانه: zordudari@yahoo.com

شناسه ORCID: 0000-0001-5214-707X

شناسه ORCID نویسنده اول: 0000-0001-8843-9445

مجله علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، دوره ۲۵، شماره ۶، بهمن و اسفند ۱۳۹۷، ص ۷۴۹-۷۶۲.

آدرس سایت: http://jsums.medsab.ac.ir رایانامه: journal@medsab.ac.ir

شاپای چاپی: ۱۶۰۶-۷۴۸۷

و مینیاتوری آماده سازی نمونه‌ها تمرکز یافته است [۴]. میکرو استخراج مایع-مایع پخشی توسط اسدی و همکاران در سال ۲۰۰۶ مطرح شد [۱]. این روش بر اساس سیستم حلال‌های سه گانه است و به طور کلی دو مرحله دارد: ۱. تزریق ترکیب مناسبی از حلال‌های استخراج کننده و پخش کننده به نمونه که شامل آنالیت است. ۲. فرایند گریز از مرکزی محلول ابری [۱]. از جمله مزایای روش DLLME، سادگی کاربرد، سرعت بالا و زمان استخراج کم، هزینه کم، بازدهی بالا و فاکتور تغلیظ است [۴]. در این مقاله مروری تحقیقات اخیر در روش DLLME با تأکید بر تجزیه مواد خطرناک موجود در محیط کار، مرور شده است.

## ۲. اصول روش DLLME

DLLME فرم کوچک شده استخراج مایع-مایع است، که در این روش از حجم‌های میکرولیتری حلال‌ها استفاده می‌شود و بر پایه ایجاد تعادل بین حلال استخراج کننده و محلول نمونه بنا شده است [۲].

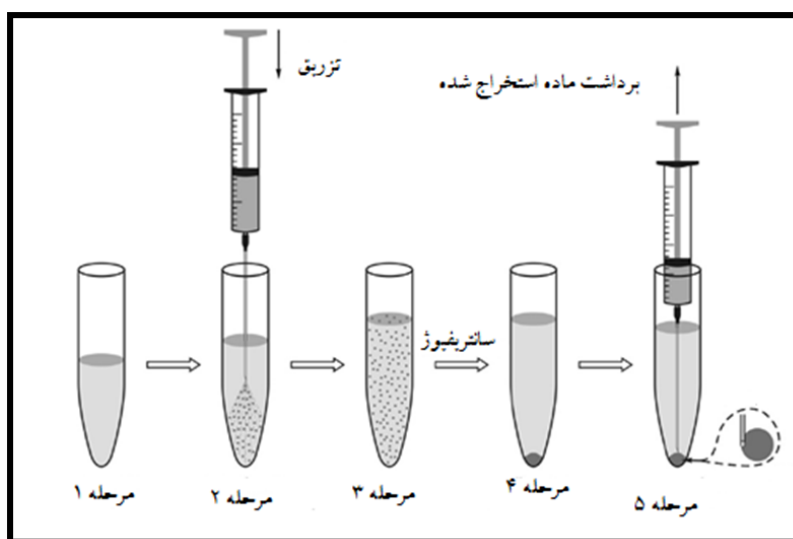
دو فاکتور مهم که در این روش محاسبه می‌شود فاکتور تغلیظ (EF) و راندمان استخراج (ER) است که از طریق فرمول شماره ۱ و ۲ محاسبه می‌شود.

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

$$ER = \frac{C_{sed} \cdot V_{sed}}{C_0 \cdot V_{aq}} * 100 \quad (2)$$

در فرمول‌های مذکور،  $C_{sed}$ ، غلظت آنالیت در فاز رسوبی؛  $C_0$ ، غلظت اولیه آنالیت؛  $V_{sed}$ ، حجم فاز رسوبی؛  $V_{aq}$ ، حجم محلول نمونه است [۵].

نمونه با روش استخراج فاز جامد (SPE) انجام می‌گیرد. گرچه این روش نسبت به LLE به مقدار خیلی کمتری حلال نیاز دارد اما نسبتاً پرهزینه است. پائولیسین و همکاران، روش میکرو استخراج فاز جامد (SPME) را در شیمی تجزیه و مطرح کردند [۴]. SPME به سادگی قابل استفاده است و سرعت نسبتاً بالایی دارد، همچنین این روش به طور اتوماتیک قابل اجراست [۴]. میکرو استخراج فاز مایع (LPME) به منظور کوچک کردن آماده سازی نمونه معرفی شد. همان طور که از نام این روش بر می‌آید، در LPME، فقط حجم میکرولیتری از حلال برای استخراج آنالیت از نمونه‌های آبی نیاز است [۴]. روش LPME بر معایب فراوان LLE و همچنین برخی معایب SPME غلبه کرده است [۱]. برای بهبود پایداری و روایی LPME، Pedersen-Bjergaard و Rasmussen فیبر متخلخلی بر پایه LPME در سال ۱۹۹۹ معرفی کردند. میکرو استخراج فاز مایع بر پایه فیبر توخالی (HF-LPME) برای استخراج و پیش تغلیظ آنالیت‌ها از نمونه پیچیده، روش ارزان و ساده‌ای محسوب می‌شود. به طور کلی کارایی استخراج به وسیله HF-LPME بیشتر از SDME است [۴]. جین‌نات و کنت ول سیستم میکرو استخراج تک قطره‌ای (SDME) را گسترش دادند که در این روش، استخراج در یک قطره صورت می‌گیرد [۱]. روش SDME نمونه برداری با کمترین کاربرد حلال و روشی مینیاتوری و کم‌هزینه است [۱]. بنابراین طبق آنچه ذکر شد، به آن دسته از تکنیک‌های کارآمدتر، تمیز، سریع و ساده نیاز است که به سهولت قابل انجام باشند. روش‌های اخیر حول محور توسعه روش‌های کارآمد، اقتصادی



شکل ۱. مراحل انجام روش DLLME [۶]

### ۲.۳. انتخاب نوع حلال پخش کننده

یکی از ویژگی‌هایی مهم در انتخاب حلال پراکنده کننده این است که بدون از دست دادن خواص خود قابلیت ترکیب و اختلاط داشته باشد [۱]. مهم‌ترین خاصیت فیزیکی پخش کننده قابلیت انحلال در نمونه آبی و استخراج کننده آلی است. گفتنی است، حلال پخش کننده موجب پخش شدن حلال استخراج کننده در سراسر نمونه برای بهتر و سریع انجام شدن استخراج می‌شود [۹]. استون، متانول، استونیتریل، اتانول اغلب به‌عنوان حلال‌های پراکنده کننده استفاده می‌شوند [۱].

### ۳.۳. انتخاب حجم حلال استخراج کننده

حجم حلال استخراج کننده تأثیر مهمی روی فاکتور پیش تغلیظ (PF) دارد، با افزایش حجم حلال استخراج کننده، حجم فاز رسوبی که توسط سانتریفیوژ به دست آمده، افزایش یافته و در نتیجه، فاکتور پیش غلظت کاهش می‌یابد. بنابراین، با انتخاب حجم بهینه از حلال استخراج کننده، می‌توان هم فاکتور پیش غلظت بالاتر و هم حجم فاز رسوب شده بالاتری را به دست آورد. حجم حلال پراکنده کننده مستقیماً بر تشکیل محلول ابری (آب، حلال پراکنده کننده، حلال استخراج کننده)، میزان پراکندگی حلال استخراج کننده در فاز آبی و کارایی فرایند استخراج تأثیر می‌گذارد. تغییر حجم حلال پراکنده کننده، حجم فاز رسوبی را تغییر می‌دهد، بنابراین برای دستیابی به حجم ثابتی از فاز رسوبی، باید مرتب و به طور همزمان حجم حلال پراکنده کننده و استخراج کننده را تغییر داد. حجم مناسب حلال پراکنده کننده برای تشکیل محلول ابری مناسب، به حجم فاز آبی حلال استخراج کننده وابسته است [۱]. در برخی موارد بهینه‌سازی حجم حلال استخراج کننده، در نتیجه اجماع فاکتور پیش تغلیظ بالا (حجم پایین استخراج کننده، فاکتور پیش غلظت بهتر) و مقدار کافی فاز ته‌نشین شده (حجم بالای استخراج کننده، حجم بالای فاز رسوبی) به دست می‌آید [۳]. در مطالعات صورت گرفته معمولاً این حجم بین ۵/۲-۶۰۰ میکرولیتر انتخاب می‌شود [۱۰، ۱۱].

### ۴.۳. انتخاب حجم حلال پخش کننده

حجم کم پخش کننده به ایجاد قطرات بسیار کم و ریز منجر می‌شود و کاهش کارایی استخراج را در پی خواهد داشت. هر چند حجم بالای پخش کننده، قابلیت انحلال آنالیت را افزایش داده ولی جداسازی کم آنالیت توسط استخراج کننده به کاهش کارایی می‌انجامد. زمانی که آنالیت خیلی قطبی باشد،

همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، مراحل انجام روش DLLME به شرح زیر است:

۱. مقدار مشخصی از نمونه (معمولاً ۵ml) به داخل لوله آزمایش با انتهای مخروطی ریخته می‌شود. ۲. مخلوط مناسبی از حلال استخراج کننده و پخش کننده به سرعت و با سرنگ به داخل لوله آزمایش تزریق می‌شود. ۳. ترکیب تزریق شده به تدریج شکسته می‌شود و محلول ابری در لوله آزمایش شکل می‌گیرد، در این مرحله سانتریفیوژ صورت می‌پذیرد. ۴. انتقال آنالیت مورد نظر از نمونه به حلال استخراج کننده به دلیل زیاد بودن سطح تماس بین حلال استخراج کننده و نمونه به سرعت صورت می‌پذیرد، در نتیجه زمان استخراج خیلی کوتاه است که مزیتی عالی نسبت به دیگر روش‌ها محسوب می‌شود. ۵. نهایتاً، در اثر سانتریفیوژ، مواد ته‌نشین شده در ته لوله آزمایش ته‌نشین و حجم مشخصی از فاز ته‌نشینی با استفاده از میکروسرنج به سیستم‌های کروماتوگرافی، برای آنالیز تزریق می‌شود [۳].

### ۳. پارامترهای مهم و تاثیرگذار روی راندمان DLLME

متغیرهایی که به طور عمده در روش DLLME دخالت دارند، شامل: ماهیت و حجم حلال استخراج کننده و پخش کننده، حجم، زمان استخراج [۳]، pH نمونه، زمان و سرعت سانتریفیوژ [۷] و کشش یونی (اضافه کردن نمک) [۸] است.

### ۱.۳. انتخاب نوع حلال استخراج کننده

چگالی حلال‌های آلی به‌عنوان حلال استخراج کننده، نقش کلیدی در فرایند جداسازی نمونه دارند، به عبارت دیگر، حلال استخراج کننده با چگالی بالاتر از آب مورد نیاز است [۳]. انتخاب حلال استخراج کننده مناسب پارامتر اصلی در فرایند DLLME محسوب می‌شود. در روش DLLME حلال استخراج کننده باید چگالی بیشتری نسبت به آب داشته باشد. این موضوع سبب ایجاد برخی مشکلات مانند ناسازگاری حلال‌های استخراج کننده توسط برخی وسایل مانند طیف‌سنجی نثری پلاسمای جفت شده القایی و فاز معکوس HPLC می‌شود. حلال‌های استخراج کننده آلی بر اساس چگالی بالاترشان نسبت به آب، قابلیتشان در استخراج ترکیب‌های مورد نظر، رفتار کروماتوگرافیک مناسبشان، انتخاب می‌شوند، هیدروکربن‌های هالوژنه مانند کلرو بنزن، کلروفرم، تتراکلرید کربن، تتراکلرواتیلن غالباً به دلیل چگالی بالایشان استفاده می‌شوند. گفتنی است، آنالیت مورد نظر در حلال استخراج کننده استخراج می‌شود [۱].

گاز کروماتوگرافی-اسپکتروفتومتری جرمی-مونیتورینگ انتخاب یون (GC-MS-SIM)، گاز کروماتوگرافی-اسپکتروفتومتری جرمی-چند بعدی (MD-GC/MS)، گاز کروماتوگرافی با دکتورگیر اندازی الکترون (GC-ECD) و فتومتریک شعله‌ای (GC-FPD) اسپکتروفتومتری جذب اتمی با کوره گرافیتی (GFAAS) و شعله‌ای (FAAS)، اسپکتروفلورومتر و اسپکتروفتومتری نشر نوری پلاسما جفت شده القایی (ICP-OES) به وفور استفاده شده است. در ادامه، به استخراج آفت‌کش‌ها، علف‌کش‌ها، فلزها و دیگر مواد خطرناک موجود در محیط کار پرداخته خواهد شد...

#### ۱.۴. آفت‌کش‌ها، علف‌کش‌ها و قارچ‌کش‌ها

در این مطالعه مروری، از موتورهای جستجوی Science direct، Google Scholar، ISI، Scopus، Pub med استفاده شد. مواد خطرناکی که در محیط کار وجود داشت و در بازه زمانی سال‌های ۲۰۰۶ تا ۲۰۱۷ با روش DLLME استخراج شد، بررسی شد. کلید واژه‌هایی که براساس آن مقالات جستجو شدند شامل DLLME، آماده‌سازی نمونه، مواد خطرناک، محیط کار (Dispersive liquid-liquid microextraction)، Sample preparation Hazardous material، Workplace (Workplace) بود. در بین مقالات منتشر شده، مواد مضر و خطرناک موجود در محیط کار بسیاری که با روش DLLME استخراج و پیش تغلیظ شده بودند، یافت شد. از این‌رو دسته‌بندی در این زمینه صورت گرفت و موادی که بیشترین اهمیت را داشتند در گروه‌های فلزات-آفت‌کش‌ها، علف‌کش‌ها، قارچ‌کش‌ها و دیگر مواد دسته‌بندی و بررسی شدند و روش کار آنها شرح داده شد.

در این بخش ضمن بیان فاکتورهای کلیدی در روش میکرو استخراج مایع-مایع پخش‌شده، مانند حلال استخراج کننده، حلال پخش کننده، سرعت و مدت زمان سانتریفیوژ، pH نمونه و نمک اضافه شده به نمونه، به پارامترهای تأثیرگذار در کارایی روش مذکور نظیر راندمان استخراج (%،)، فاکتور تغلیظ، انحراف استاندارد نسبی (RSD)، رنج خطی، ضریب همبستگی ( $R^2$ )، حد تشخیص (LOD)، ماتریکس نمونه و نیز نوع دستگاه تجزیه‌ای که در استخراج برخی آفت‌کش‌ها، علف‌کش‌ها و قارچ‌کش‌ها کاربرد دارد، پرداخته شد. توضیحات مربوط به هر ماده در جدول ۱ مشاهده می‌شود.

بر قابلیت انحلال آن در پخش کننده به شدت تأکید می‌شود [۹]. حجم پخش کننده روی تشکیل محلول ابری شکل، درجه پخش کنندگی استخراج کننده و بنابراین کارایی استخراج تأثیرگذار است [۳]. حجم مناسب پخش کننده برای تشکیل محلول ابری مناسب به حجم فاز آبی و استخراج کننده وابسته است [۱]. در مطالعات صورت گرفته معمولاً این حجم بین ۸۵-۸۰۰ میکرولیتر به دست آمده است [۱۱، ۱۲].

#### ۵.۳. زمان استخراج

زمان استخراج، به فاصله زمانی میان تزریق مخلوطی از حلال پخش کننده و استخراج کننده پیش از فرایند گریز از مرکز اطلاق می‌شود [۴]. زمان استخراج به دلیل انتقال خیلی سریع آنالیت از فاز آبی به فاز آلی و متعاقباً ایجاد حالت سریع تعادل، خیلی کم است و همین موضوع نیز مزیت چشمگیری به حساب می‌آید [۲].

#### ۶.۳. pH نمونه

pH نمونه تحت تأثیر آنالیت است و در فرایند DLLME زمانی که هدف استخراج آنالیت‌های اسیدی یا بازی باشد، فاکتور مهمی محسوب می‌شود. زمانی که اسید ضعیف و باز ضعیف به ترتیب پروتون از دست می‌دهند یا پروتون می‌گیرند، مولکول خنثی تبدیل به یون می‌شود و حلال آلی قادر به استخراج فرم یونی آنالیت نیست و در این حالت فرایند استخراج به طور نرمال انجام نمی‌شود، بنابراین قبل از انجام مرحله استخراج، pH باید به گونه‌ای تنظیم شود که اطمینان به وجود آید، آنالیت در حالت خنثی باقی خواهد ماند [۱۳].

#### ۷.۳. کشش یونی (اضافه کردن نمک)

حلالیت آنالیت هدف و حلال استخراج کننده آلی در فاز آبی معمولاً با افزایش کشش یونی (افزایش نمک) کاهش می‌یابد که برای رسیدن به راندمان بالا مطلوب است. هر چند حجم به دست آمده از فاز آلی افزایش می‌یابد، در نتیجه به کاهش فاکتور تغلیظ منجر می‌شود [۱۴].

#### ۴. کاربرد روش DLLME در آنالیز مواد خطرناک موجود در محیط کار

روش DLLME برای استخراج مواد خطرناک موجود در محیط کار و در ترکیب با کروماتوگرافی مایع با عملکرد عالی (HPLC) با دکتورهای مختلف (VWD-UV-DVD-TUV) و

جدول ۱. کاربرد روش DLLME در استخراج و پیش تقطیظ آفت کش ها، علف کش ها و قارچ کش ها

رفرس	حد تشخیص (LOD)	ضرب همبستگی (R <sup>2</sup> )	رنج خطی	RSD	استخراج یا فاکتور تقطیظ	نمک اضافه شده (%)	نمک اضافی	نمونه pH	سرعت و مدت سانتریفیوژ	حلال بخش کننده	حلال استخراج کننده	دستگاه تجزیه ای	ماتریکس	آلاییت
[۱۵]	۱ ng/mL	۰/۹۹۹	۳-۵۰۰ ng/mL	۰/۲۶	۷/۱۷	۰/۳۰ W/V نمک خوراکی	-	۲ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ rpm	۲۰ μL تتراکلرو اتان	۵ mL متانول	HPLC-VWD	آبهای طبیعی	متوئیل	
[۱۶]	۰/۱۶ ng/L	۰/۹۹۹۶ و ۰/۹۹۹۴	۰/۵-۷۵۰ g/L	۰/۷۰۸ و ۰/۴۹۶	۰/۵۲۷-۶۸	۰/۱۰ سدیم دی کلرید	۱/۵	۵ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ rpm	۱ mL استون	۱ mL استون	HPLC-DAD	آب	فتوکسی استیک اسید	
[۱۷]	۰/۳ μg/L	۰/۹۹۴	۱-۱۰۰۰ g/L	۰/۷۲۳	۰/۹-۹۴/۳۷	سدیم کلرید ۰/۱ W/V	۳	-	۱ mL استون	۱ mL استون	HPLC-DAD	آب	پنتا کلروفتول (PCP)	
[۱۸]	۰/۴-۱ ng/mL	۰/۹۹۹۸-۰/۹۹۷۸	۵-۵۰۰ ng/mL	۰/۴۷-۶/۵	۱۰-۱۴۵	بدون اضافه کردن نمک	-	-	۱ mL استون	۱ mL استون	HPLC-DAD	آب	کاربامات (کروپتورن)، کاربازیل، پیریمتکارب، دی ایوفنکارب)	
[۱۹]	۳-۲۰ ng/L	۰/۹۹۹۳-۰/۹۹۹۸	۱-۱۰۰۰۰ pg/mL	۰/۱۳-۵/۶	۷۸۹-۱۰۷۰	بدون اضافه کردن نمک	-	به مدت ۲ دقیقه و با سرعت ۵۰۰۰ rpm	۱ mL استون	۱ mL استون	GC-FPD	آب	آفت کش های ارگانوفسفره (OPPs)	
[۲۰]	۰/۸۲-۲/۲۲ ng/mL	۰/۹۹۴	۲/۶-۱۰۰۰ ng/mL	۰/۳۲-۷/۴	۰/۶۴-۸۳	۵% W/V نمک خوراکی	۰/۷	۴ دقیقه با سرعت ۱۴۳۱ g	۱/۵ mL متانول	۱/۵ mL متانول	GC-FID	مخلوط های آبی و آمیوه	دی کلروبن، دیازینون، مالاتیون، کلروپیریفوس، پروپونوفوس، فوسالون	
[۲۱]	۰/۵-۱ ng/mL (آب) ۱-۱/۶ ng/g (خاک)	۰/۹۹۸۷-۰/۹۹۹۷	۰/۱-۱۰۰ ng/g	۰/۲۵-۶/۸	۰/۸۴-۹۴	(W/V)/۱۰ نمک خوراکی	۷	-	تترا هیدرو فوران	۵۶۵ μL متانول	HPLC-FD	آب-خاک	کاربناندزن، تیابندازول	
[۲۲]	۱ ng/mL	۰/۹۹۴۴	۰/۱-۱۰۰ g/mL	۰/۵۷	۰/۱۰-۱۸-۹۶/۷	۰/۸ (W/V) نمک خوراکی	-	۱۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ rpm	۵۶۵ μL متانول	۱/۶ μL دی کلرو متان	HPLC-UV-vis	آب	متاکریت	
[۲۳]	۰/۰۳۳ mg/L	۰/۹۹۸	۰/۱-۲۵ mg/L	۰/۵۱-۵/۹	۰/۹-۹۲	۰/۱۰ W/V نمک خوراکی	۱/۵	۵ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ rpm	۰/۵ mL دی متیل فرم آمید	۲۵ μL دی کلرو متان	HPLC	آب	بنوسیل	

۲.۴. فلزات

پخشی، برای استخراج برخی فلزات پرداخته شد. دیگر توضیحات در جدول ۲ مشاهده می شود.

در این بخش به بررسی روش میکرو استخراج مایع- مایع

جدول ۲. کاربرد روش DLLME در استخراج و پیش تقطیب فلزات

ردیف	LOD	راندمان استخراج (% یا فاکتور تقطیب)	RSD	ضرب همبستگی (R2)	رنج خطی	سرعت و مدت سانتریفیوژ	عامل کجیبت کننده	pH نمونه	حلال بخش کننده	حلال استخراج کننده	دستگاه تجزیه ای	ماتریکس	آقلیت
[۲۴]	ng/L ۰.۲ (Cr) ng/L (Co, Ni, ۱/۳ Pb)	۸۱.۳-۸۶/۶	۷/۱۳ ۱۰	-	Co: ۵-۵۵ ng/L Ni: ۵-۲۰ ng/L Pb: ۵-۵۰ ng/L Cr: ۱-۲۵ ng/L	۵ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ rpm	2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diethyl amino)phenol (5-Br PADAP)	۷	۱/۵ mL اتانول	۱۱۶ μL ۱-۱ دکانول	GF AAS	فلزات سنگین Ni(II), Co(II), Pb(II), Cr(III)	
[۲۵]	۲۹ ng/L	۷۸	۳/۲۲	۰/۹۹۹۶۲	۰/۱-۲۰ ng/mL	۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ rpm	1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone (PMBP)	۴	۱/۵ mL اتانول	۴۰ μL کربن تترا کلرید	GF AAS	نمونه های بیولوژیکی و آبی	سرب
[۲۶]	۳/۶ ng/L	۱/۱۰۳	کمتر از ۱/۹۱	۰/۹۹۹۱	۰/۱-۱۰۰ g/L	۲ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ rpm	dithiophosphoric O,O-diethyl	۲	۱/۳۴ mL اتانول	۱۳۳ μL کربن تترا کلرید	اسپکتروفتومتری یا UV-Vis	ادرار	سرب
[۲۷]	۱/۸ g/L	۱/۹-۱/۱۰-۱۰/۱۸	۴/۵	۰/۹۹۸۱	۱-۲۵ g/L	۲ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ rpm	morin	۴/۵	۲ mL استون	۱۳۳ μL ۱-۱ دکانول	ICP-OES	آب	آلومینیوم
[۲۸]	۰/۶ ng/L	۱/۲۵	۳/۵	۰/۹۹۹۱	۲-۲۰ ng/L	۲ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ rpm	ammonium pyrrolidinedithiocarbamate	۲	۵۰ mL متانول	۳۴ μL کربن تتراکلرید	GF AAS	آب	کادمیوم
[۲۹]	۷ ng/L	۱/۸۴	۴/۶	۰/۹۹۹۶	۲-۱۰۰۰۰ ng/L	۲ دقیقه با سرعت ۱۵۰۰ rpm	N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine (BPHA)	حدوداً ۳	۲۰۰ mL استون	۱۰۰ μL ۱-۱ دکانول	اسپکتروفتومتری جذب اتمی الکتروترمال	آب	وانادیوم
[۳۰]	۳ g/L	۵/۶-۸/۷	۵/۱	۰/۹۹۸	۵-۲۰۰۰ g/L	۵ دقیقه با سرعت ۱۰۰۰۰ rpm	8-Hydroxy quinoline	۶	۱/۵ mL متانول	۲۵۰ μL کربن تتراکلرید	AAS نمونه ای	آبهای مختلف	مس (II)
[۳۱]	μg/L ۰/۱۵	۷۰	۲/۵	۰/۹۹۹۱	۰/۱-۲/۶ μg/L	۲ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ rpm	ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC)	۲	اتانول	کربن تتراکلرید	GF AAS	آب	سلنیوم

شد. شایان ذکر است، موادی که در گروه آفت کش‌ها، علف کش‌ها، قارچ کش‌ها و فلزات قرار نمی‌گرفتند به‌عنوان دیگر مواد دسته‌بندی شدند. جزئیات مربوط به هر ماده در جدول ۳ نوشته شده است.

### ۳.۴. دیگر مواد

در این بخش نیز پارامترهای مؤثر بر روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی و نیز عوامل تأثیرگذار بر کارایی روش مذکور بیان شد. در ضمن به کاربردهای صنعتی مواد نیز اشاره

جدول ۳. کاربرد روش DLLEME در استخراج و پیش‌قلبظ دیگر مواد خطرناک در محیط کار

رفرس	LOD	استخراج فاکتور	RSD	رنج خطی	سرعت و مدت سائتریفیوژ	pH نمونه	حلال پخش کننده	حلال استخراج کننده	حلال	دستگاه تجزیه‌ای	ماتریکس	کاربرد آفتابیت	آفتابیت
[۳۲]	۵ ng/g ۲/	۸۹۵-۹۹۷ /	-۵/۹ /۷/۹ -۶/۵۲ /۸/۶۴	۰/۱-۰/۵ μg/g	۳ دقیقه به مدت ۵۰۰۰ rpm	-	۳/۵ mL محلول آب و متانول	۱۰۰ Lμ اکتانول	HPLC- DAD	روغن خوراکی	تولید پلی‌کربنات، اپوکسی رزین، رزین‌های فنول، چسبها، مدار الکترونیک، جلا دادن قوطی مواد غذایی، تولید مواد مقاوم در برابر شعله	بیسفنول آ (BPA)	
[۳۳]	۰/۰۷ μg/L	۹۷۴-۹۸۲ /	۶/۶	۰/۵-۱۰۰ μg/L	۵ دقیقه به مدت ۶۰۰۰ rpm	-	۲ mL استون	۱۴۲ Lμ کلروفرم	HPLC-UV	نمونه آب			
[۳۴]	- / - ۰/۰۳ μg/L	۷۱-۹۳ /	کمتر از /۲۰	۰/۱-۵ μg/L	۲ دقیقه به مدت ۵۰۰۰ rpm	≥ ۱۰	۱۳۲۵ Lμ استونتریل	۵۰ Lμ تتراکروئیلین	MD- GC/MS	ادار انسان		BPA - بیسفنول ب (BPB)	
[۳۵]	ng/L ۰/۳	۱۰-۱۰۵ /	۱/۱	۰/۱-۰/۳۷ μg/L	۳ دقیقه به مدت ۴۵۰۰ rpm	-	۰/۵ mL محلول	۲۵ Lμ تری‌کلروئیلین	GC-MS- SIM	آب	پالایشگاه	متیل تری‌بوتیل اتر (MTBE)	
[۳۶]	μg/L ۱/۵	۳۵۱-۳۵۷ /	-۹/۴ /۸	۱-۱۰۰۰ μg/L	۵ دقیقه به مدت ۴۰۰۰ rpm	-	۰/۵ mL استونتریل	۱۰۰ μL کلروبنزن	GC-FID	نمونه‌های آبی	رنگ ساری - لاستیک ساری - تولید آفت کش	مونوکلروپولین‌ها (MNTs)	
[۸]	-/۱۸ ۰/۶۴ ng/mL	۴۵-۱۹۶ /	-۵/۹ /۴/۳	۵-۵۰۰۰ ng/mL	-	-	۰/۷۵ mL استونتریل	۴۱ μL کربن تتراکلرید	HPLC- VWD	آب		فتالات استر، دی‌متیل فتالات (DMP)، دی- اتیل فتالات (DEP)، دی-ان- بوتیل فتالات (DnBP)	
[۳۷]	- / - ۰/۰۲ g/Lμ	۶۸۱-۸۸۹ /	کمتر از /۶/۸	۰/۲-۱۰۰ μg/L	۲ دقیقه به مدت ۴۰۰۰ rpm	-	۰/۵ mL استون	۹۵ μL کلروبنزن	GC-MS	آب	تولید مواد پلیمری و پلاستیکی	فتالات استر، نیترویل بوتیل فتالات، دی‌کلروبنزین فتالات، دی-۱-اتیل‌هگزینیل فتالات	
[۳۸]	۳ ng/mL	۸۴-۱۰۵ /	۱/۱۶۴	۰/۲-۱۰۰ ng/mL	۳ دقیقه با سرعت ۲۵۰۰ rpm	-	۳۰۰ μL محلول	۱۰۰ μL کلروفرم		نمونه‌های بیولوژیکی و دارویی	تولید مواد پلیمری و پلاستیکی و رنگسازی	باربیتوریک اسید	

احامه جدول ۳. کاربرد روش DLLME در استخراج و پیش تقطیظ دیگر مواد خطرناک در محیط کار

رفرس	LOD	راندمان استخراج یا فاکتور تقطیظ (%)	RSD	رنج خطی	سرعت و مدت سانتریفیوز	pH نمونه	حلال بخش کننده	حلال استخراج کننده	دستگاه تجزیه‌ای	ماتریکس	کاربرد آنالیت	آنالیت
[۳۸]	۰/۰۰۷ ۰/۰۰۳ μg/L	۱۱۱/۳-۶۰/۳ /	-۱/۴ /۰/۰۸	۲۰۰-۰/۰۲ μg/L	۱۵ دقیقه با سرعت ۶۰۰۰rpm	-	۱mL استون	۸ μL تتراکروآرتان	GC-FID	آب	صنایع تولید کک، قیر و آسفالت، استخراج و تصفیه نفت، تولید مواد شیمیایی، تولید و انتقال برق و تولید رنگ، مواد آرایشی و بهداشتی	هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs)
[۳۹]	۶/۳ ng/mL	/۰۹۵-۱۰۰	-۲/۹ /۴/۳	۱۰-۱۰۰ ng/mL	۱۰ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰rpm	۲	۷۵ μL متانول	۲۵ μL ۱-دو دکانول	اسپکترو فلورو متر	نمونه‌های آبی		nitro-PAHs
[۴۰]	۱/۷ μg/L	/۰۹۲۴	کمتر از /۵/۴	۳-۵۰ μg/L	۳ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰rpm	۲	۵۰۰ μL استون	۵ μL تتراکلرید کربن	HPLC-DAD	رسوب‌ها و نمونه‌های آب	عامل کپلاکس قدرتمند فلزات، مصارف صنعتی، دارویی، کشاورزی و خانگی	اتیلن دی آمینه تترا استیک اسید (EDTA)
[۴۱]	-۲۲۶ ۴۵/۱ g/L	/۰۹۶/۴-۱۳۱ /۶۹/۳-۹۸/۴ /۰۷۷/۲-۱۱۵	-۶/۰ /۴/۶ /۱۰۰	۰/۰۵-۱۰۰ ۰/۲۵-۵۰ ۰/۵-۱۰۰ μg/L	۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰rpm	خشکی	۱mL تتراهیدروفران	۱۵ μL دی کلرو بنزن	UHPLC-TUV	آب	عوامل ضد میکروبی در محصولات مصرفی مثل شامپو، صابون، کرم، دهان شویه و خمیر دندان	تریکلوسان، تریکلوکاربان و متیل تریکلوسان
[۴۲]	۱۴/۳ ۲۱/۳ ۷/۹۲ μg/L	/۰۸۸-۱۰۹	کمتر /۸/۵۰	۰/۰۲۵-۱ μg/L	۳ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰rpm	-	۶۰۰ μL اتانول	۲۵ μL کربن تتراکلرید	HPLC	دود سیگار	عمل ضد باکتری، به عنوان حلال در صنایع دارویی (عمدتاً از احتراق ناقص هیدروکربنها وارد محیط می‌شود)	آلدئیدها؛ بنز آلدئید (BzA) بوتیل آلدئید (BuA) فورفورال (Fur)
[۴۳]	۰/۴۵-۲/۶ mg/L	۹۳/۴-۰/۶/۴ /	-۹/۸ /۰/۶/۳	۰/۴۵-۲/۶ μg/L	۲ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰rpm	-	بدون حلال بخش کننده	۱- بوتیل ۳-متیل لیمیتارونیوم هگزا فلوروفسفات ([Bmim][PF6])	HPLC-VWD	آب	صنایع شیمیایی	آمین‌های آروماتیک؛ ۲-متیل آمین ۴-کلرو آمین ۱-نفتیل آمین ۴-آمینو بی فنیل
[۴۴]	g/L μ ۰/۰۰۲	/۰۹۲-۱۱۴ /۱۱	/۴/۱ و /۱۱	۰/۰۰۵-۲ g/L μ	۲ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰rpm	-	۵۰۰ μL استون	۲۵ μL کلروبنزن	GC-ECD	آب	صنایع الکترونیک (خاصیت عایق دی الکتریک و حرارتی)	پلی کلرو بی فنیل (PCBs)



ادامه جدول ۳. کاربرد روش DLLEME در استخراج و پیش تقطیظ دیگر مواد خطرناک در محیط کار

ردفوس	LOD	راندمان استخراج یا فاکتور تقطیظ (%)	RSD	رنج خطی	سرعت و مدت ساترئرفیور	pH نمونه	حلال بخش کننده	حلال استخراج کننده	دستگاه تجزیه ای	ماتریکس	کاربرد آتالیت	آتالیت
[۴۵]	۰.۲-۱.۰ g/L μ	۸۰-۸۸-۱۱۷/۸	۰.۴-۰.۶-۰.۷۸-۰.۷۷	۰.۲-۴۰۰ g/L μ	۲ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ rpm	-	۵۰۰ μL استون	۱۰۰ μL کلروبنزن	GC-ECD	آب	ماده واسطه در تولید رنگ، پلاستیک، مواد دارویی و کاغذ	کلروبنزن
[۴۶]	۰.۵۵/۶-۱۷/۴ pg/mL	۸۷-۱۱۹/۸	۰.۳۸-۰.۶۳	۰.۵-۵۰ ng/mL	۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ rpm	-	۱ mL استونتریل	۲۰ μL تتراکلروتان	HPLC	آب	مقاوم در برابر شعله، ماده افزودنی در پلیمرها (مانند پلاستیک، پارچه، تجهیزات الکترونیکی، و ساخت و سل) برای جلوگیری و کاهش میزان احتراق	پلی برومینه دی فنیل استر (PBDEs)
[۴۷]	۰.۰۵-۰.۰۰۵ g/L μ	۷۷/۱-۸۱/۳	۰.۶-۰.۵۲	۰.۵-۱۰۰۰ g/L μ	۲ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ rpm	-	۰.۵ mL استون	۹/۵ μL کلروبنزن	GC-ECD	آب	حلال صنعتی، آفت کش ها، مایعات دی الکتریک، دودبروات و واسطه ی شیمیایی	کلروبنزن (CBs)؛ دی کلروبنزن (DCB)؛ تتراکلروبنزن (TeCB)
[۴۸]	۰.۰۹-۰.۰۴ μg/L	۶۹-۹۴	۰.۱۱۸-۰.۵۸	۰.۲۵-۷۰ g/L μ	۲ دقیقه با سرعت ۶۰۰۰ rpm	۴/۶	۰.۵ mL استون	۹/۵ μL کلروبنزن	GC-MIS	آب رودخانه	صایع تولید مواد شیمیایی، رنگ مو، لوازم آرایشی، داروها و لاستیک سازی، صایع تولید انرژی (فرآوری ضایعات ذغال سنگ)	آتالین ها؛ ۴-کلروآتالین ۳-متیل آتالین ۲-کلرو آتالین
[۴۹]	۰.۴-۱ ng/L	۸۲/۵-۱۰۴/۷	۰.۸۸-۰.۷۳	۰.۵-۱۰۰۰ ng/mL	۲ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ rpm	۵	۵۰۰ μL اتانول	۱۱/۵ μL کربن تتراکلرید	GC-FIDP	نمونه آب	تولیدات و فرایندهای صنعتی به عنوان شتاب دهنده، تثبیت کننده پلی وینیل کلراید، رنگ ها و آفت کش ها	پوتیل و فیناتیلین

### ۵. نتیجه‌گیری و چشم‌انداز آینده

DLLME روش جدید آماده‌سازی، استخراج و تغلیظ نمونه محسوب می‌شود [۲]. از جمله مزیت‌های روش مذکور می‌توان به اجرای ساده، سریع و کم هزینه، بازدهی بالا، فاکتور پیش

تغلیظ بالا و سازگاری با محیط‌زیست اشاره کرد [۱]. مزایا و معایب محبوب‌ترین تکنیک‌های میکرواستخراجی فاز مایع مانند SDME, HF-LPME, DLLME در جدول ۴ جمع‌آوری شده است [۵۰].

جدول ۴. مزایا و معایب محبوب‌ترین روش‌های میکرواستخراجی فاز مایع [۵۰]

معایب	مزایا	روش
<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ بی‌ثباتی قطره</li> <li>❖ محدودیت در انتخاب حلال استخراج کننده</li> <li>❖ محدودیت حجم قطره</li> <li>❖ محدودیت سرعت تکان دادن محلول نمونه</li> <li>❖ دقت متوسط</li> <li>❖ نیاز به تجهیزات خاص</li> <li>❖ عدم استقرار آسان قطره ریز در مکان مناسب</li> <li>❖ محدودیت سطح قطره (سرعت انتقال آهسته مواد بین محیط و قطره)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ ارزان، سریع، ساده و تقریباً بدون نیاز به حلال</li> <li>✓ قابلیت ترکیب با بسیاری از روش‌ها برای تشخیص آنالیت‌ها</li> <li>✓ کاربری آسان</li> <li>✓ تطبیق‌پذیری (حلال‌های بی‌شمار و متنوعی قابل استفاده است)</li> <li>✓ دستیابی به فاکتور تغلیظ بالا</li> <li>✓ امکان مشتق‌سازی یا ترکیب شدن روش با انواع مدل‌های استخراج</li> </ul>	SDME
<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ پیش آماده‌سازی غشا</li> <li>❖ دقت متوسط در زمانی که به صورت دستی انجام می‌شود.</li> <li>❖ در بیشتر مطالعات به صورت دستی انجام گرفته است</li> <li>❖ زمان و دمای بالای نمونه‌برداری در مقایسه با SDME (سرعت تبخیر پایین)</li> <li>❖ وجود آثار قبلی هنگام استفاده مجدد از غشاء</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ ارزان، ساده و تمیز</li> <li>✓ حمایت از حلال روی خلل و فرج غشا</li> <li>✓ امکان اتوماتیک و کوچک‌سازی روش</li> <li>✓ قابلیت ترکیب با بسیاری از روش‌ها برای تشخیص آنالیت‌ها</li> <li>✓ تطبیق‌پذیری و به‌گزینی بالا</li> <li>✓ داشتن حالت غوطه‌ورسازی و فضای فوقانی</li> </ul>	HF-LPME
<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ نیاز به سه حلال</li> <li>❖ محدودیت انتخاب حلال استخراج کننده</li> <li>❖ نیاز به انجام سانتریفیوژ، انجماد، حلال کمکی، امولسیون</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ ارزان، ساده و سریع</li> <li>✓ کاربری آسان</li> <li>✓ امکان اتوماتیک‌سازی</li> <li>✓ تماس گسترده بین فاز گیرنده و نمونه</li> <li>✓ قابلیت ترکیب با بسیاری از روش‌ها برای تشخیص آنالیت‌ها</li> <li>✓ سرعت استخراج بالا</li> <li>✓ فاکتور تغلیظ بالا</li> </ul>	DLLME

است و در آینده توسعه می‌یابد. استفاده از DLLME در نمونه‌های آبی با موفقیت بالایی صورت پذیرفته است ولی در ماتریکس‌های پیچیده بیولوژیکی باز هم جای پیشرفت وجود دارد. اشکال عمده DLLME مصرف حجم بالایی (در حد میلی‌لیتر) از حلال پخش‌کننده است. که می‌توان از انرژی اولتراسونیک برای پخش کردن حلال استخراج‌کننده در غیاب حلال پخش‌کننده استفاده کرد [۱]. تحقیقات صورت گرفته در این زمینه نشان می‌دهد که کاربرد روش مذکور برای تجزیه مقادیر ناچیز آنالیت‌ها به طور وسیعی در حال گسترش است. در ضمن کاربرد این روش در ماتریکس‌های پیچیده‌تر، استفاده از روش‌ها و وسایل دیگر در ترکیب با روش مذکور و نیز استفاده از حلال‌های کمتر سمی به جای حلال‌های مرسوم از جمله نکاتی است که نیازمند توسعه است [۲]. از مایعات یونی و حلال‌هایی با چگالی کم می‌توان به جای حلال‌های کلرینه استفاده کرد. ضمناً سازگار ساختن DLLME با فاز معکوس کروماتوگرافی مایع، الکتروفورز یا اسپکتروفتومتری پلاسما جفت شده القایی-جرمی، مواد قطبی و یونی و اتوماتیک‌سازی روش، از جمله مواردی است که جای پیشرفت دارد [۳].

شایان ذکر است، اتوماتیک‌سازی روش با توجه به محدودیت‌های موجود در استخراج ترکیبات پیچیده، نیازمند تحقیقات بیشتری است. دیگر تلاش‌ها می‌تواند موجب پیشرفت‌های بیشتری در زمینه کاربرد DLLME برای استخراج ترکیبات قطبی و یونی از ماتریکس‌های مختلف شود [۱].

امید است، در آینده فرمولی برای محاسبه حجم دقیق فاز رسوبی تدوین شود و شاهد توسعه این روش برای تعداد بیشتری از موادی که مواجهه شغلی با آنها وجود دارد (مانند هیپوریک اسید، ماندلیک اسید و فنیل گلی اگزالیک اسید به‌عنوان متابولیت ادراری تولون، زایلن و اتیل بنزن)، باشیم.

## ۶. تشکر و قدردانی

این مطالعه برگرفته از پایان‌نامه کارشناسی ارشد خانم زهرا اردودری با شماره طرح ۳۹۴۱۰۴۱ است و حمایت مالی آن توسط دانشگاه علوم پزشکی اصفهان صورت گرفته است. نویسندگان بدین وسیله تشکر و قدرانی می‌کنند.

## References

- [1]. Rezaee M, Yamini Y, Faraji M. Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method. *Journal of Chromatography A*. 2010; 1217(16):2342-57.
- [2]. Xiao-Huan Z, Qiu-Hua W, ZHANG M-Y, Guo-Hong X, Zhi W. Developments of dispersive liquid-liquid microextraction technique. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. 2009;37(2):161-8.
- [3]. Zuloaga O, Olivares M, Navarro P, Vallejo A, Prieto A. Dispersive liquid-liquid microextraction: trends in the

با بررسی متون می‌توان به این نتیجه رسید که، انتخاب نوع حلال پخش‌کننده و استخراج‌کننده، به‌عنوان یکی از پارامترهای مؤثر بر این روش، برای هر مطالعه باید با توجه به ساختار ماده مورد تجزیه و دیگر رفتارهای شیمیایی آن ماده با روش آزمون و خطا و به طور خاص تعیین شود.

ضمناً، حجم‌های متنوعی از حلال استخراج‌کننده و پخش‌کننده در متون مختلف گزارش شده است. به‌طوری‌که بالاترین حجم حلال استخراج‌کننده در متون مطالعه شده، ۶۰۰ میکرولیتر 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate است، که برای استخراج لانتانوئیدها استفاده شده است [۱۱]. از سوی دیگر، کمترین مقدار حلال استخراج‌کننده، ۵/۲ میکرولیتر تتراکلرواتیلن برای استخراج آفت‌کش‌های ارگانوکلره گزارش شده است [۱۰].

شایان ذکر است، حجم‌های متنوعی از حلال پخش‌کننده آلی در متون مختلف استفاده شده است. به‌طوری‌که بالاترین حجم حلال پخش‌کننده در متون مطالعه شده، ۸۰۰۰ میکرولیتر متانول برای استخراج لانتانوئیدها [۱۱] و از طرفی کمترین حجم حلال پخش‌کننده، ۸۵ میکرولیتر استونیتریل برای استخراج هگزانال و هپتانال گزارش شده است [۱۲].

pH های متنوعی برای نمونه در متون مختلف مطالعه شده است. با بررسی متون این نتیجه حاصل می‌شود که اگر ماده مورد نظر اسیدی باشد، راندمان بالاتر در pH کمتر از هفت و در صورت قلیایی بودن در pH بیشتر از هفت حاصل می‌شود. همچنین، در متون مختلف زمان‌های متنوعی برای سانتریفیوژ گزارش شده است.

با توجه به موارد ذکر شده به نظر می‌رسد، فاکتورهای مؤثر در بهینه‌سازی، برای هر مطالعه باید، به‌طور خاص برای هر مطالعه و آنالیت مورد نظر با روش آزمون و خطا بهینه شود، که روشی زمان‌بر محسوب می‌شود.

شایان ذکر است، تئوری‌های مقدماتی DLLME به پیشرفت بیشتری نیازمند است. معادله‌ای در DLLME برای محاسبه حجم فاز رسوبی بدون آزمایش‌های تجربی وجود ندارد، بنابراین توسعه معادله‌ای که رابطه بین چهار فاکتور مهم در DLLME (نوع و حجم حلال‌های پخش‌کننده و استخراج‌کننده) را نشان دهد به تحقیقات بیشتری نیازمند

- analysis of biological samples. *Bioanalysis*. 2015;7(17):2211-25.
- [4]. Rezaee M, Assadi Y, Hosseini M-RM, Aghaee E, Ahmadi F, Berijani S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of Chromatography A*. 2006;1116(1):1-9.
- [5]. 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. *Journal of Chromatography A*. 5-1219:61;2012.
- [6]. Zgoła-Grześkowiak A, Grześkowiak T. Dispersive liquid-liquid microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2011;30(9):1382-99.
  - [7]. Sun J-N, Shi Y-P, Chen J. Ultrasound-assisted ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high performance liquid chromatography for sensitive determination of trace celastrol in urine. *Journal of Chromatography B*. 2011;879(30):3429-33.
  - [8]. Liang P, Xu J, Li Q. Application of dispersive liquid-liquid microextraction and high-performance liquid chromatography for the determination of three phthalate esters in water samples. *Analytica chimica acta*. 2008;609(1):53-8.
  - [9]. Melwanki MB, Fuh M-R. Partitioned dispersive liquid-liquid microextraction: an approach for polar organic compounds extraction from aqueous samples. *Journal of Chromatography A*. 2008;1207(1):24-8.
  - [10]. Wan-Chun Tsai, Huang S-D. Dispersive liquid-liquid microextraction with little solvent consumption combined with gas chromatography-mass spectrometry for the pretreatment of organochlorine pesticides in aqueous samples. *Journal of Chromatography A*. 2009;1216:5171-5.
  - [11]. Mallah M.H, Shemirani F, MGMARAGHE M. Ionic Liquids for Simultaneous Preconcentration of Some Lanthanoids Using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Technique in Uranium Dioxide Powder. *Environ Sci Technol*. 2009; 43(6):1947-51.
  - [12]. Hui Xu, Dandan Song, Yanfang Cui, Sheng Hu, Qiong-Wei Yu, Feng Y-Q. Analysis of Hexanal and Heptanal in Human Blood by Simultaneous Derivatization and Dispersive Liquid-Liquid Microextraction then LC-APCI-MS-MS. *Chromatographia*. 2009; 70(5/6):775-81.
  - [13]. Ranjbari E, Golbabanezhad-Azizi A-A, Hadimohammadi MR. Preconcentration of trace amounts of methadone in human urine, plasma, saliva and sweat samples using dispersive liquid-liquid microextraction followed by high performance liquid chromatography. *Talanta*. 2012;94:116-22.
  - [14]. Xu H, Song D, Cui Y, Hu S, Yu Q-W, Feng Y-Q. Analysis of hexanal and heptanal in human blood by simultaneous derivatization and dispersive liquid-liquid microextraction then LC-APCI-MS-MS. *Chromatographia*. 2009;70(5-6):775-81.
  - [15]. Wei G, Li Y, Wang X. Application of dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography for the determination of methomyl in natural waters. *Journal of separation science*. 2007;30(18):3262-7.
  - [16]. Farhadi K, Matin AA, Hashemi P. LC determination of trace amounts of phenoxyacetic acid herbicides in water after dispersive liquid-liquid microextraction. *Chromatographia*. 2009;69(1-2):45-9.
  - [17]. Farhadi K, Farajzadeh M, Matin A, Hashemi P. Dispersive liquid-liquid microextraction and liquid chromatographic determination of pentachlorophenol in water. *Open Chemistry*. 2009;7(3):369-74.
  - [18]. Wu Q, Zhou X, Li Y, Zang X, Wang C, Wang Z. Application of dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography to the determination of carbamate pesticides in water samples. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2009; 393(6-7):1755-61.
  - [19]. Berijani S, Assadi Y, Anbia M, Hosseini M-RM, Aghaee E. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-flame photometric detection: very simple, rapid and sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in water. *Journal of Chromatography A*. 2006; 1123(1):1-9.
  - [20]. Farajzadeh MA, Mogaddam MRA, Aghdam SR, Nouri N, Bamorowat M. Application of elevated temperature-dispersive liquid-liquid microextraction for determination of organophosphorus pesticides residues in aqueous samples followed by gas chromatography-flame ionization detection. *Food Chemistry*. 2016;212:198-204.
  - [21]. Wu Q, Li Y, Wang C, Liu Z, Zang X, Zhou X, et al. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with high performance liquid chromatography-fluorescence detection for the determination of carbendazim and thiabendazole in environmental samples. *Analytica chimica acta*. 2009;638(2):139-45.
  - [22]. Xia J, Xiang B, Zhang W. Determination of metacrate in water samples using dispersive liquid-liquid microextraction and HPLC with the aid of response surface methodology and experimental design. *Analytica chimica acta*. 2008;625(1):28-34.
  - [23]. Farhadi K, Farajzadeh MA, Matin AA. Liquid chromatographic determination of benomyl in water samples after dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of separation science*. 2009;32(14):2442-7.
  - [24]. Mirzaei M, Behzadi M, Abadi NM, Beizaei A. Simultaneous separation/preconcentration of ultra trace heavy metals in industrial wastewaters by dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop prior to determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of hazardous materials*. 2011;186(2):1739-43.
  - [25]. Liang P, Sang H. Determination of trace lead in biological and water samples with dispersive liquid-liquid microextraction preconcentration. *Analytical Biochemistry*. 2008;380(1):21-5.
  - [26]. Faraji H, Helalizadeh M. Lead Quantification in Urine Samples of Athletes by Coupling DLLME with UV-Vis Spectrophotometry. *Biological Trace Element Research*. 2016:1-12.
  - [27]. 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. *Journal of hazardous materials*. 2010;178(1):766-70.
  - [28]. 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. *Analytica Chimica Acta*. 2007;585(2):305-11.
  - [29]. Asadollahi T, Dadfarnia S, Shabani AMH. Separation/preconcentration and determination of vanadium with dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop (DLLME-SFO) and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 2010;82(1):208-12.
  - [30]. Farajzadeh MA, Bahram M, Mehr BG, Jönsson JÅ. Optimization of dispersive liquid-liquid microextraction of copper (II) by atomic absorption spectrometry as its oxinate chelate: Application to determination of copper in different water samples. *Talanta*. 2008;75(3):832-40.
  - [31]. Bidari A, Jahromi EZ, Assadi Y, Hosseini MRM. Monitoring of selenium in water samples using dispersive liquid-liquid microextraction followed by iridium-modified tube graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*. 2007;87(1):6-12.
  - [32]. Liu S, Xie Q, Chen J, Sun J, He H, Zhang X. Development and comparison of two dispersive liquid-liquid microextraction techniques coupled to high performance liquid chromatography for the rapid analysis of bisphenol A in edible oils. *Journal of Chromatography A*. 2013;1295:16-23.
  - [33]. Rezaee M, Yamini Y, Shariati S, Esrafil A, Shamsipur M. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography-UV detection as a very simple, rapid and sensitive method for the determination of bisphenol A in water samples. *Journal of Chromatography A*. 2009;1216(9):1511-4.
  - [34]. Cunha S, Fernandes J. Quantification of free and total bisphenol A and bisphenol B in human urine by dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) and

- heart-cutting multidimensional gas chromatography-mass spectrometry (MD-GC/MS). *Talanta*. 2010;83(1):117-25.
- [35]. Karimi M, Sereshti H, Samadi S, Parastar H. Optimization of dispersive liquid-liquid microextraction and improvement of detection limit of methyl tert-butyl ether in water with the aid of chemometrics. *Journal of Chromatography A*. 2010;1217(45):7017-23.
- [36]. Sobhi HR, Kashtiarav A, Farahani H, Javaheri M, Ganjali MR. Quantitation of mononitrotoluenes in aquatic environment using dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-flame ionization detection. *Journal of hazardous materials*. 2010;175(1):279-83.
- [37]. Farahani H, Norouzi P, Dinarvand R, Ganjali MR. Development of dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry as a simple, rapid and highly sensitive method for the determination of phthalate esters in water samples. *Journal of Chromatography A*. 2007;1172(2):105-12.
- [38]. Zarei AR, Gholamian F. Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method for spectrophotometric determination of barbituric acid in pharmaceutical formulation and biological samples. *Analytical biochemistry*. 2011;412(2):224-8.
- [39]. Guíñez M, Martínez LD, Fernández L, Cerutti S. Dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop and fluorescence detection for the determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples. *Microchemical Journal*. 2017;131:1-8.
- [40]. Maleki R, Nezhad NM, Samadi N, Farhadi K. Trace determination of EDTA from water samples using dispersive liquid-liquid microextraction coupled with HPLC-DAD. *Microchimica Acta*. 2009;165(1-2):97-101.
- [41]. Guo J-H, Li X-H, Cao X-L, Li Y, Wang X-Z, Xu X-B. Determination of triclosan, triclocarban and methyltriclosan in aqueous samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with rapid liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*. 2009;1216(15):3038-43.
- [42]. Tabrizi AB, Abdollahi A. Dispersive liquid-liquid microextraction for the high performance liquid chromatographic determination of aldehydes in cigarette smoke and injectable formulations. *Journal of hazardous materials*. 2013;254:390-6.
- [43]. Fan YC, Hu ZL, Chen ML, Tu CS, Zhu Y. Ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction of aromatic amines in water samples. *Chinese Chemical Letters*. 2008;19(8):985-7.
- [44]. Rezaei F, Bidari A, Birjandi AP, Hosseini MRM, Assadi Y. Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method for the determination of polychlorinated biphenyls in water. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;158(2):621-7.
- [45]. Fattahi N, Assadi Y, Hosseini MRM, Jahromi EZ. Determination of chlorophenols in water samples using simultaneous dispersive liquid-liquid microextraction and derivatization followed by gas chromatography-electron-capture detection. *Journal of Chromatography A*. 2007;1157(1):23-9.
- [46]. Li Y, Wei G, Hu J, Liu X, Zhao X, Wang X. Dispersive liquid-liquid microextraction followed by reversed phase-high performance liquid chromatography for the determination of polybrominated diphenyl ethers at trace levels in landfill leachate and environmental water samples. *Analytica chimica acta*. 2008;615(1):96-103.
- [47]. Kozani RR, Assadi Y, Shemirani F, Hosseini M-RM, Jamali MR. Part-per-trillion determination of chlorobenzenes in water using dispersive liquid-liquid microextraction combined gas chromatography-electron capture detection. *Talanta*. 2007;72(2):387-93.
- [48]. Chiang J-S, Huang S-D. Simultaneous derivatization and extraction of anilines in waste water with dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometric detection. *Talanta*. 2008;75(1):70-5.
- [49]. Birjandi AP, Bidari A, Rezaei F, Hosseini MRM, Assadi Y. Speciation of butyl and phenyltin compounds using dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography-flame photometric detection. *Journal of Chromatography A*. 2008;1193(1):19-25.
- [50]. Spietelun A, Marcinkowski Ł, de la Guardia M, Namieśnik J. Green aspects, developments and perspectives of liquid phase microextraction techniques. *Talanta*. 2014;119:34-45.

## Review in the Extraction of Hazardous Material in Work Place by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Method

Masoud Rismanchian<sup>1</sup>, Karim Ebrahimpour<sup>2</sup>, Zahra Ordudari<sup>3\*</sup>

1. Assistant Professor, Department of Occupational Health Engineering, Faculty of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran. ORCID: 0000-0001-8843-9445
2. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Isfahan, Iran
3. M.Sc. of Occupational Health Engineering, Department of Occupational Health Engineering, Student Research Committee, Faculty of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran. ORCID: 0000-0001-5214-707X

### Abstract

**Background** Dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) is a recent microextraction technique that was first developed by Assadi and et al. in 2006. This method is a very popular and benign sample-preparation technique.

**Materials & Methods** Fast, cost benefit, easy and fast operation, low consumption of organic solvents, high enrichment factor and short extraction time are the advantages of DLLME technique. Simultaneous extraction and preconcentration of analyses in to a micro-volume of extraction solvent are based on a ternary solvent system. Extraction solvent must be non-polar, water immiscible and usually have higher density than water.

**Results** Being polar and water miscible are often considered as a necessary feature for the disperser solvent. The present review study, aims at introducing basic principles of DLLME method, parameters affecting the extraction efficiency and finally evaluating the application of DLLME method in extraction hazardous material in work place.

**Received:** 2017/11/17  
**Accepted:** 2018/03/10

**Keywords:** Dispersive Liquid-Liquid Microextraction (DLLME), hazardous material, sample preparation, workplace.