

## واژه‌های کلیدی:

میکرو استخراج فیلم نازک  
پلیمرهای زیست‌سازگار  
دستگاه طیف‌سنج جرمی  
فازهای استخراجی جدید

# مروری بر روش‌های پوشش‌دهی پلیمرهای زیست‌سازگار و جدید در فن‌حساس و سریع میکرواستخراج فیلم نازک

میلاذ غنی<sup>۱\*</sup>، نرگس کریمی<sup>۲</sup>، یوسفعلی قربانی<sup>۳</sup>

۱ مازندران، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه

۲ مازندران، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی

۳ تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست

## چکیده ...

میکرو استخراج فیلم نازک، روش استخراجی مناسبی است که کارایی آن در روش‌های روزمره مثل نمونه‌گیری و آماده‌سازی نمونه‌ها اثبات شده است. در مقایسه با روش‌های استخراج سنتی، مهم‌ترین مزیت میکرواستخراج فیلم نازک، حساسیت زیاد (به دلیل فاز استخراج‌کننده نسبتاً بزرگ‌تر) آن است. علاوه بر این، روش میکرواستخراج فیلم نازک نسبت به روش سنتی میکرواستخراج فاز جامد، فازهای استخراجی بیشتر، روش‌های پوشش‌دهی بهتر و روش‌های به کارگیری متنوع‌تری را ارائه می‌دهد. هدف از این بررسی، ارائه خلاصه‌ای جامع و کامل از پیشرفت‌های معاصر شامل سنتز فازهای استخراجی جدید بر پایه پلیمرهای زیست‌سازگار، تحولات این فناوری، روش شناسایی و کاربردهای این روش است. در نهایت، درباره روند روبه‌رشد میکرواستخراج فیلم نازک در آینده نیز بحث خواهد شد.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m.ghani@umz.ac.ir

## ۱ مقدمه

میکرواستخراج فیلم نازک (Thin Film Microextraction)، روشی ترکیبی از نمونه‌گیری و آماده‌سازی نمونه است که برای اولین بار در سال ۲۰۰۱ معرفی شد [۱]. تفاوت بین این روش و روش سنتی میکرواستخراج فاز جامد (Solid Phase Microextraction) این است که در آن، حجم بیشتری از فاز استخراج کننده و با سطح موثر بزرگ‌تر استفاده می‌شود. این امر، به هدف نهایی که بهبود حساسیت است، بدون از دست دادن زمان نمونه‌برداری کمک می‌کند [۲]. براساس معادلات ریاضی، می‌توان اثبات کرد که افزایش حجم در فاز استخراجی منجر به بهبود حساسیت روش خواهد شد. علاوه بر آن، زمان رسیدن به تعادل برای روش میکرواستخراج فیلم نازک نیز کوتاه‌تر است. زیرا اگر حجم نسبتاً زیادی از فاز استخراج کننده بر روی لایه فوق‌العاده نازکی پخش شود، فرایند استخراج، سریع‌تر صورت می‌گیرد. همچنین، ثابت شده است که میکرواستخراج فیلم نازک نسبت به میکرواستخراج فاز جامد معمولی حساسیت و سینتیک استخراج را بهبود می‌بخشد. به همین دلیل، به ابزاری پرکاربرد برای مشخصه‌یابی پسماند در مواد غذایی [۳]، محیط زیست [۴]، بالینی و تحلیل زیستی [۵] تبدیل شده است. اگرچه رویکردهای میکرواستخراج فیلم نازک برای مدت زمان زیادی مورد توجه محققان قرار گرفته است، اما هنوز هم تحولات جدید و متفاوتی با تمرکز ویژه‌ای بر کاربردهای خاص‌تر این روش وجود دارد. در این نوشتار، قصد داریم روندهای اخیر در تحولات میکرواستخراج فیلم نازک با تمرکز بر کارهای تحقیقاتی که در دو سال گذشته منتشر شده‌اند را مرور کنیم.

## ۲ توسعه در فناوری‌های پوشش‌دهی

توسعه روش‌های جدید در فناوری پوشش از نظر سازگاری آن‌ها با سامانه‌های مختلف را می‌توان به دو دسته اصلی تقسیم کرد: (۱) میکرواستخراج فیلم نازک با قابلیت واجدبندی گرمایی که سازگار با ابزارهایی است که اجازه ورود آنالیت‌ها به صورت گازی را می‌دهند و (۲) دستگاه میکرواستخراج فیلم نازک با قابلیت واجدبندی حلال که می‌تواند در ترکیب با هر نوع دستگاه تجزیه‌ای که قابل استفاده برای نمونه‌های مایع است، باشد [۶]. از نظر سنتز، روش‌های زیادی برای تهیه فیلم نازک و مواد استخراج کننده وجود دارد. متداول‌ترین

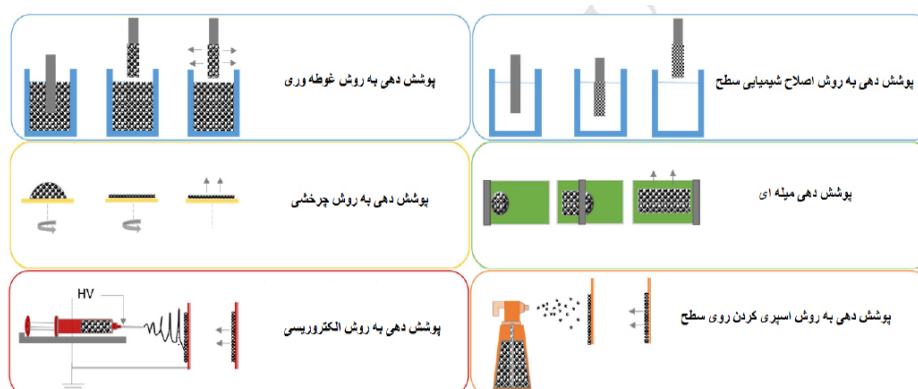
روش پوشش‌دهی به همراه مقایسه ویژگی‌های اصلی آن‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. از بین روش‌های فوق، روش غوطه‌وری (Dip Coating)، وسیع‌ترین رویکرد مورد استفاده است که پوشش در مخلوطی (معمولاً، دوغاب خوانده می‌شود) فرورفته است که در آن، فاز استخراج کننده در حلال یا چسب مناسب حل یا پراکنده شده است [۶]. در این روش، ضخامت فاز استخراج کننده را می‌توان با سرعت فرو بردن و خارج کردن جاذب از دوغاب، کنترل کرد. راحتی و کاربردی بودن روش پوشش‌دهی غوطه‌وری، باعث شده است که این روش اغلب برای تولید دستگاه‌های زیست-سازگار میکرواستخراج فیلم نازک که در آن ذرات استخراجی در پلی‌اکریلو نیتریل بی‌حرکت می‌ماند، استفاده شود. اخیراً درخواست برای تولید فازهای استخراج بسیار نازک و ترکیب آن‌ها با حساس‌ترین ابزارها مانند اتصال مستقیم به طیف‌سنج جرمی، به طور فزاینده‌ای رواج یافته است [۷]. در این نوع کاربردها، پوشش‌دهی غوطه‌وری، یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای تهیه پوشش‌های مسطح و یکنواخت است که با ضخامت چند میکرومتر پوشیده شده است. در اکثر روش‌های پوشش‌دهی غوطه‌وری، پوشش با تجمع فیزیکی فاز استخراج کننده، بدون تشکیل هیچگونه پیوند شیمیایی با بستر، به دست می‌آید. با این حال، بر اساس ماهیت پوشش، یک مرحله پیوند شیمیایی ممکن است ضروری باشد. در این صورت، سطح بستر پوشش باید فعال شده یا از قبل فعال بوده باشد تا شکل‌گیری گروه‌های عاملی بستر که بتواند به راحتی با فاز استخراج کننده واکنش نشان دهند، تسهیل شود. برای این منظور، روش فعال‌سازی فیزیکی استفاده می‌شود که معمولاً منجر به ایجاد لایه نازک‌تر فاز استخراج کننده می‌شود. البته این روش معایبی دارد. اولین ایراد آن است که، به دلیل این که بیشتر گروه‌های فعال روی سطح پوشش در اولین فروردن اشغال می‌شوند، طراحی و بهینه‌سازی روشی برای قراردادی فاز استخراج کننده بر روی بستر، سخت و خسته‌کننده‌تر است. روش دیگر برای تهیه ابزار میکرواستخراج فیلم نازک، استفاده از روش‌های سل-ژل و افشاندن بر روی کاغذ آماده شده، است. این روش منجر به تولید نمونه‌هایی برای میکرواستخراج فیلم نازک است که با اصلاح شیمیایی تهیه شده است [۸]. روش متفاوت پوشش‌دهی که به عنوان روش

قرار می‌گیرد. سپس دوغاب به صورت قطرات ریز (که به کمک گاز بی‌اثری که درون فلاسک تحت فشار قرار گرفته است)، مستقیم روی سطح پوشش، پاشیده می‌شود. شایان گفتن است که دشواری این روش در عدم توانایی به دست آوردن پوشش همگن قابل اطمینان به دلیل چالش در افشاندن مقدار مساوی از فاز استخراج روی پوشش است. مسئله پوشش همگن تا حدی با استفاده از چندین لایه فاز استخراج که در نهایت منجر به پوشش‌هایی با ضخامت در حد میلی‌متر می‌شود، حل شده است.

## ۲-۱ پوشش پلیمری میکرواستخراج فیلم نازک قابل ترکیب با روش واجذبی گرمایی

فیلم‌های نازک که از مواد استخراج‌کننده پایدار حرارتی ساخته شده‌اند، می‌توانند به ابزار واجذب گرمایی با قابلیت برنامه‌ریزی دمایی با حجم بالای تعبیه شده در سامانه سوانگاری گازی، وارد شوند. از آنجایی که تعداد فازهای استخراج‌کننده پایدار حرارتی محدود بوده، محفظه تزریق با حجم زیاد در هر آزمایشگاهی در دسترس نیست، تحولات و کاربردهای نسبتاً کمی در این زمینه وجود دارد. برای مثال پلی‌دی‌متیل سیلوکسان/دی‌وینیل بنزن و فرایندهای غشای پشتیبان پلی‌دی‌متیل سیلوکسان/دی‌وینیل بنزن کربن برای مطالعه استخراج سموم دفع آفات در نمونه‌های آبی استفاده شده‌اند. مقایسه نتایج به دست آمده از دو نوع غشا در مقابل نتایج حاصل شده از روش‌های مرجع (استخراج مایع-مایع) شباهت‌هایی را در دقت

پوشش‌دهی چرخشی شناخته می‌شود، بر این اساس است که فاز استخراج‌کننده در حالت مایع، روی صفحه‌ای قرار می‌گیرد؛ سپس با چرخاندن صفحه با سرعت زیاد، جاذب (فاز استخراج‌کننده) روی سطح آن به عنوان فیلم نازک پخش می‌شود. این روش، می‌تواند برای تولید جاذب میکرواستخراج فیلم نازک در یک سطح پوشش استفاده شود. این روش همچنین قرارگیری چندین لایه از فازهای استخراج‌کننده را امکان‌پذیر می‌کند [۹]. اولین پوشش پایدار حرارتی قابل استفاده در روش میکرواستخراج فیلم نازک، همان فازهای استخراجی به کار برده شده در الیاف میکرواستخراج فاز جامد تجاری (مثل پلی‌دی‌متیل سیلوکسان) بود که با استفاده از روش غوطه‌وری یا روش پوشش‌دهی چرخشی، تولید شد. در سال‌های اخیر، الکترورسی (Electrospinning) به عنوان یکی از روش‌های نوظهور برای تهیه ابزارهای پلیمری مختلف میکرواستخراج فیلم نازک، محبوبیت زیادی را کسب کرده است. از آنجایی که محلول هدفمند پلیمری می‌تواند به غشای مکانیکی و پایدار با ساختار نانوذرات تبدیل شود، این روش نیازی به استفاده از بستر یا تکیه‌گاه برای متصل نگه داشتن فاز استخراج به سطح ندارد. در این روش، می‌توان ضخامت پوشش را با کنترل زمان ولتاژدهی، تنظیم کرد. آخرین روشی که در این بررسی، پوشش داده می‌شود، پوشش‌دهی به کمک افشاندن است که می‌تواند به عنوان ساده‌ترین روش برای تولید روش میکرواستخراج فیلم نازک در نظر گرفته شود. در این روش، مخلوطی که حاوی فاز استخراج‌کننده در حلال یا چسب مناسب است، در فلاسک افشاننده،



شکل ۱ خلاصه روش‌های استفاده شده برای تهیه دستگاه میکرواستخراج فیلم نازک و مقایسه ویژگی‌های کلیدی آن‌ها (هزینه، یکنواختی، پایداری مکانیکی و سهولت استفاده)

برای ترکیب برخط دستگاه میکرواستخراج لایه نازک با دستگاه تجزیه‌ای مورد استفاده است. علاوه بر آن، پایداری پوشش در حلال آلی نیز حائز اهمیت است. همچنین، میکرواستخراج لایه نازک نسبتاً بزرگ نیز در طی فرایند واجدبی، نیاز به حجم بیشتری از حلال واجدبی دارد که این امر، بر صحت پاسخ‌های ایجادشده، موثر است. با وجود این محدودیت‌ها و مزایایی مانند خودکار شدن آسان مرحله نمونه‌برداری و طیف گسترده‌ای از فازهای استخراج موجود یا (به‌طور بالقوه پایدار)، پیشرفت‌های جدید در این زمینه همچنان ادامه دارد. تحولات جدید برای دستگاه میکرواستخراج لایه نازک که از واجذب حلال استفاده می‌کنند در بخش‌های زیر خلاصه می‌شوند.

### ۱-۲-۲ پوشش‌های مبتنی بر کاغذ

انواع مواد با قیمت کم و در دسترس مبتنی بر کاغذ، برای بهبود خواص فیلم‌های نازک به کار برده شده‌اند. بسترهای کاغذی، معمولاً برای مشخصه‌یابی سریع در اتصال با دستگاه طیف‌سنجی جرمی استفاده می‌شوند. این پلیمر طبیعی که به راحتی در دسترس است، حتی تحت شرایط اسیدی، انعطاف‌پذیری و مقاومت کافی برای استفاده در دستگاه‌های میکرواستخراج لایه نازک را ایجاد می‌کند. در ابتدا به نظر نمی‌رسید که مواد مبتنی بر سلولز به عنوان پوشش قوی و کاربردی در بافت‌های پیچیده، مناسب باشند، ولی تحقیقات گسترده، کاربرد موثر آن را به اثبات رساند. به عنوان مثال، می‌توان به ستر دوپامین قرارگرفته بر روی بستر اصلاح‌شده برای استخراج نیتروفنول‌ها از نمونه، قبل از مشخصه‌یابی توسط دستگاه سوانگاری مایع با عملکرد بالا، اشاره کرد [۴]. این فاز استخراجی، از طریق پلیمری شدن بر روی تکه کاغذ و در درون محلول پایه دوپامین تولید شد. لایه پلی‌دوپامین، فاز استخراجی مناسبی برای آنالیت‌های قطبی فراهم می‌کند. در بررسی دیگری، محققان از غشای فیلم نازک پوشش کاغذی پلی‌استایرن برای استخراج متادون از نمونه‌های ادرار استفاده کردند [۱۰]. در آن بررسی، پلی‌استایرن به دلیل توانایی انحلال آسان در حلال‌های آلی انتخاب شد و به آن اجازه می‌داد که بدون نیاز به پلیمری شدن اضافه یا شبکه‌ای شدن به راحتی روی کاغذ پوشیده شود. فیلم نازک پوشیده شده توسط پلی‌استایرن به سادگی با فروبردن متوالی قطعه

نشان داد؛ درحالی که هر دو دستگاه میکرواستخراج لایه نازک، حساسیت بهتری ارائه می‌دهند. بنابراین برای نمونه‌های جمع‌آوری شده آزمایشگاهی، دستگاه‌های میکرواستخراج لایه نازک نه تنها میزان حساسیت در مرحله‌های فوق را بهبود می‌دهند بلکه زمان استخراج کم و به‌طور عمده مقدار حلال‌های آلی استفاده شده را کاهش می‌دهد. دستگاه میکرواستخراج لایه نازک همچنین به دلیل سادگی و طراحی قوی، می‌تواند مستقیماً در محل، مورد استفاده قرار گیرد. در یک پژوهش، پیوند شیمیایی پلی‌دی‌متیل‌دی‌فنیل‌سیلوکسان با استفاده از روش سل-ژل بر پارچه الیاف شیشه سیلیکا پوشش داده شد. پارچه، روکش شده، سپس در نگه‌دارنده متصل به پمپ قرار داده شد که به عنوان نمونه‌بردار فعال هوا در محل، مورد استفاده قرار گرفت. این روش، به‌طور خاص، هورمون جنسی موجود در حشرات را هدف قرار دارد. پس از نمونه‌گیری از فضای فوقانی، آنالیت‌های جذب شده بلافاصله به داخل سوانگاری گازی ترکیب شده با طیف‌سنج جرمی (GC-MS) برای جداسازی و تشخیص بیشتر منتقل می‌شوند. در مطالعه‌ای دیگر، فیلم‌های نازک پلیمری که به صورت مولکولی ((Molecularly Imprinted Polymeric (MIP)) چاپ شده بودند، برای استخراج انتخابی تیوفن‌های نیمه‌فرار از آب دریا، به کار برده شدند. پس از نمونه‌گیری، آنالیت‌های استخراج شده، توسط روش سوانگاری گازی اندازه‌گیری شدند. البته نکته مهم این است که پایداری حرارتی جاذب‌های تهیه شده به کمک روش قالب مولکولی، ممکن است کم باشد. در نتیجه، تجزیه فاز استخراج‌کننده می‌تواند مزاحمت‌های دیگری را در طول مشخصه‌یابی ایجاد کند که در نهایت بر صحت تجزیه تأثیر می‌گذارد. شایان‌گفتن است که دستگاه میکرواستخراج لایه نازک که از نظر حرارتی پایدار است، می‌تواند با روش واجذب حلال نیز استفاده شود. با این حال این موضوع به‌طور گسترده در گزارش‌ها بیان نشده است. بنابراین منحصر به برنامه‌های مبتنی بر سوانگاری گازی نیستند.

### ۲-۲ پوشش پلیمری میکرواستخراج لایه نازک قابل ترکیب با واجذب حلال

در مقایسه با روش‌های حرارتی، روش واجدبی به کمک حلال، چالش برانگیزتر است. یکی از اصلی‌ترین مشکلات، مربوط به عدم وجود اتصالات معمولی

کاغذی با ۱- دودسیل ایمیدازولیوم را اصلاح کردند و آن را برای تعیین ترکیبات دوگانه‌دوست مانند بیس فنول‌ها مناسب کردند [۵]. روش دیگر برای تهیه پوشش‌های انتخابی، اجرای چارچوب‌های محدودکننده انتشار مولکولی است. این روش در کار تحقیقاتی که اخیراً منتشر شده، مورد استفاده قرار گرفته است که به موجب آن، سطح داخلی بطری شیشه‌ای با فیلم نازک هیبریدی که متشکل از ژئولیت ZSM-5 که مستقیم و پر از پلی‌دی‌متیل سیلوکسان بود، پوشانده شده است. برای سنتز این فاز استخراج‌کننده، ZSM-5 برای معرفی پوشش آب‌گریز میکرواستخراج فیلم نازک ضروری بود. در درجه اول، به علت این که پلی‌دی‌متیل سیلوکسان خود، پلیمری به شدت آب‌گریز است که جذب ترکیبات آب‌گریز را محدود می‌کند. علاوه بر این، ZMS-5 دارای منافذ مشخصی است که از ۲ نانومتر کوچک‌تر هستند که از طریق گزینش مولکولی (بر اساس وزن توسط غربال کردن مولکولی)، جذب انتخابی و تفاوت در میزان انتشار مواد هیبریدی را نشان می‌دهد. با استفاده از این دستگاه‌های میکرواستخراج فیلم نازک، ترکیبات فوق‌آلیفاتیک ( $C_7-C_{11}$ ) و مواد آلی فرار، بازیابی جامعی را نشان می‌دهد. این امر درحالی است که کاهش شدیدی در بازده استخراج مواد آلی فرار با تعداد اتم‌های کربن کمتر از ۶ وجود داشت. علاوه بر مثال‌های ذکر شده در بالا، دستگاه میکرواستخراج فیلم نازک پوشیده شده از آپتامرها (نوعی پپتیدها) یا چاپگر مولکولی نیز می‌تواند برای تهیه جاذب استخراج‌کننده بسیار گزینشی مهم استفاده شود. این مورد زمانی استفاده می‌شود که اولاً، آشکارسازی غیر گزینشی در حال استفاده باشد، ثانیاً، جداسازی سوانگاری حذف شود و ثالثاً، آنالیت از گونه‌های بالقوه مداخله‌گر و مزاحم، متأثر شود. کار مشابه دیگری انجام شد که در آن، آپتامر متامفتامین را روی کاغذ سلولز اصلاح شده با نانومواد کربن جمع کردند. دستگاه اصلاح شده میکرواستخراج فیلم نازک با موفقیت برای استخراج و پوشش بستر جامد برای منبع یونش افشانه کاغذ در تعیین میزان متامفتامین نمونه‌های پلاسما و بزاق انجام شد.

### ۳ الکتروریسی به‌عنوان روش پوشش‌دهی مناسب و جدید

الکتروریسی، بر اساس ایجاد الیاف نازک تولید شده از

کوچک کاغذ فیلتردار در داخل محلول پلیمری، تهیه شدند. همگن بودن پوشش با تغییر جهت فرو بردن در هر مرحله غوطه‌وری، حاصل شد. مهم‌تر از آن، انعطاف‌پذیری مواد نهایی باعث شده است که فیلم نازک تهیه شده، چرخانده شود و در حجم محدودی از نوک پیپت برای استخراج از حجم کم نمونه‌ها (مثلاً ۲۰۰ میکرولیتر) قرار گیرد. به عنوان مثال دیگر، نانوآکسید روی بر روی کاغذ سلولز، با خیساندن کاغذ در محلول پیش‌ساز تحت شرایط مناسب، سنتز می‌شود [۱۱]. بسترهای کاغذی، معمولاً برای مشخصه‌یابی سریع در اتصال با دستگاه طیف‌سنج جرمی استفاده می‌شوند. البته در این روش‌ها، آماده‌سازی نمونه ضروری است. سرانجام باید گفت که با وجود وسایل جدید با قابلیت استفاده مکرر، در برخی از زمینه‌های تحقیقاتی، زمینه‌های صنعتی مثل علوم بالینی و پزشکی قانونی، قابلیت استفاده مجدد از وسیله‌ای خاص محدود است. در چنین مواردی، دستگاه‌های میکرواستخراج فیلم نازک مبتنی بر سلولز می‌توانند گزینه‌های کم‌هزینه و مقرون به صرفه‌ای باشند. با وجود تمام مزایایی که در بالا توضیح داده شد، شایان‌گفتن است ایرادات متعددی در رابطه با استفاده از جاذب‌های کاغذی وجود دارد. از جمله ایرادها، آن است که شستشوی فاز استخراج از بستر می‌تواند مسئله‌ای بالقوه باشد. ثانیاً آب می‌تواند به ساختار سلولز نفوذ کند و ساختار شبکه را از بین ببرد [۴] که این امر ممکن است طول عمر مواد و قابلیت استفاده مجدد دستگاه میکرواستخراج را کاهش دهد. سرانجام اگرچه سلولز به خودی خود ارزان است اما اصلاح سطح آن هزینه اضافی به همراه دارد و استفاده مجدد از چنین موادی می‌تواند تجزیه و تحلیل داده‌ها را نسبت به سایر دستگاه‌های چندبارمصرف، پرهزینه کند.

### ۲-۲ فازهای استخراج انتخابی

یکی دیگر از حوزه‌های پیشرفت سریع میکرواستخراج فیلم نازک، تهیه فازهای استخراج جدید با ویژگی‌های تنظیم شده برای استخراج آنالیت‌های گروه خاص است. در این زمینه، می‌توان به مایعات یونی که اخیراً به فاز استخراج‌کننده کاملاً جاذب تبدیل شده است، اشاره کرد. از چنین مواردی می‌توان برای تنظیم دقیق ویژگی‌های دستگاه میکرواستخراج فیلم نازک استفاده کرد. در مطالعه جدیدی، محققان صافی‌های استاندارد

می‌شود و جت ایجاد نمی‌شود. به‌طور کلی در ولتاژهای بالا، نیروی بیشتری به قطره پلیمری نوک سوزن وارد می‌شود و محلول بیشتری از نوک سوزن خارج می‌شود. هدایت الکتریکی محلول نیز می‌تواند بر قطر الیاف تولید شده از طریق الکتروریسی اثرگذار باشد. هر چه هدایت الکتریکی محلول بیشتر شود، نیروهای کششی بیشتری بر نانوالیاف وارد می‌شود، در نتیجه الیاف ظریف‌تری تولید می‌شوند. از پارامترهای مؤثر دیگر بر قطر الیاف، نرخ جریان پلیمری است. محققان دریافتند که با افزایش نرخ جریان، قطر الیاف تولیدی افزایش می‌یابد. فیلم‌های نازک تهیه شده با روش الکتروریسی، مزیت‌هایی نسبت به روش‌های پوشش‌دهی کلاسیک دارند، به ویژه با توجه به سطح بالای خاص پوشش‌های بی‌حرکت فاز استخراج پلیمری که از سیستیک استخراج فوق‌العاده سریع برخوردارند. به این ترتیب، تنظیم خوب ویژگی‌های فاز استخراج با افزودن دوپه‌کننده‌های (Dopant) مختلف نیز ممکن است. با استفاده از این روش، اخیراً چندین مطالعه انجام شده است. به‌عنوان مثال چارچوب آلی-فلزی-۱۹۹ (MOF-199) به‌عنوان دوپه‌کننده‌هایی در نانوالیاف الکتروریسی شده (Electrospun) پلی‌استایرن برای شناسایی نشانگرهای زیستی سرطان ریه در نمونه‌های ادرار مورد استفاده قرار گرفت [۱۳]. در پژوهشی دیگر، نانوالیاف پلی‌استایرن/گرافن الکتروریسی شده دستگاه میکرواستخراج فیلم نازک روی کاغذ صافی تهیه شدند و علاوه بر آن، به وسیله پلی‌دوپامین، اصلاح شدند [۱۴]. لایه قطبی محافظ لایه پلی‌دوپامین، آب‌گریزی بیشتری را فراهم می‌کند و باعث می‌شود که دستگاه میکرواستخراج فیلم نازک، کاملاً زیست‌سازگار شود. این فیلم‌های نازک برای استخراج آلدئیدهای متابولیک از نمونه‌های ادرار به‌صورت موثر استفاده شدند.

#### ۴ ابزارهای میکرواستخراج فیلم نازک سازگار با محیط زیست

در سال‌های اخیر، استفاده از ابزارهای سازگار با محیط زیست، توجه زیادی را در زمینه‌های تجزیه زیست محیطی به خود جلب کرده است. برای آماده سازی دستگاه‌های میکرواستخراج فیلم نازک سازگار با محیط زیست، اغلب، پلی‌اکریلونیتریل به‌عنوان چسب برای ثابت کردن فاز استخراج‌کننده روی سطح پوشش، استفاده می‌شود. علاوه بر سازگاری زیست‌شناختی

محلول پلیمری به کمک نیروی الکتریکی برای تولید مواد پلیمری، بنا شده است. این روش، روشی عالی برای تهیه فیلم‌های استخراجی نازک با ذرات بسیار ریز به اندازه نانو تا میکرو و ساختارهای لیفی است [۱۲]. این روش، بستری ابتکاری برای تهیه دستگاه‌های میکرواستخراج فیلم نازک جدید فراهم می‌کند. در روش الکتروریسی، از منبع تغذیه ولتاژ بالا برای تولید بار الکتریکی در جریان محلول یا مذاب پلیمری استفاده می‌شود. به‌منظور تولید نانوالیاف، یکی از الکتروده‌های منبع تغذیه ولتاژ بالا به محلول پلیمری و الکتروده دیگر به جمع‌کننده رسانا متصل می‌شود. با عبور محلول از درون لوله موئینه، در اثر میدان الکتریکی حاصل از منبع تغذیه ولتاژ بالا مابین نوک لوله موئینه و جمع‌کننده، سیال، باردار شده و از نوک لوله موئینه به سمت جمع‌کننده کشیده می‌شود. در اثر حرکت سیال، حلال تخییر شده، رشته‌هایی با قطر زیر میکرون بر روی جمع‌کننده تولید می‌شود. در اثر نیروهای الکتریکی، بار سطحی جریان سیال، نیروی گرانش و کشسان و نیز کشش سطحی، حرکت شلاقی شکل به سیال باردار القا شده، بر اثر آن نانوالیاف تولیدی مقدار زیادی کشیده و معمولاً به‌صورت شبکه جمع‌آوری می‌شوند.

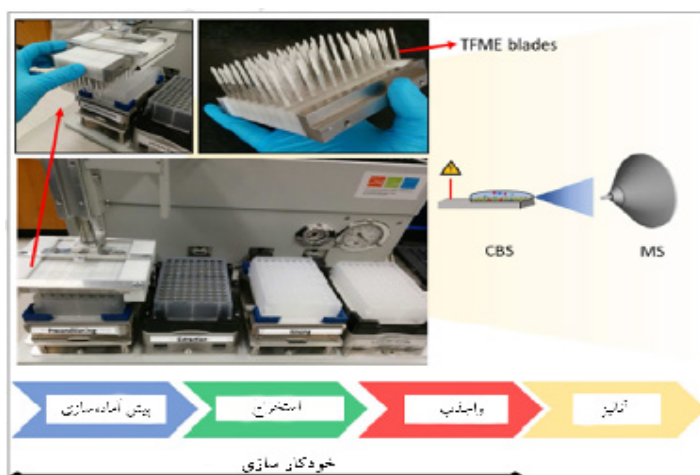
پارامترهای مؤثر بر ساختار نانوالیاف تولیدشده از طریق فرایند الکتروریسی، شامل پارامترهای موادی، پارامترهای فرایند و پارامترهای محیطی است. پارامترهای موادی مانند جرم مولکولی و توزیع جرم مولکولی پلیمر، نوع پلیمر، نوع حلال یا حلال‌های به‌کاررفته، گرانشی محلول، هدایت الکتریکی محلول، کشش سطحی محلول و قطبیت حلال است. پارامترهای فرایند، مانند فاصله نوک سوزن تا جمع‌کننده، ولتاژ اعمال شده و نرخ تغذیه محلول پلیمری و پارامترهای محیطی نظیر دمای محیط، رطوبت هوا و سرعت جریان هوا در اتاق الکتروریسی است. علاوه بر این، از پارامترهایی که می‌تواند بر قطر الیاف اثر داشته باشد، فاصله بین نوک سوزن تا صفحه جمع‌کننده است، هر چند عقیده بر این است که این پارامتر نقش خیلی زیادی در تعیین قطر ندارد. از پارامترهای خیلی تأثیرگذار بر قطر الیاف، اختلاف پتانسیل اعمالی است. قدرت میدان الکتریکی ایجادشده در اثر اعمال ولتاژ، می‌تواند قطر الیاف را از میکرومتر تا نانومتر تغییر دهد. در ولتاژهای پایین، مخروط در نوک سوزن به‌صورت ناقص تشکیل

حرارتی می‌توانند به راحتی با هر یک از واحدهای زیر ترکیب شوند: واحد واجذبی گرمایی با حجم زیاد قابل برنامه‌ریزی یا واحد نمونه‌گیری از فضای فوقانی. این واحدهای خودکار نیز مرحله واجذبی را یا به داخل دستگاه یا از طریق واحد نمونه‌گیری از فضای فوقانی به سوانگاری، خودکار می‌کنند. متداول‌ترین روش خودکار برای دستگاه‌های میکرواستخراج فیلم نازک در درجه اول، حول اجرای واجذبی گرمایی آنالیت‌ها از غشا با استفاده از واحد واجذبی گرمایی می‌چرخد. به طور خلاصه، پس از مرحله نمونه‌برداری، غشا داخل محفظه شیشه‌ای قرار گرفته، در نمونه‌گیر خودکار جای می‌گیرد. سپس، بازوی خودکار، این آستر را به واحد واجذبی گرمایی منتقل می‌کند که در آن، شیب شدید دما ایجاد می‌شود تا واجذب گرمایی کامل آنالیت‌ها را تسهیل کند. آنالیت‌های واجذب شده، توسط گاز حامل به سمت بالای ستون سوانگاری منتقل می‌شوند، جایی که آنالیت‌ها متمرکز هستند. پس از واجذب کامل آنالیت‌های مورد هدف از غشای میکرواستخراج فیلم نازک، دما متمرکز و به طور ناگهانی بالا می‌رود و آنالیت‌های فرار به صورت متمرکز به سامانه سوانگاری تزریق می‌شوند. در پژوهشی، استفاده از این روش برای اعتبارسنجی بین آزمایشگاهی از روش مبتنی بر پلی‌دی‌متیل سیلوکسان/دی‌وینیل بنزن و پلی‌دی‌متیل سیلوکسان/دی‌وینیل بنزن-کربن شبکه‌ای غشایی برای تعیین سموم دفع آفات در آب را گزارش کرده است. در این مطالعه، برای تزریق خودکار از غشاها، از سامانه نمونه‌گیر خودکار چندمنظوره استفاده شد. بیان این نکته حائز اهمیت است که چندین شرکت در بازار وجود دارند که سامانه عامل‌های آماده‌سازی نمونه چندمنظوره مشابه را برای سامانه‌های سوانگاری تجاری کرده‌اند [۱۷]. مهم از همه، این دستگاه‌ها می‌توانند به راحتی با استفاده از روش‌های واجذب حرارتی برای کاربردهای میکرواستخراج فیلم نازک با توان بالا سازگار شوند. در سال‌های اخیر، چندین برنامه سوانگاری مایع جرمی در زمینه‌های مختلفی مانند کنترل دوپینگ، نظارت بر داروهای درمانی و تحقیقات غذایی [۱۸] توسعه یافته است. همان‌طور که در شکل ۲ جمع‌آوری شده است، این رویکرد نوآورانه برای اتصال مستقیم و خودکار به دستگاه طیف‌سنج جرمی برای به دست آوردن غلظت‌های زیر میکروگرم

آن (برای مثال اطمینان از غیرسمی بودن دستگاه)، اگر پلی‌اکریلونیتریل به عنوان پوشش بیرونی استفاده شود به عنوان صافی جداکننده مولکولی عمل می‌کند که از فاز استخراج‌کننده در برابر رسوب زیستی ماکرومولکول، محافظت می‌کند. ذرات پلیمری آب‌گریز-لیپوفیلیک،  $C_{18}$ ،  $C_{18}$  ترکیب شده با اسیدسولفونیک بنزن (یعنی حالت مختلط) و سایر فازهای استخراج‌کننده را می‌توان در بررسی‌های اخیر مشاهده کرد که به طور گسترده‌ای کاربرد آن‌ها را در مشخصه‌یابی‌های کلینیکی، محیطی و مواد غذایی خلاصه می‌کند [۱۵]. ذکر این نکته حائز اهمیت است که غشاها مبتنی بر پلی‌دی‌متیل سیلوکسان که در بخش ۲-۱ آورده شده‌اند، دارای پایداری گرمایی بسیار بالایی هستند و قادر به مقاومت در برابر دمای واجذبی که معمولاً در سوانگاری (حدود ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد) استفاده می‌شود، هستند. این خاصیت ذاتی، همان چیزی است که باعث می‌شود بارها از این نوع ابزارها استفاده مجدد شود. از طرف دیگر، دستگاه‌های مبتنی بر پلی‌اکریلونیتریل، برای واجذبی مستقیم در سوانگاری به اندازه کافی پایدار نیستند. بنابراین، قابل استفاده مجدد نبوده، حتی ابزارهای یک‌بار مصرف ممکن است به دلیل تخریب محصولات به صورت قابل ملاحظه‌ای باعث ایجاد اثر زمینه بسیار زیاد شوند. به همین دلیل، هنوز برای واجذبی مستقیم حرارتی در سوانگاری منتشر نشده است. با این حال، دستگاه‌های مبتنی بر پلی‌اکریلونیتریل، می‌توانند چنین درجه حرارت‌هایی را بدون تخریب تحمل کنند.

## ۵ خودکار سازی روش میکرواستخراج فیلم نازک

برای کارایی بالا در آزمون‌های معمولی، خودکار سازی فرایند نمونه‌گیری، تهیه نمونه و ورود آنالیت‌های استخراج شده به سامانه تجزیه‌کننده، بسیار مهم است. برخلاف پیکربندی لیفی میکرواستخراج فاز جامد، هیچ سامانه تجاری در دسترس نیست که کل فرایند میکرواستخراج فیلم نازک و ادغام آن با ابزار تجزیه را خودکار کند [۱۶]. بر اساس یافته‌های ما، هیچ تحقیقی در مورد گزارش استخراج خودکار نمونه‌ها با استفاده از میکرواستخراج فیلم نازک وجود ندارد. با این حال، خودکار سازی فرایند واجذب، به اندازه تزریق به دستگاه شناخته شده است. همان‌طور که قبلاً در بخش ۲-۱ بیان شد، دستگاه‌های میکرواستخراج فیلم نازک پایدار



شکل ۲ ادغام نمونه گیری خودکار با بالا با اتصال مستقیم به فناوری جرمی [۱۸-۱۶].

نازک، هم‌زمان با پیشرفت‌های برجسته صورت گرفته در دستگاه طیف سنجی جرمی بیان شده است. از زمان آغاز به کار و انتشار اولیه در سال ۲۰۱۲، میکرواستخراج فیلم نازک قبل از این که مستقیماً از طریق واجذب یونش الکتریکی [۲۲] به دستگاه جرمی منتقل شود، به عنوان ابزاری برای نمونه‌برداری از پساب، استفاده می‌شد، بسیاری از فناوری‌های جدید بر مبنای اتصال مستقیم، ساخته شده بودند. در بین این فناوری‌ها، پاشش از تیغه‌های روکش شده طی شش سال گذشته، بیشترین رشد را داشته است. این روش، در اصل، ورقه‌ای فلزی با نوک تیز است که با فیلم نازکی از یک مرحله استخراج (ضخامت ۱۰ میکرومتر) پوشانده شده است. این پوشش نازک، استخراج و غنی‌سازی آنالیت‌ها را در یک مرحله، تسهیل می‌کند. پس از مرحله استخراج/غنی‌سازی تلفیقی، آنالیت‌ها در قطره‌ای از حلال واجذب شده، با استفاده از ولتاژ بالا، یون‌دار می‌شود که پاشش الکتریکی پایدار را از نوک تیغه القا می‌کند [۲۳]. در دو سال گذشته، استفاده از این روش برای کنترل داروی درمانی ووریکونازول از پلاسما و داروهای سرکوب‌کننده سامانه ایمنی از خون، نشان داده شده است [۲۴]. علاوه بر این، غربالگری تعداد زیادی از مواد ممنوع شده توسط آژانس مبارزه با دوپینگ جهانی نیز اخیراً گزارش شده است. نتایج از نظر دقت و صحت، الزامات دقیق آژانس مبارزه با دوپینگ جهانی را برآورده می‌کند. در این روش، استفاده از ذرات پلی‌استایرن و نانوذرات نقره گزارش شده است [۲۴]. در مطالعه دیگری، رامان

بر لیتر، برای تعداد زیادی از مواد ممنوعه در کمتر از ۵۵ ثانیه در هر نمونه استفاده شده است. در این زمینه، خودکار برای مراحل تهویه، استخراج و شستشو به جای مراحل واجذب و تجزیه به صورت دستی، بهینه شده است (شکل ۲). فناوری‌های خودکار میکرواستخراج فیلم نازک برای اهداف کمی در آزمایشگاه‌های روزمره و برای اهداف تحقیقاتی از جمله کشف نشانگرهای زیستی، مطالعات مربوط به خصوصیات فیزیکوشیمیایی ترکیبات و سینتیک استخراج در محیط‌های مختلف مهم هستند [۱۹ و ۲۰].

## ۶ اتصال مستقیم میکرواستخراج فیلم نازک به سامانه‌های تشخیص مختلف

اتصال مستقیم دستگاه‌های میکرواستخراج فیلم نازک با سامانه‌های تشخیص مختلف، متکی به استفاده از مرحله آماده‌سازی نمونه است و به دنبال آن، ورود آنالیت‌های استخراج شده به داخل دستگاه مشخصه‌یاب، انجام می‌شود. این روش، تجزیه سریع، در عین حال دقیق را تضمین می‌کند. هر روش اتصال مستقیم به شدت به آشکارسازهای انتخابی یا در ترکیب با ابزارهای پیشرفته تحلیل داده‌ها، وابسته است. مزایای اصلی این رویکرد را می‌توان کاهش چشمگیر در زمان تجزیه، افزایش حساسیت، کاهش تلفات نمونه‌برداری و همچنین حذف تخریب نمونه‌ها و حمل آن به دلیل ساده‌سازی فرایند تجزیه، بیان کرد [۲۱]. در سال‌های اخیر، مواردی وجود داشته است که تحولات جدید میکرواستخراج فیلم



روی نخ پنبه‌ای نیز به عنوان جاذبی جدید در روش میکرو استخراج فیلم نازک، به تازگی به کار گرفته شده است [۲۹]. اگرچه روش‌های اشاره شده همگی باعث بهبود کارایی استخراج در فن میکرواستخراج فاز جامد شدند، ولی با توجه به زمان‌بر بودن روش سنتز جاذب و در برخی موارد دشواری فرایند استخراج، بهبود این روش‌ها کماکان ادامه دارد.

## ۸ نتیجه‌گیری

یکی از مهم‌ترین مزایای میکرواستخراج فیلم نازک نسبت به سایر فناوری‌های میکرواستخراج فاز جامد، سینتیک انتقال جرم سریع برای هر دو فرایند استخراج و واجذب است. این ویژگی کلیدی، منجر به استخراج مقادیر بیشتر، برای شرایط غیرتعادل و زمان تعادل کوتاه‌تر می‌شود. جنبه دیگری که باید به آن توجه داشت، ظرفیت استخراج بالا به دلیل حجم فاز استخراج‌کننده در دسترس بالاتر، در دستگاه‌های میکرواستخراج فیلم نازک است. ترکیبی از هر دو ویژگی، باعث می‌شود میکرواستخراج فیلم نازک، مناسب‌ترین فناوری برای برنامه‌های کاربردی که در آن مشخصه‌یابی سریع و با حساسیت بالا مورد نیاز است، بدون نیاز به محدودیت حجم نمونه باشد. برای چنین برنامه‌های کاربردی، توسعه فناوری برای تجزیه سریع و درمحل به طور قوی تشویق شده است. در این مورد، اتصال مستقیم میکرواستخراج فیلم نازک با دستگاه طیف‌سنج جرمی، به دلیل انتخابی بودن و حساسیت دستگاه‌های طیف‌سنج جرمی، محور اصلی آن است. با این حال، سامانه‌های دیگر شناسایی مانند طیف‌سنجی رامان، طیف‌سنجی ناشی از لیزر (Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS))، فلورسانس پرتو ایکس، از بین سایر روش‌های طیف‌سنجی، باید مورد بررسی قرار گیرد. با وجود گزینش‌پذیری کم‌تر در مقایسه با تجزیه جرمی، این آشکارسازها می‌توانند هزینه کمتری را برای فرایند تجزیه، فراهم کنند. این ویژگی‌ها نه تنها در صنعت بلکه در آزمایشگاه‌های بالینی بسیار مفید خواهند بود. برای دستیابی به این اهداف، جاذب "هوشمند" باید بیشتر مورد بررسی قرار گیرد تا ویژگی‌های جدیدی از جمله سطح موثر بالا و افزایش گزینش‌پذیری را ارائه دهد. نمونه‌هایی از این مواد عبارتند از چارچوب‌های فلزی-آلی، آپتامرها، جاذب‌های نانوساختار، پلیمرهای

و طیف‌سنجی جرمی با استفاده از روش افشانه کاغذ پس از رسوب نانوذرات نقره بر روی سطح، برای بهبود اثرات طیف‌سنجی رامان بهبودیافته، گزارش شده است. رویکرد جالب دیگر با مواد مبتنی بر کاغذ، اصلاح کاغذ فیلتر سلولزی با کمک فسفر به روش فرو بردن آن در اسیدفسفریک است. این دستگاه‌های میکرواستخراج فیلم نازک، برای استخراج نیکل از نمونه‌های آبی و به دنبال مشخصه‌یابی مستقیم با استفاده از رنگ‌سنجی و اسکنومتری بازتابش با اسکتر، مورد استفاده قرار گرفتند. اگرچه چندین روش توسعه یافته برای تعیین نیکل وجود دارد، این مطالعه بسیار مهم است و می‌تواند به عنوان روشی برای تشخیص‌های غیرمخرب سریع باشد که می‌تواند به طور مستقیم از سطح دستگاه میکرواستخراج فیلم نازک با استفاده از روش‌های ساده انجام شود. جالب آن‌که، روش‌های یونش واجذبی لیزر (LDI) منحصراً برای اتصال مستقیم الیاف میکرواستخراج فاز جامد با طیف‌سنجی جرمی اجرا شد.

## ۷ مروری بر پژوهش‌های انجام‌شده

تا به امروز، پوشش‌های مختلفی برای بهبود فن میکرواستخراج فیلم نازک ارائه شده که در ادامه به برخی از آن‌ها می‌پردازیم. به کارگیری روش میکرواستخراج فیلم نازک برای اندازه‌گیری آفت‌کش‌ها در نمونه‌های آب سطحی، توسط پیری‌مقدم و همکاران در سال ۲۰۱۷ انجام شد. در این مطالعه، از پلیمر پلی‌دی‌متیل سیلوکسان/دی‌وینیل بنزن برای استخراج ۲۳ آفت‌کش استفاده شد [۲۵]. پلیمرهای قالب مولکولی با بستر نانولوله‌های کربنی، برای به کارگیری در میکرواستخراج فاز جامد لیف توخالی توسط تودشکی و همکاران در سال ۲۰۱۹ مورد ارزیابی قرار گرفت. این روش برای استخراج فورازولیدون از نمونه‌های آب و بافت طیور استفاده شد [۲۶]. استفاده از نانوالیاف گرافن اکسید/نایلون-۶/پلی‌متا‌آمینوفنول به عنوان جاذب کارآمد برای استخراج فتالات‌استرها، در نمونه‌های آب و محلول شیر در شیشه شیر کودکان در سال ۲۰۱۹ توسط مهرانی و همکاران ارائه شد [۲۷]. استفاده از پلیمر وینیل‌پیرولیدین اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات-آکریلیک اسید نیز به عنوان پوششی جدید در روش میکرواستخراج فیلم نازک مورد استفاده قرار گرفت [۲۸]. علاوه بر آن چه گفته شد، استفاده از هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه نشانده شده بر

هدف حل پیچیده‌ترین کاربردها در شیمی تجزیه، یعنی نمونه‌برداری داخل بدن، تجزیه تک‌سلولی یا کاهش حجم نمونه مورد استفاده، کوچک‌سازی وسایل میکرواستخراج فیلم نازک باید هدف میان‌مدت باشد.

چاپ‌شده مولکولی، مایعات یونی و غیره. توجه به این نکته ضروری است که این پیشرفت‌ها باید در کنار مجموعه‌های کاملاً خودکار برای این روش‌ها به کار روند تا بتوان از این روش استفاده کرد. سرانجام، با

## مراجع

1. Wilcockson J.B., Gobas F.A.P., Thin-Film Solid-Phase Extraction to Measure Fugacities of Organic Chemicals with Low Volatility in Biological Samples, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1425-1431, **2001**.
2. Bruheim I., Liu X., Pawliszyn J., Thin-Film Microextraction, *Anal. Chem.*, 75, 1002-1010, **2003**.
3. Gómez-Ríos G.A., Gionfriddo E., Poole J., Pawliszyn J., Ultrafast Screening and Quantitation of Pesticides in Food and Environmental Matrices by Solid-Phase Microextraction–Transmission Mode (SPME-TM) and Direct Analysis in Real Time (DART), *Anal. Chem.*, 89, 7240-7248, **2017**.
4. Piri-Moghadam H., Gionfriddo E., Rodriguez-Lafuente A., Grandy J.J., Lord H.L., Obal T., Pawliszyn J., Inter-Laboratory Validation of a Thin Film Microextraction Technique for Determination of Pesticides in Surface Water Samples, *Anal. Chim. Acta*, 964, 74-8, **2017**.
5. Kirschner N., Dias A. N., Budziak D., da Silveira C. B., Merib J., Carasek E., Novel Approach to High Throughput Determination of Endocrine Disruptors Using Recycled Diatomaceous Earth as a Green Sorbent Phase for Thin-Film Solid-Phase Microextraction Combined with 96-Well Plate System, *Anal. Chim. Acta*, 996, 29-37, **2017**.
6. Gomez-Rios G. A., Tascon M., Reyes-Garces N., Boyaci E., Poole J., Pawliszyn J., Quantitative Analysis of Biofluid Spots by Coated Blade Spray Mass Spectrometry, A New Approach to Rapid Screening, *Sci Rep*, 7, 7-14, **2017**.
7. Fedick P. W., Bills B. J., Manicke N. E., Cooks R. G., Forensic Sampling and Analysis from a Single Substrate: Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Followed by Paper Spray Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, 89, 10973-10979, **2017**.
8. Zargar T., Khayamian T., Jafari M. T., Aptamer-Modified Carbon Nanomaterial Based Sorption Coupled to Paper Spray Ion Mobility Spectrometry for Highly Sensitive and Selective Determination of Methamphetamine, *Microchim. Acta*, 185, 9-15, **2018**.
9. Piri-Moghadam H., Gionfriddo E., Grandy J. J., Alam M. N., Pawliszyn J., Development and Validation of Eco-Friendly Strategies Based on Thin Film Microextraction for Water Analysis, *Journal of Chromatography A*, 1579, 20-30, **2018**.
10. Rios-Gomez J., Lucena R., Cardenas S., Paper Supported Polystyrene Membranes for Thin Film Microextraction, *Microchem J.*, 133, 90-95, **2017**.
11. Saraji M., Mehrafza N., Phenyl Carbamate Functionalized Zinc Oxide Nanorods For Paper-Based Thin Film Microextraction, *RSC Adv.*, 7, 50210-50215, **2017**.
12. Greiner A., Wendorff J. H., Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers, *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 5670-5703, **2007**.
13. Liu F. L., Xu H., Development of a Novel Polystyrene/Metal-Organic Framework-199 Electrospun Nanofiber Adsorbent for Thin Film Microextraction of Aldehydes in Human Urine, *Talanta*, 162, 261-267, **2017**.
14. Zhang H.F., Hu S., Song D.D., Xu H., Polydopamine-Sheathed Electrospun Nanofiber as Adsorbent for Determination of Aldehydes Metabolites in Human Urine, *Anal. Chem. Acta*, 943, 74-81, **2016**.
15. Reyes-Garces N., Gionfriddo E., Gomez-Rios G. A., Alam M. N., Boyaci E., Bojko B., Singh V., Grandy J., Pawliszyn J., Advances in Solid Phase Microextraction and Perspective on Future Directions, *Anal. Chem.*, 90, 302-360, **2018**.
16. Gionfriddo E., Boyacı E., Pawliszyn J., New Generation of Solid-Phase Microextraction Coatings for Complementary Separation Approaches: A Step toward Comprehensive Metabolomics and Multiresidue Analyses in Complex Matrices, *Anal. Chem.*, 89, 4046-4054, **2017**.
17. PAL System, Ingenious Sample Handling, <https://www.palsystem.com/htm> Available in 17, **2020**.
18. Mirnaghi F. S., Pawliszyn J., Development of Coatings for Automated 96-Blade Solid Phase Microextraction-Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry System, Capable of Extracting a Wide Polarity Range of Analytes From Biological Fluids, *J. Chromatogr. A*, 1261, 91-98, **2012**.
19. Vuckovic D., Cudjoe E., Musteata F. M., Pawliszyn J., Automated Solid-Phase Microextraction and Thin-Film Microextraction for High-Throughput Analysis of Biological Fluids and Ligand–Receptor Binding Studies, *Nature Protocols*, 5, 140-148, **2010**.
20. Birjandi A. P., Bojko B., Ning Z., Figeys D., Pawliszyn J., High Throughput Solid Phase Microextraction: A New Alternative for Analysis of Cellular Lipidome? *J. Chromatogr. B*, 1043, 12-19, **2017**.
21. Gómez-Ríos G. A., Pawliszyn J., Development of Coated Blade Spray Ionization Mass Spectrometry for the Quantitation of Target Analytes Present in Complex Matrices, *Angewandte Chemie International Edition*, 53, 14503-14507, **2014**.

22. Strittmatter N., Düring R. A., Takáts Z., Analysis of Wastewater Samples By Direct Combination of Thin-Film Microextraction and Desorption Electrospray Ionization Mass Spectrometry, *Analyst*, 137, 4037-4044, **2012**.
23. Gómez-Ríos G. A., Tascon M., Pawliszyn J., Coated Blade Spray: Shifting the Paradigm of Direct Sample Introduction to MS, *Bioanalysis*, 10, 257-271, **2018**.
24. Huang S., Xu J., Tao X., Chen X., Zhu F., Wang Y., Jiang R., Ouyang G., Fabrication of Polyaniline/Silver Composite Coating as a Dual-Functional Platform for Microextraction and Matrix-Free Laser Desorption/Ionization, *Talanta*, 172, 155-161, **2017**.
25. Piri-Moghadam H., Gionfriddo E., Rodriguez-Lafuente A., Grandy J. J., Lord H. L., Obal T., Pawliszyn J., Inter-laboratory Validation of a Thin Film Microextraction Technique for Determination of Pesticides in Surface Water Samples. *Analytica Chimica Acta*, 964, 74-84, **2017**.
26. Toudeshki R. M., Shabani A. M. H., Dadfarnia S., Hollow Fiber Reinforced with Molecularly Imprinted Polymer Supported on Multiwalled Carbon Nanotubes for Microextraction of Furazolidone in Real Samples Prior to Its Spectrophotometric Determination. *J. Iran. Chem. Soc.*, 425, 1-8, **2019**.
27. Mehrani Z., Ebrahimzadeh H., Moradi E., Poly m-aminophenol/nylon 6/graphene Oxide Electrospun Nanofiber as an Efficient Sorbent for Thin Film Microextraction of Phthalate Esters in Water and Milk Solutions Preserved in Baby Bottle. *J. Chromatogr. A*, 1600, 87-94, **2019**.
28. Najafi Ghamat S., Talebpour Z., A Vinylpyrrolidone-based Thin Film Microextraction in Combination with Direct Solid-State Spectro Fluorimetry for Determination of Sartans in Human Plasma, *Analytica Chimica Acta*, 1124, 146-155, **2020**.