

مروری بر کاربرد نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با اکتادسیل سیلان برای اندازه‌گیری آلاینده‌ها در نمونه‌های آبی

مریم عباس قربانی^{۱*}، احمد مشهدی^۲

۱- استادیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه صنعت نفت

۲- کارشناس ارشد شیمی تجزیه، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۱/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۴/۰۲

پیام‌نگار: abbasghorbanim@ripi.ir

چکیده

در سال‌های اخیر، فناوری جداسازی با بهره‌گیری از نانوذرات مغناطیسی بسیار مورد توجه قرار گرفته و مقالات زیادی در زمینه استفاده از نانوذرات مغناطیسی در شیمی تجزیه ارائه شده است. از میان نانوذرات مغناطیسی، اکسیدهای آهن نقش برجسته‌ای در زمینه‌های مختلف بازی می‌کنند. از جمله مزایای استفاده از نانوذرات مغناطیسی نسبت به روش قدیمی استخراج فاز جامد، سادگی مراحل استخراج، حجم کم حلال مصرفی، زمان کوتاه استخراج، به صرفه بودن و بازده بالای آن است. اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی باعث افزایش پایداری و گزینش پذیری آن‌ها می‌شود. در این مقاله، کاربرد نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با گروه عاملی اکتادسیل سیلان برای جداسازی و پیش‌تغلیظ آلاینده‌ها در نمونه‌های آبی ارائه می‌شود. گروه عاملی اکتادسیل سیلان به دلیل پایداری عالی، قدرت استخراج فوق‌العاده، و طول عمر زیاد، به طور گسترده‌ای در استخراج آلاینده‌های زیست محیطی به کار می‌روند.

کلیدواژه‌ها: استخراج، جداسازی، اکتادسیل سیلان، نانوذرات مغناطیسی، آلودگی، مگنتیت

۱. مقدمه

اندازه‌گیری و تعیین مقدار مواد آلاینده در آب دارای اهمیت زیادی است. زیرا این مواد برای انسان و محیط زیست به عنوان عاملی تهدیدکننده به‌شمار می‌آید [۱]. تجزیه و تحلیل محدوده وسیعی از ترکیبات آلاینده آلی و غیر آلی در آب، به منظور کنترل کیفیت آب برای شیمییدانان تجزیه چالشی بزرگ محسوب می‌شود [۲]. معمولاً به دلیل غلظت کم آنالیت‌ها در نمونه‌های حقیقی، عمل استخراج و پیش‌تغلیظ قبل از یک آنالیز دستگاهی امری اجتناب ناپذیر

است [۳]. در سال‌های اخیر برای این منظور استخراج مایع-مایع (LLE) به طور گسترده‌ای به کار گرفته شده است [۴]. این روش می‌تواند عامل تغلیظ فراوانی را فراهم آورد، هرچند که نیازمند بهره‌گیری از حلال‌های سمی و گران قیمت است و معمولاً فرایند تبخیر نهایی نیز برای آن وجود دارد که کار را برای این روش دشوار می‌کند. در سال‌های اخیر، برای رفع اشکالات روش استخراج مایع-مایع، روش استخراج فاز جامد^۱ (SPE) به طور گسترده به کار گرفته می‌شود [۵]. این روش به بهره‌گیری از مقادیر کم حلال نیازمند است و بنابراین مقادیر خیلی کمی پسماند سمی

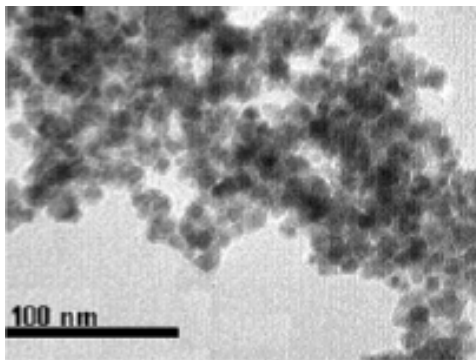
* تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز

1. Solid-Phase Extraction

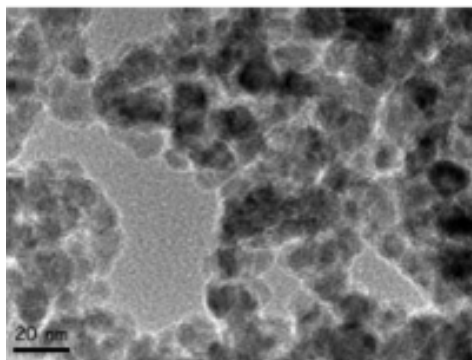
ایجاد می‌کند و علاوه بر این با به کارگیری این روش عوامل تغلیظ بهتری نیز حاصل می‌آید [۶].

از میان نانومواد مغناطیسی، اکسیدهای آهن برای کاربرد در حوزه‌های گوناگون، نقش زیادی بازی می‌کنند [۷]. مثلاً، مگنتیت (Fe_3O_4) و مگامیت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) به مقدار زیادی برای مطالعات تجزیه‌ای مورد توجه‌اند [۸]. باید به این نکته توجه کرد که نانوذرات اکسیدهای آهن می‌توانند به سهولت به یکدیگر بچسبند و ذرات بزرگ‌تری را به وجود آورند که دارای خواص مغناطیسی متفاوتی نسبت به نانوذره اولیه خواهند بود [۹]. نکته دیگر از این قرار است که این نانوذرات مغناطیسی ناشی از اکسیدهای فلزی نمی‌توانند به صورت گزینشی در استخراج به کار گرفته شوند، و علاوه بر این، برای نمونه‌های با بافت‌های پیچیده نیز نامناسب‌اند [۱۰]. بنابراین، ایجاد یک پوشش مناسب به منظور رفع عیب یادشده در بالا، بسیار مهم و اساسی است. اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی باعث افزایش پایداری آن‌ها و جلوگیری از اکسایش آن‌ها می‌شود. راهبردهای اصلاحی به کاررفته در بهبود سطح نانوذرات مغناطیسی را می‌توان به دودسته‌ی مهم تقسیم کرد:

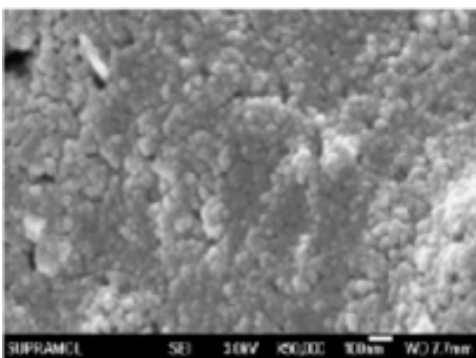
(۱) پوشش سطح با مواد معدنی (مثل سیلیکا و...)
 (۲) اصلاح با مولکول‌های آلی (مثل اکتادسیل سیلان (ODS)، پلیمر و یا عامل سطحی (روآور))
 به طور کلی، مزایای استفاده از نانوذرات مغناطیسی را می‌توان در موارد زیر خلاصه کرد:
 نانوذرات مغناطیسی دارای خواص آبرپارامغناطیسی‌اند و در نتیجه دارای مقادیر اشباع بودگی مغناطیسی زیادی‌اند. بنابراین به راحتی می‌توان با به کارگیری یک میدان مغناطیسی بزرگ آن‌ها را از بافت نمونه جدا کرد.
 این مواد دارای ابعاد کوچک در محدوده نانومترند (شکل (۱)) و بنابراین می‌توانند سطح تماس فوق العاده، ظرفیت جذب بالا و سرعت جذب زیاد را فراهم آورند. این خاصیت باعث می‌شود که بتوان مقادیر کمی از این مواد را به عنوان جاذب برای استخراج حجم زیادی نمونه در مدت زمان بسیار کوتاه به کار برد. می‌توان روی این مواد گروه‌های عاملی زیادی را ایجاد کرد و برای استخراج گزینشی گونه‌های مورد مطالعه به کار برد.



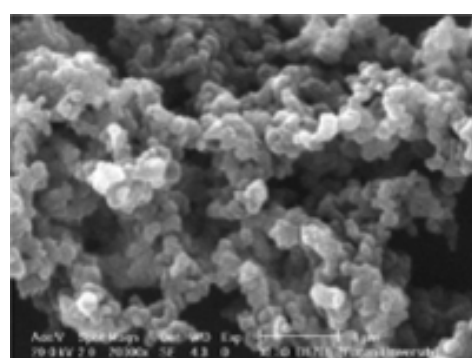
(ب)



(الف)



(ت)



(پ)

شکل ۱. تصاویر TEM از نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با اکتادسیل سیلان.

این مواد پس از شست و شوی مناسب قابل بازیابی و باز مصرف نیز خواهند بود.

۲. مواد مغناطیسی اصلاح شده با اکتادسیل سیلان
 مواد دارای گروه عاملی ODS (اکتادسیل سیلان) به خاطر پایداری عالی، قدرت استخراج فوق العاده و طول عمر زیاد به طور گسترده در استخراج آلاینده‌های زیست محیطی به کار می‌روند [۱۱، ۱۲].
 نانوذرات مغناطیسی با گروه عاملی ODS نیز انتظار می‌رود که به مواد جذابی در استخراج ترکیبات آلاینده آب‌گریز از نمونه‌های آبی بدل شوند (جدول (۱)).

در برخی موارد، استخراج با نانوذرات مغناطیسی می‌تواند با به کارگیری تابش‌های کمکی همراه باشد. (مثلاً، استفاده از امواج فراصوتی که هم در پخش کردن نانوذرات مغناطیسی و هم در فرایند واجذب و شست و شوی این مواد می‌تواند مفید واقع شود).

جدول ۱. کاربردهای مواد مغناطیسی اصلاح شده با اکتادسیل سیلان در استخراج آلاینده‌ها از نمونه‌های آبی

مرجع	دقت (RSD, %)	بازیابی (درصد)	حد تشخیص (نانو گرم بر لیتر)	روش شناسایی	مواد مغناطیسی	عامل تغلیظ	مقدار ماده مغناطیسی (میلی گرم)	زمان استخراج (دقیقه)	حجم نمونه (میلی لیتر)	آنالیت
[۱۳]	۷/۱ <	۹۱/۵-۹۹/۸	۱۰۰-۴۰۰	الکتروسینتیک مایسلی روبشی	ذرات مگنتیت با پوشش اکتادسیل سیلان	۲۰	۱۰۰	۶۰	۱۰	استروژن
[۱۴]	۲/۲-۵/۷	۹۶-۱۰۴	۱۰۰۰	کروماتوگرافی - UV کروماتوگرافی مایع UV	ذرات مگنتیت با پوشش اکتادسیل سیلان	۳۳	۳۰۰	۴	۱۰۰	لینورون
[۱۷]	۲-۱۰	۳۵-۹۳	۸۰۰-۳۶۰۰۰	کروماتوگرافی گاز - طیف سنجی جرمی	ذرات مگنتیت با پوشش سیلیکای عامل دار شده با اکتادسیل سیلان	۴۰	۱۰۰	۵	۲۰	هیدروکربنهای حلقوی آروماتیک
[۱۸]	۲-۸	۵۶-۱۰۹	۰/۰۷۵-۰/۲۴	کروماتوگرافی مایع - طیف سنجی جرمی - جرمی	ذرات مگنتیت با پوشش اکتادسیل سیلان عامل دار شده با چیتوسان	۱۰۰۰	۱۰۰	۲۰	۵۰۰	ترکیبات پرفلورینات
[۱۹]	۱-۸	۶۰-۱۰۰	۱۲/۳-۳۶/۴	کروماتوگرافی مایع - UV	ذرات مگنتیت با پوشش اکتادسیل سیلان عامل دار شده با چیتوسان	۱۰۰۰	۱۰۰	۲۰	۵۰۰	استر فتالات
[۲۳]	۱-۹	۷۲-۱۰۸	۲-۵	کروماتوگرافی مایع - فلورسنس UV	ذرات مغناطیسی با پوشش اکتادسیل سیلان عامل دار شده با باریم آلجینات	۱۰۰۰	۱۰۰	۳۰	۵۰۰	هیدروکربنهای حلقوی آروماتیک استرها فتالات
[۲۲]	۰/۳-۱۱	۸۴-۱۰۹	۱۱-۴۶	کروماتوگرافی مایع - UV	نانولوله تیتانات عامل دار شده با اکتادسیل سیلان - آلجینات	۱۰۰۰	۸۰	۴۰	۵۰۰	استرها فتالات

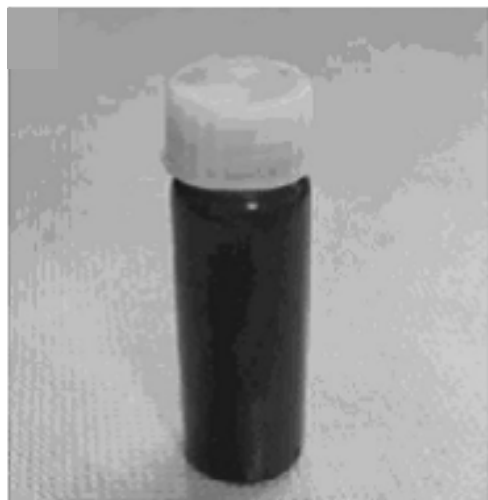
لیو^۱ و همکاران نانوذرات مغناطیسی دارای گروه عاملی ODS را با بهره‌گیری از معرف اکتادسیل تری متوکسی سیلان (به عنوان معرف برای اصلاح سطح Fe_3O_4) تهیه کردند [۱۳]. این ذرات سپس برای استخراج استروژن‌های آب‌گریز از نمونه‌های آبی و سپس آنالیز به کمک کروماتوگرافی الکتروسینتیکی مایسلی به کار رفت. بازده استخراج برای دی اتیل استیل بسترول، استرون و استریول به ترتیب ۲۳، ۵۳/۵ و ۹۱/۶ درصد به دست آمد. نتایج نشان داد که روش تجزیه‌ای می‌تواند مزاحمت‌های بافتی را حذف کرده و حساسیت آشکارسازی را بهبود بخشد.

کاتسوماتو^۲ و همکارانش یک روش سریع و ساده را برای اندازه‌گیری لینورون^۳ در محدوده غلظت ۱ تا ۲۰۰ نانوگرم بر میلی لیتر پس از پیش تغلیظ آن به کمک نانوذرات مغناطیسی با پوشش ODS به کار گرفتند [۱۴]. تعادل برای جذب لینورون در ۴ دقیقه فراهم می‌شد و از سوی دیگر، جذب نیز برای حداقل ۴ فرایند جذب و واجذب دیگر بدون کاهش میزان بازده استخراج قابل استفاده بود. میزان بازیابی برای مقادیر اضافه شده به آب رودخانه بین ۹۶ تا ۱۰۴ درصد به دست آمد. مهمترین مزایای این روش این بود که حتی خیلی سریع‌تر از استخراج مایع-مایع و یا استخراج فاز جامد، فرایند تغلیظ به پایان می‌رسد و علاوه بر این، از مقادیر کمی از حلال‌های سمی نیز بهره می‌گیرند.

مواد مغناطیسی پوشش داده شده با ODS که در بسیاری از مقالات به کار رفته‌اند، در هوا خیلی پایدار نیستند و به راحتی اکسید می‌شوند [۱۵، ۱۶]. لیو^۱ و همکارانش بر اساس یک واکنش ۳ مرحله‌ای که شامل: کاهش سولووترمال^۴، سیلان دار کردن و الکیل دار کردن بود؛ توانستند ذرات مغناطیسی کاملاً کروی با گروه عاملی ODS را تهیه کنند [۱۷]. دیواره سیلیکایی ایجاد شده بر روی مگنتیت، علاوه بر این که می‌تواند از آن در برابر اکسایش محافظت کند، یک ساختار متخلخل را نیز برای آن پدید می‌آورد. پوشش سیلیکایی دارای گروه‌های هیدروکسیل بیشتری بر روی خود نیز هست و می‌توان خواص مغناطیسی ذرات را با افزایش ضخامت پوشش تنظیم کرد. ذرات مغناطیسی با میزان اشباع بودگی مغناطیسی حدود ۵۹ emu/g، نیز به راحتی از طریق وارد آوردن

میدان مغناطیسی خارجی قابل جداسازی‌اند (شکل (۲)). این مواد برای استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs) از نمونه‌های آبی به کار گرفته شدند. مقادیر حدتشیص برای ۱۶ PAHs بین ۰/۸ تا ۳۶ میکروگرم بر لیتر به دست آمد.

هر چند مواد دارای گروه عاملی ODS را می‌توان در آب به کار گرفت؛ اما این ساختار ممکن است توسط مواد آلی طبیعی موجود در بافت‌های پیچیده آلوده شود و توانایی جذب آن به شدت کاهش یابد. از سوی دیگر، نانوذرات مغناطیسی با پوشش ODS که ابعادشان کمتر از ۵۰ نانومتر است، به علت سطح آب‌گریزشان، به سختی در آب پخش می‌شوند. ایجاد یک پوشش از یک بسیار آبدوست متخلخل بر روی سطح این گونه مواد می‌تواند مشکل آب‌گریزی آنها را حل کند.



(الف)



(ب)

شکل ۲. فرایندهای (الف) پخش و (ب) جداسازی برای نانوذرات با پوشش سیلیکا و اصلاح شده با اکتادسیل سیلان.

1. Liu
2. Katsumata
3. Linoron
4. Solvothermal Reduction

آنالیت‌ها از ۵۰۰ میلی لیتر نمونه حاصل شده است، که در نوع خود در مقایسه با روش SPE که معمولاً با استفاده از تلمبهٔ خلأ حدود ۲ تا ۳ ساعت زمان برای استخراج ۵۰۰ میلی لیتر نمونه لازم دارد، بسیار مطلوب است. در واقع، ساختار نانومتری جاذب باعث می‌شود سینتیک فرایند بسیار شتاب گیرد. نمونه‌های جذب شده توسط جاذب سرانجام به وسیله ۰/۵ میلی لیتر حلال شست و شو داده می‌شوند. عامل تغلیظ برای فنانترن و n- پروپیل فتالات حدود ۵۰۰ به دست آمده، در حالی که برای سایر ترکیبات میزان عامل تغلیظ ۱۰۰۰ به دست آمده است. مقادیر بازیابی برای گونه‌های اضافه شده بین ۷۲ تا ۱۰۸ درصد و مقادیر RSD بین ۱ تا ۹ درصد به دست آمد که حاکی از دقت مناسب روش بوده است.

نانولوله‌های تیتانات (TNTs) تولید شده با بهره‌گیری از روش هیدروترمال قلیایی، به خاطر ساختار نیمه متخلخل داخلی و سطح تماس فوق‌العاده زیاد، یکی از گونه‌های مورد مطالعه پژوهشگران است [۲۰،۲۱]. در یک تحقیق، TNTهای مغناطیسی تهیه و سپس توسط لایه‌ای از C18 پوشش داده شد و سرانجام با استفاده از یک لایه بسپاری آلجنات^۲ (برای از بین بردن مسئله پخش شدن دشوار در آب) پوشش‌دهی شد [۲۲]. در شکل (۳) مراحل آماده سازی برای این ساختار را مشاهده می‌کنید. این مواد سپس برای استخراج فتالات استرها از چندین نمونه زیست محیطی آبی استفاده شد. استخراج گونه‌ها تحت شرایط دشوار بافتی (وجود نمک، اسیدیته و قلیابیت بالا) و یا در حضور مقادیر زیاد هیومیک اسید مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که میزان بازده استخراج حتی تحت شرایط یادشده نیز تغییر چندانی نمی‌کند. در مقایسه با روش معمول SPE که معمولاً ۲۰۰ تا ۵۰۰ میلی گرم جاذب مورد نیاز است، در این تحقیق مقادیر کمتری از جاذب یعنی حدود ۸۰ میلی گرم مورد استفاده قرار گرفت. دلیل این امر را می‌توان به سطح تماس فوق‌العاده زیاد و ظرفیت بالای جاذب نسبت داد. تحت شرایط بهینه در این تحقیق، میزان عامل تغلیظ ۱۰۰۰، حد تشخیص‌های ۱۱ تا ۴۶ نانوگرم بر لیتر و بازیابی نمونه ۸۴ تا ۱۰۹ درصد به دست آمد.

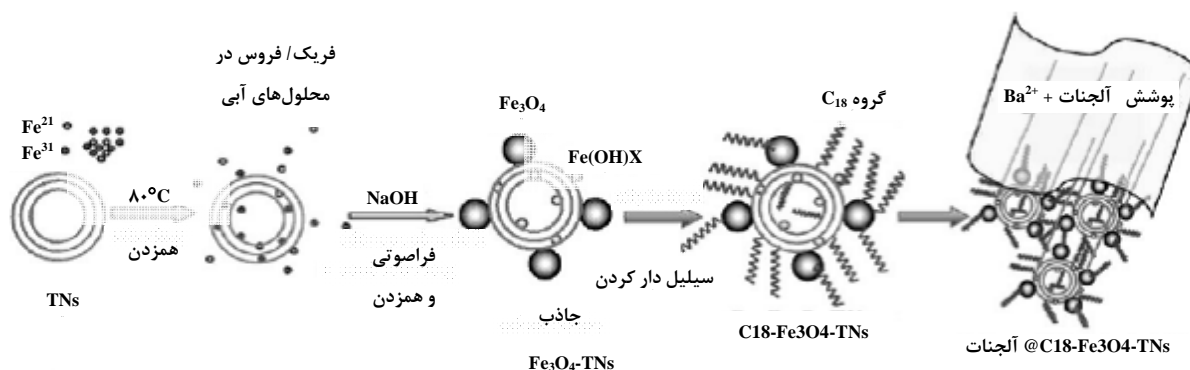
کیتوزان که یک مشتق N- داستیل شده از کیتین است، می‌تواند به عنوان یک نامزد مطلوب تلقی شود. کیتوزان دارای یک ساختار پلی گلوکوزآمین با پیوندهای ۴ و ۱ است. در استخوان‌بندی ساختاری آن مقادیر زیادی گروه‌های عاملی فعال آمین و هیدروکسیل وجود دارد. که به راحتی می‌توانند پیوندهای عرضی کووالان و یا یونی را ایجاد کنند و ساختار هیدروژلی را به وجود آورند.

ژانگ^۱ و همکارانش تهیه‌ی نانوذرات مغناطیسی دارای گروه عاملی ODS با پوشش کیتوزان را گزارش کرده‌اند [۱۸،۱۹]. نانوذرات مغناطیسی با گروه عاملی ODS از طریق واکنش سیلیل دار کردن تهیه شده و سپس سطح $Fe_3O_4@C18$ از طریق لایه بسپاری کیتوزان تری پلی فسفات پوشش داده شده است. بنابراین، این نانوذرات یک لایه داخلی آب‌گریز و یک لایه بیرونی آب‌دوست دارند. در مقایسه با جاذب‌های به کاررفته در SPE این مواد به خاطر ابعاد نانومتریشان دارای سطح تماس فوق‌العاده زیادند. علاوه بر این، به خاطر خواص مغناطیسی عالی این نانوذرات امکان جداسازی سریع آن‌ها فراهم است. علاوه بر این، ساختار متخلخل و سبب مانند بسیار کیتوزان هم باعث پخش راحت این ذرات در آب و هم مانع نفوذ مولکول‌های آب‌گریز بزرگ (مواد طبیعی) به داخل ساختار آب‌گریز داخلی و کاهش قدرت جذب جاذب در محیط‌های پیچیده می‌شود. بنابراین، فقط مولکول‌های کوچک این توانایی را دارند که از داخل ساختار کیتوزان عبور کنند و به جاذب جذب شوند. مواد مغناطیسی تهیه شده به این طریق، برای استخراج آلاینده‌های یونی، ترکیبات پرفلوئوردار [۱۸] و فتالات استرها [۱۹] در نمونه‌های آبی زیست محیطی به کار گرفته شده است. عامل‌های تغلیظ حدود ۱۰۰۰ برابر، از طریق استخراج ۵۰۰ میلی لیتر نمونه با به کار گیری ۰/۱ گرم جاذب به دست آمده است.

روش دیگری که برای حل مشکل پخش شدن $Fe_3O_4@C18$ در آب توسط سایر گروه‌های تحقیقاتی ارائه شده است، بهره‌گیری از بسپار باریم آلژنات روی سطح C18 است [۱۹]. جاذب مورد نظر برای استخراج PAHها و فتالات استرها از نمونه‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است. زمان تعادل ۳۰ دقیقه برای استخراج مقادیر ناچیز

2. Alginate

1. Zhang



شکل ۳. مراحل تولید نانولوله‌های مغناطیسی اصلاح شده با اکتادسیل سیلان و پوشش داده شده با آلجینات.

- using mesoporous magnetite (Fe₃O₄) nanospheres", *J. Colloid Interface Sci.* 442, 120-132, (2015).
- [3] Lopez-Lopez, J. A., Mendiguchia, C., Pinto, J. J., Moreno, C., "Liquid membranes for quantification and speciation of trace metals in natural waters", *Trends Anal. Chem.* 29, 645-653, (2010).
- [4] Peng, G., He, Q., Al-Hamadani, S. M. Z. F., Zhou, G., Liu, M., Zhu, H., Chen, J., "Dispersive liquid-liquid microextraction method based on solidification of floating organic droplet for the determination of thiamphenicol and florfenicol in environmental water samples", *Ecotox. Environ. Safe.* 115, 229-233, (2015)
- [5] Lee, J., Lee, H. K., K., Rasmussen, E., Pederson-Bjergaard, S., "Environmental and bioanalytical applications of hollow fiber membrane liquid-phase microextraction: A review", *Anal. Chim. Acta* 624, 253-268, (2008).
- [6] Camel, V., "Solid phase extraction of trace elements", *Spectrochim. Acta, Part B* 58, 1177-1233, (2003).
- [7] Feltin, N., Pileni, M. P., "New Technique for Synthesizing Iron Ferrite Magnetic Nanosized Particles", *Langmuir* 13, 3927-3933, (1997).
- [8] Daniel-da-Silver, A. L., Trindade, T., Goodfellow, B. J., Costa, B. F. O., Correia, R. N., Gill, A. M., "In situ synthesis of magnetite nanoparticles in carrageenan gels", *Biomacromolecules* 8, 2350-2357, (2007).
- [9] Yang, H. H., Zhang, S. Q., Chen, X. L., Zhuang, Z. X., Xu, J. G., Wang, X. R., "Magnetite-containing spherical silica nanoparticles for biocatalysis and bioseparations", *Anal. Chem.* 76, 1316-1321, (2004).
- [10] Pu, X. L., Jiang, Z. C., Hu, B., Wang, B. H., "γ-MPTMS modified nanometer-sized alumina micro-column separation and preconcentration of trace amounts of Hg, Cu, Au and Pd in biological, environmental and geological samples and their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 984-989, (2004).
- [11] Anderson, D. J., "High-performance liquid chromatography (advances in packing materials)", *Anal. Chem.* 67, 475-486, (1995).

۳. نتیجه‌گیری کلی

کاربرد نانوذرات مغناطیسی تحولی بزرگ در بیش تغلیظ مقادیر ناچیز آنالیت‌های موجود در نمونه‌های آبی به وجود آورده است. آلاینده‌های شیمیایی برای محیط‌های آبی تهدیدی جدی به‌شمار می‌آیند. غلظت آلاینده‌ها در نمونه‌های آبی بسیار ناچیز است. اخیراً کاربرد نانوذرات مغناطیسی در آنالیز نمونه‌های زیست‌محیطی به دلیل فواید بی‌شمار آن نظیر سرعت، حساسیت، گزینش پذیری، بازده بالا، مدت زمان آنالیز کوتاه گسترش یافته است که به سبب عامل‌دار کردن نانوذرات مغناطیسی میسر شده است. بنابراین، مهم‌ترین عامل در این زمینه طراحی روش‌های جدید به‌منظور سنتز و عامل‌دار کردن نانوذرات مغناطیسی با هدف بهبود بخشیدن گزینش‌پذیری و پایداری فیزیکوشیمیایی نانوذرات است. در این مقاله، کاربرد نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با اکتادسیل سیلان در جداسازی و بیش تغلیظ آلاینده‌ها در نمونه‌های آبی ارائه شده است. از جمله مزایای دیگر بهره‌گیری از نانوذرات مغناطیسی برای جداسازی، مراحل آسان آماده‌سازی نمونه است، زیرا نیازی به فشردن ماده جاذب در کارتریج نیست، که در روش‌های قدیمی یا متداول فاز جامد استفاده می‌شد.

مراجع

- [1] Vrana, B., Mills, G. A., Allan, I. J., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., Greenwood, R., "Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water", *Trends Anal. Chem.* 24, 845-868, (2005).
- [2] Kumari, M., Pittman, C. U., Mohan, D., "Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water

- [12] Dorsey, J. G., Cooper, W. T., Siles, B. A., Foley, J. P., Barth, H. G., "Liquid chromatography: Theory and methodology", *Anal. Chem.* 68, 515-568, (1996).
- [13] Liu, Y., Jia, L., "Analysis of estrogens in water by magnetic octadecylsilane particles extraction and sweeping micellar electrokinetic chromatography", *Microchem. J.* 89, 72-76, (2008).
- [14] Katsumata, H., Asai, H., Kaneco, S., Szuki, T., Ohata, K., "Determination of linuron in water samples by high performance liquid chromatography after preconcentration with octadecyl silanized magnetite", *Microchem. J.* 85, 285-289, (2007).
- [15] Giakissikli, G., Anthemidis, A. N., "Automated magnetic sorbent extraction based on octadecylsilane functionalized maghemite magnetic particles in a sequential injection system coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry for metal determination", *Talanta*, 110, 229-235, (2013).
- [16] Giakissikli, G., Anthemidis, A. N., "Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation", *Anal. Chim. Acta*, 789, 1-16, (2013).
- [17] Liu, Y., Li, H., Lin, J. M., "Magnetic solid-phase extraction based on octadecyl functionalization of monodisperse magnetic ferrite microspheres for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples coupled with gas chromatography-mass spectrometry", *Talanta* 77, 1037-1042, (2009).
- [18] Zhang, X., Niu, H., Pan, Y., Shi, Y., Cai, Y., "Chitosan-coated octadecyl-functionalized magnetite nanoparticles: preparation and application in extraction of trace pollutants from environmental water samples", *Anal. Chem.* 82, 2363-2371, (2010).
- [19] Zhang, X. L., Niu, H. Y., Zhang, S. X., Cai, Y. Q., "Preparation of a chitosan-coated C(18)-functionalized magnetite nanoparticle sorbent for extraction of phthalate ester compounds from environmental water samples", *Anal. Bioanal. Chem.* 397, 791-798, (2010).
- [20] Bavykin, D. V., Lapkina, A. A., Plucinski, P. K., Friedrich, J. M., Walsh, F. C., "TiO₂ nanotube-supported ruthenium (III) hydrated oxide: A highly active catalyst for selective oxidation of alcohols by oxygen", *J. Catal.* 235, 10-17, (2005).
- [21] Bavykin, D. V., Friedrich, J. M., Walsh, F. C., "Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties, and applications", *Adv. Mater.* 18, 2807-2824, (2006).
- [22] Niu, H., Zhang, S., Zhang, X., Cai, Y., "Alginate-polymer-caged, C(18)-functionalized magnetic titanate nanotubes for fast and efficient extraction of phthalate esters from water samples with complex matrix", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2, 1157-1163, (2010).
- [23] Zhang, S., Niu, H., Cai, Y., Shi, Y., "Barium alginate caged Fe₃O₄@C18 magnetic nanoparticles for the preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalate esters from environmental water samples" *Anal. Chim. Acta*, 665, 167-175, (2010).