

วัสดุโนกับการพัฒนาเทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับ

จงดี ธรรมเขต^{1,3*} และ เพรศพิชญ์ คณาธารณา^{2,3}

บทคัดย่อ

บทความนี้ได้รวบรวมการพัฒนาเทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับ สำหรับการวิเคราะห์สารอินทรีย์ปริมาณน้อย ที่มีการประยุกต์ใช้วัสดุโนชนิดต่างๆ เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการสกัด หรือการแยกสารที่สนใจออกจากองค์ประกอบอื่นๆ ในตัวอย่าง และลดขั้นตอนที่ยุ่งยาก ทำให้สามารถสกัดสารที่สนใจได้ง่ายขึ้น เทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับที่ได้รวบรวมไว้ในบทความนี้มี 4 เทคนิคด้วยกัน คือ การสกัดด้วยตัว

ดูดซับของแข็ง (Solid Phase Extraction) การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งที่กระจายตัวในตัวอย่าง (Solid Phase Dispersion Extraction) การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งปริมาณน้อย (Solid Phase Microextraction) และการสกัดด้วยแท่งแม่เหล็กดูดซับ (Stir-bar Sorptive Extraction)

คำสำคัญ: วัสดุโน ตัวดูดซับ เทคนิคการสกัด เทคนิคการเตรียมตัวอย่าง

¹ อาจารย์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

² รองศาสตราจารย์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

³ สถานวิจัยการวิเคราะห์สารปริมาณน้อยและไบโอเซนเซอร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

* ผู้นิพนธ์ประสานงาน โทรศัพท์ 0-7428-8429 อีเมล: chongdee.t@psu.ac.th



Nanomaterials for the Development of Sorbent Based Extraction Techniques

Chongdee Thammakhet^{1,3*} and Proespichaya Kanatharana^{2,3}

Abstract

In this article, the applications of nanomaterials in the development of sorbent based extraction techniques for the analysis of trace organic compounds are reviewed. Nanomaterials were used to improve the efficiency and to reduce the number of steps for a simpler extraction.

The four techniques being discussed are solid phase extraction, solid phase dispersion extraction, solid phase microextraction and stir-bar sorptive extraction.

Keywords : Nanomaterials, Sorbent, Extraction, Sample Preparation

¹ Lecturer, Department of Chemistry, Faculty of Science, Prince of Songkla University.

² Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Prince of Songkla University.

³ Trace Analysis and Biosensor Research Center, Prince of Songkla University.

* Corresponding Author, Tel. 0-7428-8429, E-mail: chongdee.t@psu.ac.th

1. บทนำ

การสกัดด้วยตัวดูดซับ เป็นเทคนิคการเตรียมตัวอย่าง ก่อนการวิเคราะห์แบบหนึ่งที่ยังนิยมใช้ในปัจจุบัน เนื่องจากสามารถสกัด ทำความสะอาดตัวอย่าง และเพิ่มความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ได้ภายในขั้นตอนเดียว โดยหลักการในการสกัดอาศัยสมบัติการดูดซับ (Adsorption) หรือการแบ่งการละลาย (Partition) ของสารที่สนใจระหว่างเฟส 2 เฟส คือเฟสของตัวอย่างและเฟสของตัวดูดซับ ถ้าสารถูกดูดซับหรือมีการกระจายตัวบนผิวของตัวดูดซับได้ดี จะส่งผลให้เทคนิคการสกัดนั้นมีประสิทธิภาพสูง

ตัวดูดซับที่นิยมใช้โดยส่วนใหญ่มีลักษณะเป็นอนุภาค ทรงกลมขนาดเล็กระดับไมโครเมตร เช่น อนุภาคซิลิกา อนุภาคคาร์บอน หรืออาจอยู่ในรูปของฟิล์มบางที่เคลือบไว้บนวัสดุรองรับชนิดต่าง ๆ ซึ่งสภาพผิวของตัวดูดซับ จะมีผลต่อประสิทธิภาพในการสกัด โดยจะใช้หลักการ “สิ่งที่เหมือนกันย่อมละลายซึ่งกันและกัน” ในการเลือกใช้ สภาพผิวของตัวดูดซับให้เหมาะสมกับสภาพผิวของสารที่ต้องการวิเคราะห์

นอกเหนือจากสภาพผิวของตัวดูดซับแล้ว พื้นที่ผิวของตัวดูดซับเป็นอีกหนึ่งปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการสกัด โดยในกรณีนี้ที่ตัวดูดซับมีพื้นที่ผิวมาก ทำให้มีโอกาสสัมผัสกับสารที่ต้องการวิเคราะห์มาก ส่งผลให้สามารถดูดซับสารที่สนใจวิเคราะห์ได้ดี ด้วยเหตุนี้จึงมีนักวิจัยหลายกลุ่มได้นำวัสดุนาโน ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าและมีพื้นที่ผิวมากกว่าตัวดูดซับที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน มาประยุกต์ใช้ในการพัฒนาเทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง

วัสดุนาโน (Nanomaterials) คือวัสดุที่ได้จากการสังเคราะห์ หรือบดอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ให้ละเอียด โดยมีขนาดในมิติใดมิติหนึ่งอยู่ในช่วง 1-100 นาโนเมตร [1]-[3] และมีลักษณะเฉพาะที่สำคัญคือ มีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวและปริมาตร (Surface-to-volume Ratio) สูง ทำให้วัสดุนาโนมีสมบัติที่แตกต่างไปจากก่อนปริมาตรของวัสดุนาโนใหญ่ โดยวัสดุนาโนสามารถแบ่งตามรูปร่างออกได้เป็น 4 ประเภท [4] ได้แก่ (ก) อนุภาคนาโน (Nanoparticles) เป็นอนุภาคที่มีขนาดในทั้ง 3 มิติ น้อยกว่าหรือเท่ากับ 100 นาโนเมตร (ข) แผ่นนาโน

(Nanosheets) คือ วัตถุที่มีลักษณะเป็นแผ่นที่มีขนาดใน 1 มิติ น้อยกว่าหรือเท่ากับ 100 นาโนเมตร และมีขนาดในอีก 2 มิติ ที่เหลือใหญ่กว่า (ค) แท่งนาโน (Nanorods) คือ วัตถุที่มีลักษณะเป็นแท่งที่มีขนาดใน 2 มิติ น้อยกว่าหรือเท่ากับ 100 นาโนเมตร และมีขนาดในอีก 1 มิติที่ยาวกว่า และ (ง) ท่อนาโน (Nanotubes) คือ ท่อกลวงที่มีขนาดใน 2 มิติ น้อยกว่าหรือเท่ากับ 100 นาโนเมตร และมีขนาดในมิติที่เหลือยาวกว่า

จากรูปร่างที่หลากหลายของวัสดุนาโน และการมีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรที่สูงมาก ทำให้มีการนำวัสดุนาโนมาประยุกต์ใช้ในการพัฒนาเทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับได้ในหลากหลายรูปแบบ ไม่ว่าจะเป็นใช้เป็นตัวดูดซับ (Adsorbent) เพื่อช่วยในการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสกับสารที่สนใจวิเคราะห์ ทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับสารดีขึ้น หรือ ใช้เป็นวัสดุรองรับ (Supporting Material) เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิว ก่อนการเคลือบด้วยตัวดูดซับที่เหมาะสม นอกจากนี้ในกรณีนี้ที่วัสดุนาโนมีสมบัติความเป็นแม่เหล็ก เมื่อนำมาประยุกต์ใช้ในการสกัดสารที่สนใจวิเคราะห์ในตัวอย่าง จะสามารถแยกอนุภาคเหล่านี้ออกจากตัวอย่างได้โดยการใช้สนามแม่เหล็กจากภายนอก ซึ่งช่วยให้สามารถสกัดสารได้ง่ายขึ้น [2]

บทความนี้ได้รวบรวมการพัฒนาเทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับที่มีการนำวัสดุนาโนมาประยุกต์ใช้ 4 เทคนิคดังนี้ การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งที่กระจายตัวในตัวอย่าง การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งปริมาณน้อย และการสกัดด้วยแท่งแม่เหล็กดูดซับ

2. การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง (Solid Phase Extraction, SPE)

การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง เป็นเทคนิคที่ทำให้สารตัวอย่างไหลผ่านตัวดูดซับที่บรรจุอยู่ในคาร์ทริดจ์ (SPE Cartridge) หรือแผ่นดูดซับ (SPE Disk) สารที่สนใจวิเคราะห์จะเกิดอันตรกิริยากับตัวดูดซับ แล้วถูกชะออกจากตัวดูดซับด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม ก่อนการนำไปวิเคราะห์

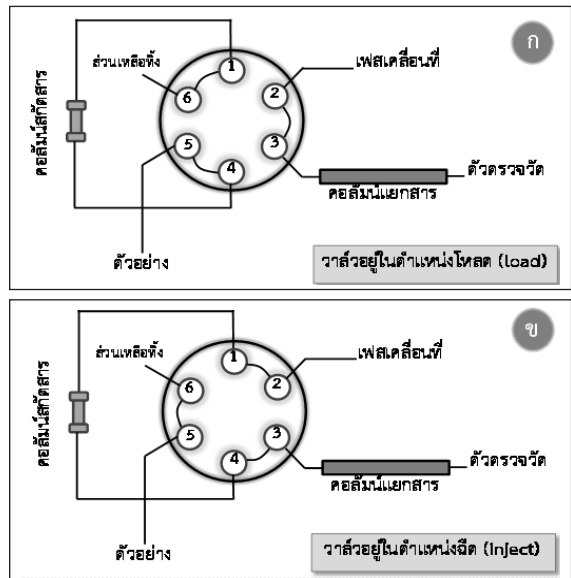
วัสดุนาโนที่นิยมนำมาประยุกต์ใช้ในการพัฒนาเทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งได้แก่ ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon Nanotubes) และกราฟีน (Graphene) เป็นต้น เนื่องจากวัสดุนาโนคาร์บอนเหล่านี้สามารถเกิดอันตรกิริยาแบบพาย-พาย (π - π Interaction) และแรงวานเดอร์วาลส์ (Van der Waals) กับสารกลุ่มที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) และสารที่มีวงแหวนเบนซีน หรือมีพันธะคู่ที่มีการคอนจูเกตกัน ทำให้สามารถแยกหรือสกัดสารที่สนใจวิเคราะห์ออกจากองค์ประกอบอื่นๆ ที่มีอยู่ในตัวอย่างได้

การนำวัสดุนาโนคาร์บอนมาใช้ในการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง อาจทำได้โดยการบรรจุวัสดุนาโนคาร์บอนลงในคาร์ทริดจ์ โดยมีแผ่นกัน (Frits) ทั้งด้านบนและด้านล่าง เพื่อป้องกันการหลุดร่วงของวัสดุนาโน โดยได้มีการศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการดูดซับสารของวัสดุนาโนคาร์บอน กับอนุภาคซิลิกาที่มีการปรับปรุงผิวด้วยคาร์บอน - 18 สำหรับการสกัดสารในกลุ่มคลอโรฟีนอล 8 ชนิด พบว่าวัสดุนาโนคาร์บอนที่เป็นกราฟีน มีประสิทธิภาพในการดูดซับสารในกลุ่มดังกล่าวดีที่สุด [5]

ท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium Dioxide Nanotubes) เป็นวัสดุนาโนอีกชนิดหนึ่งที่น่าสนใจเป็นตัวดูดซับของแข็ง สำหรับการสกัดสารในกลุ่มพอลิไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) ในตัวอย่างน้ำ โดยพบว่าท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ ให้ประสิทธิภาพในการสกัดดีกว่าการใช้ซิลิกาที่มีการปรับปรุงผิวด้วยคาร์บอน - 18 และมีประสิทธิภาพเทียบเท่ากับการสกัดด้วยท่อนาโนคาร์บอนผิวน้ำหลายชั้น [6]

จากผลการศึกษาข้างต้นชี้ให้เห็นว่า เทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งที่นำวัสดุนาโนมาประยุกต์ใช้ มีประสิทธิภาพในการสกัดเทียบเท่า หรือดีกว่าตัวดูดซับของแข็งที่มีจำหน่ายเชิงพาณิชย์

นอกจากการบรรจุวัสดุนาโนในคาร์ทริดจ์แล้ว อาจใช้คอลัมน์ขนาดเล็กแทนคาร์ทริดจ์ เพื่อประยุกต์ใช้ในการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งแบบออนไลน์ โดยต่อคอลัมน์ขนาดเล็กเข้ากับระบบวิเคราะห์ และใช้วาล์วเป็น



รูปที่ 1 การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งแบบออนไลน์ เมื่อวาล์วอยู่ในตำแหน่งโหลด (ก) และตำแหน่งฉีด (ข)

อุปกรณ์กำหนดทิศทางการไหลของสาร (รูปที่ 1) โดยอาจบรรจุท่อนาโนคาร์บอน [7] หรือวัสดุคอมโพสิตของท่อนาโนคาร์บอนกับพอลิเมอร์ประทับรอยจดจำระดับโมเลกุล (Molecular Imprinted Polymers, MIPs) [8] หรือวัสดุนาโนอื่นๆ ในคอลัมน์ (คอลัมน์สกัดสารในรูปที่ 1) และใช้คอลัมน์ดังกล่าวสำหรับการสกัดสารที่สนใจวิเคราะห์แบบออนไลน์ โดยการทำงานของวาล์วมีสองขั้นตอนด้วยกัน คือ เมื่อวาล์วอยู่ในตำแหน่งโหลด (Load Position) ตัวอย่างจะไหลผ่านไปยังคอลัมน์สกัดสาร ส่วนเฟสเคลื่อนที่ไหลผ่านเข้าสู่คอลัมน์แยกสารและตัวตรวจวัดโดยตรง (รูปที่ 1ก) และเมื่อวาล์วอยู่ในตำแหน่งฉีด (Inject Position) เฟสเคลื่อนที่ไหลผ่านคอลัมน์สกัดสาร สารที่ถูกดูดซับไว้ และลำเลียงไปยังคอลัมน์แยกสาร และส่งต่อไปยังตัวตรวจวัด (รูปที่ 1ข) จากระบบดังกล่าวจะทำให้สามารถสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งแบบออนไลน์ได้

การบรรจุวัสดุนาโนลงใน SPE คาร์ทริดจ์ หรือคอลัมน์ขนาดเล็กโดยตรงนั้น อาจพบปัญหาการหลุดร่วงของตัวดูดซับ แม้ว่าจะใช้แผ่นกันแล้วก็ตาม อีกปัญหาหนึ่ง

ที่อาจพบได้บ่อย คือ การอุดตันของตัวดูดซับภายในคาร์ทริดจ์ ทำให้อัตราการไหลของตัวอย่างผ่านตัวดูดซับช้าลง ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพในการสกัด จึงมีการนำวัสดุนาโนคอมพอสิตมาประยุกต์ใช้เพื่อช่วยแก้ปัญหาดังกล่าว เช่น วัสดุคอมพอสิตของท่อนาโนคาร์บอนและพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ครีโอเจล [9] เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนมีพื้นที่ผิวมาก จึงสามารถดูดซับสารที่ต้องการวิเคราะห์ได้ดี ส่วนครีโอเจลเป็นเจลที่ได้จากการเตรียมที่สภาวะเยือกแข็ง มีลักษณะยืดหยุ่น คล้ายฟองน้ำ มีรูพรุนมาก และมีขนาดรูพรุนใหญ่ในระดับไมโครเมตร (รูปที่ 2) [10],[11] ทำให้สามารถผ่านสารตัวอย่างในอัตราไหลที่สูงได้โดยไม่มีการอุดตัน จากการศึกษาพบว่าตัวดูดซับคอมพอสิตมีประสิทธิภาพในการสกัดสูง โดยให้ร้อยละการได้กลับคืน (%Recovery) อยู่ในช่วง 89 ถึง 98 เปอร์เซ็นต์ สามารถเพิ่มความเข้มข้นได้สูงถึง 100-2000 เท่า (ขึ้นอยู่กับปริมาตรของตัวอย่างน้ำที่ใช้) [9]

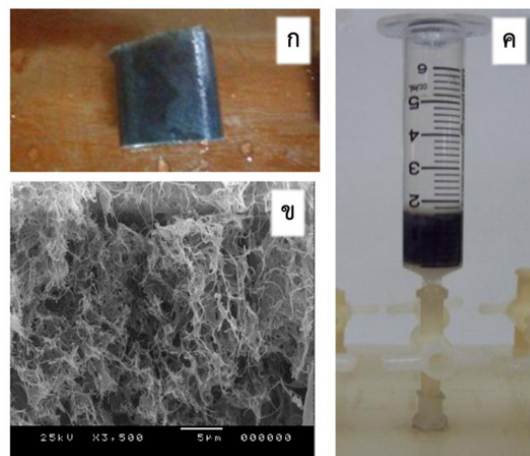
3. การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งที่กระจายตัวในตัวอย่าง (Solid Phase Dispersion Extraction)

เทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งที่กระจายตัวในตัวอย่าง แบ่งออกได้เป็นสองกลุ่มตามสถานะของตัวอย่าง คือ กรณีที่ตัวอย่างเป็นของแข็ง เรียกเทคนิคการสกัดว่า “Matrix Solid Phase Dispersion (MSPD)” และกรณีที่ตัวอย่างเป็นของเหลว เรียกเทคนิคการสกัดว่า “Dispersive Solid Phase Dispersion (d-SPE)”

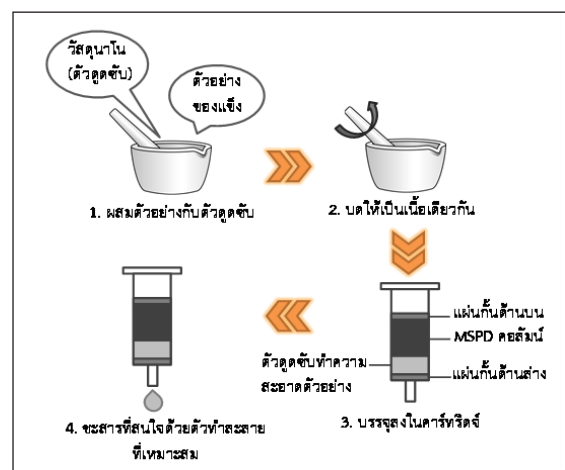
3.1 Matrix Solid Phase Dispersion (MSPD)

การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งแบบ Matrix Solid Phase Dispersion (MSPD) ทำได้โดยบดวัสดุนาโน เช่น กราฟีน [12] กับตัวอย่างของแข็ง เช่น ดิน เนื้อสัตว์ต่างๆ (ขั้นตอนที่ 1 และ 2 ในรูปที่ 3) ให้เป็นเนื้อเดียวกัน

จากนั้นจึงบรรจุลงในคาร์ทริดจ์ (MSPD คอลัมน์) (ขั้นตอนที่ 3 ในรูปที่ 3) เมื่อสารที่ต้องการวิเคราะห์ถูกชะออกจากตัวอย่าง สารละลายดังกล่าวจะไหลผ่านตัวดูดซับสำหรับทำความสะอาดตัวอย่างที่บรรจุอยู่ด้านล่างของคาร์ทริดจ์ เพื่อกำจัดสารอื่นที่อาจรบกวนการ



รูปที่ 2 ตัวดูดซับคอมพอสิตของท่อนาโนคาร์บอนและพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ครีโอเจล (ก) ภาพพื้นผิวของตัวดูดซับภายใต้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ข) การใช้งานตัวดูดซับของแข็งที่บรรจุอยู่ในคาร์ทริดจ์ที่เป็นเข็มฉีดยาขนาด 6.0 มิลลิลิตร (ค) ที่มา: ดัดแปลงจาก Kueseng และคณะ [9]



รูปที่ 3 ขั้นตอนการสกัดแบบ Matrix Solid Phase Dispersion เริ่มจากการผสมตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์และตัวดูดซับเข้าด้วยกัน (1) จากนั้นจึงบดตัวอย่างกับตัวดูดซับเพื่อทำให้เป็นเนื้อเดียวกัน (2) แล้วนำของผสมที่ได้บรรจุลงในคาร์ทริดจ์ (3) และชะสารที่สนใจวิเคราะห์ด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม (4)

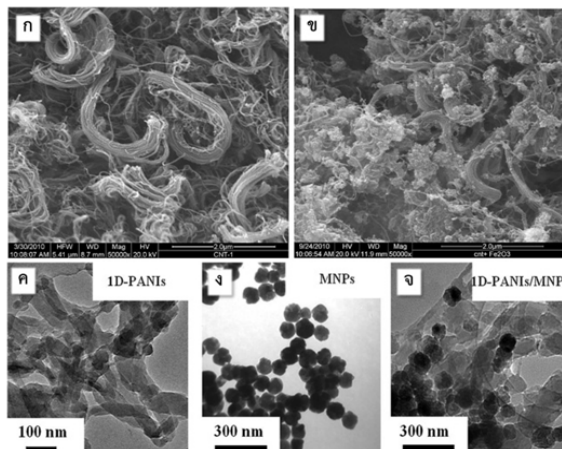
วิเคราะห์ ทำให้สามารถนำสารละลายที่ไหลออกจากคาร์ทริดจ์ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือที่เหมาะสมได้ทันที (ขั้นตอนของการสกัดและการทำความสะอาดตัวอย่างไว้ในขั้นตอนเดียว) จึงทำให้ช่วยลดขั้นตอนในการเตรียมตัวอย่างที่เป็นของแข็งลงได้

3.2 Dispersive Solid Phase Extraction (d-SPE)

เทคนิคการสกัดแบบ Dispersive Solid Phase Extraction ช่วยทำให้ตัวดูดซับมีโอกาสสัมผัสกับสารที่ต้องการวิเคราะห์มากขึ้น เพราะเป็นการสกัดที่ทำให้เกิดการกระจายตัวของตัวดูดซับในตัวอย่างของเหลว แทนการบรรจุตัวดูดซับลงในคาร์ทริดจ์

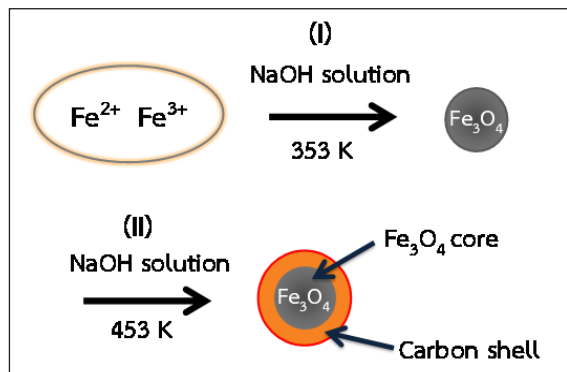
การสกัดแบบดังกล่าวสามารถทำได้โดยเติมตัวดูดซับลงในตัวอย่างของเหลวโดยตรง เช่น การใช้คาร์บอนนาโนฮอว์นแบบผนังชั้นเดียวที่สังเคราะห์ และปรับปรุงพื้นผิวให้มีหมู่ฟังก์ชันที่เหมาะสม เติมน้ำไปในตัวอย่างน้ำ เพื่อสกัดสารกลุ่มพอลิไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน [13] จากนั้นจึงใช้การกรองเพื่อแยกตัวดูดซับออกจากสารตัวอย่าง แล้วจึงชะสารที่สนใจออกจากตัวดูดซับ เพื่อพัฒนาให้สามารถสกัดสารได้ง่ายขึ้น จึงมีการใช้ตัวดูดซับที่มีสมบัติความเป็นแม่เหล็ก เพื่อช่วยแยกตัวดูดซับออกจากตัวอย่างที่เป็นของเหลว หรือตัวทำละลายที่ไขะได้ง่ายโดยการใส่แท่งแม่เหล็ก หรือสนามแม่เหล็กภายนอกแทนการกรองตัวดูดซับ โดยเรียกเทคนิคการสกัดที่พัฒนาขึ้นนี้ว่า Magnetic Solid Phase Extraction (MSPE)

การสังเคราะห์ตัวดูดซับที่มีสมบัติเป็นแม่เหล็กสามารถทำได้หลายวิธี ไม่ว่าจะเป็นการเติมท่อนาโนคาร์บอน [14], [15] หรือพอลิเมอร์ที่ต้องการใช้เป็นตัวดูดซับ เช่น พอลิอะนิลีน (Polyaniline) [16] ในระหว่างการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็ก ทำให้มีอนุภาคแม่เหล็กแทรกอยู่ระหว่างท่อนาโนคาร์บอน หรือพอลิเมอร์ หรืออาจทำได้โดยการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแม่เหล็กก่อน แล้วจึงผสมอนุภาคที่สังเคราะห์ได้กับท่อนาโนคาร์บอนหรือตัวดูดซับอื่นๆ ในตัวทำละลาย ทำให้ได้อนุภาคแม่เหล็กที่มีการกระจายตัวบนผิวของท่อนาโนคาร์บอน (รูปที่



รูปที่ 4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวดูดซับของแข็งที่เป็นท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่มี (ก) และมีอนุภาคแม่เหล็กผสมอยู่ (ข) และภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของพอลิอะนิลีน (ค) อนุภาคนาโนแม่เหล็ก (ง) และพอลิอะนิลีนที่มีอนุภาคนาโนแม่เหล็กกระจายตัวอยู่ (จ) ที่มา: ดัดแปลงจาก Pardasani และคณะ [14] (รูปที่ 4ก และ 4ข) และ Gao และคณะ [16] (รูปที่ 4ค 4ง และ 4จ)

4ข) หรือพอลิอะนิลีน (รูปที่ 4จ) และสามารถสังเกตเห็นความแตกต่างระหว่างท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่มี (รูปที่ 4ก) และมีอนุภาคแม่เหล็กกระจายตัวอยู่ (รูปที่ 4ข) [14] หรือ ระหว่างพอลิอะนิลีน (รูปที่ 4ค) อนุภาคนาโนแม่เหล็ก (รูปที่ 4ง) และพอลิอะนิลีนที่มีอนุภาคนาโนแม่เหล็กกระจายตัวอยู่ (รูปที่ 4จ) [16] ได้ชัดเจน หรือในอีกกรณีหนึ่งหลังจากสังเคราะห์อนุภาคนาโนแม่เหล็กแล้ว อาจใช้การเคลือบหรือสังเคราะห์ตัวดูดซับ บนพื้นผิวของอนุภาคแม่เหล็ก ทำให้ได้เป็นตัวดูดซับที่มีอนุภาคแม่เหล็กเป็นแกนกลาง (Core) และมีชั้นของตัวดูดซับสำหรับสกัดสารเคลือบอยู่ที่ผิวด้านนอก (Shell) เช่น การสังเคราะห์คาร์บอนบนผิวของอนุภาคนาโนแม่เหล็ก (รูปที่ 5) [17] สำหรับการสกัดสารพอลิไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในตัวอย่างน้ำ



รูปที่ 5 การสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนคาร์บอน
ที่มา: ดัดแปลงจาก [17]

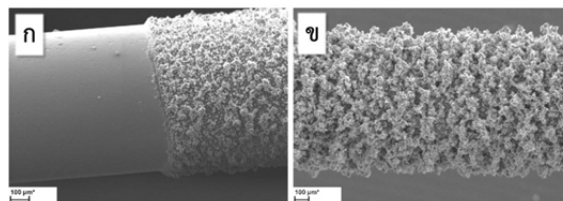
4. การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งปริมาณน้อย (Solid Phase Microextraction, SPME)

เทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งปริมาณน้อยสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือแบบไฟเบอร์ (Fiber SPME) ที่มีการเคลือบหรือสังเคราะห์ตัวดูดซับไว้ที่ผิวด้านนอกของแกนกลาง และแบบท่อกลวง (In-tube SPME) ที่อาศัยการเคลือบหรือสังเคราะห์ตัวดูดซับภายในท่อกลวง

เนื่องจากตัวดูดซับมีปริมาณค่อนข้างน้อย ดังนั้นการพัฒนาเทคนิคการสกัด จึงเน้นการพัฒนาตัวดูดซับให้มีพื้นที่ผิวมาก หรือการเพิ่มพื้นที่ผิวของแกนกลางเพื่อเพิ่มปริมาณการเกาะติดของตัวดูดซับ และจากสมบัติของวัสดุนาโนที่มีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง จึงทำให้ได้รับความนิยมในการนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวดูดซับ

4.1 Fiber SPME

การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งปริมาณน้อยแบบไฟเบอร์ สามารถทำได้สองแบบขึ้นกับสมบัติของสารที่ต้องการวิเคราะห์ คือในกรณีที่สามารถระเหยกลายเป็นไอได้ง่าย ส่วนใหญ่จะใช้เทคนิคเฮดสเปซ-SPME (HS-SPME) และในกรณีที่เป็นสารอื่นจะอาศัยการจุ่ม SPME ไฟเบอร์ลงในตัวอย่างโดยตรง (Direct Immersion-SPME, DI-SPME)

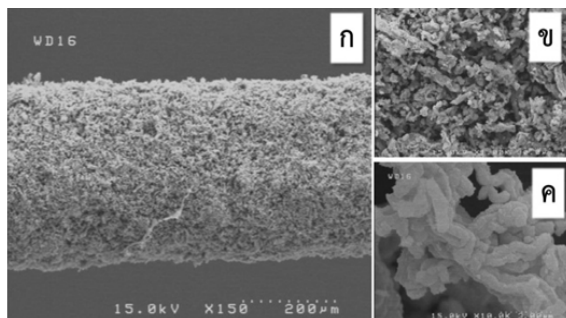


รูปที่ 6 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ SPME ไฟเบอร์บริเวณรอยต่อระหว่างโพลิไพโรลฟิล์มกับแกนลวดโลหะ (ก) และภาพขยายของโพลิไพโรลฟิล์มบนแกนโลหะ (ข) ที่มา: ดัดแปลงจาก Szultka และคณะ [18]

การพัฒนาเทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งปริมาณน้อยแบบไฟเบอร์ ทำได้ทั้งในส่วนของการพัฒนาแกนที่ใช้เคลือบตัวดูดซับ และตัวดูดซับ โดยปกติแล้วในช่วงแรกที่มีการผลิต จำหน่าย และทำวิจัย แกนกลางที่ใช้มักเป็นซิลิกาไฟเบอร์ เพราะสามารถเคลือบหรือทำให้เกิดการเกาะติดของตัวดูดซับได้ง่าย แต่ซิลิกาไฟเบอร์เปราะและแตกหักง่าย จึงมีนักวิจัยหลายกลุ่มเปลี่ยนมาใช้แกนโลหะ เช่น ลวดนิกเกิล-โครเมียม [18] ลวดสแตนเลส สตีล [19] หรือลวดเงิน [20] เพื่อเพิ่มความคงทนในการใช้งาน นอกจากนี้อาจมีการเพิ่มพื้นที่ผิวของแกนโลหะก่อนเคลือบหรือสังเคราะห์ตัวดูดซับซึ่งทำได้โดยการทำให้เกิดการเกาะติดของโลหะอื่นๆ หรือการกัดกร่อนผิวของแกนโลหะ เพื่อทำให้โลหะให้มีผิวขรุขระและมีพื้นที่ผิวมากขึ้น

สำหรับการพัฒนาในส่วนของตัวดูดซับ อาจทำได้โดยการสังเคราะห์ตัวดูดซับที่เป็นรูพรุน เช่น การสังเคราะห์ฟิล์มที่มีรูพรุนของโพลิไพโรลด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า เพื่อทำให้ไพโรลมอนอเมอร์เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน และเกิดการเกาะติดเป็นฟิล์มของโพลิไพโรลที่มีรูพรุนบนแกนโลหะ (รูปที่ 6ก และ 6ข) โดยผู้วิจัยได้ประยุกต์ใช้ SPME ไฟเบอร์ ที่พัฒนาขึ้นในการสกัดยาปฏิชีวนะจากตัวอย่างเลือดและพลาสมา [18]

นอกจากนี้ยังมีการสังเคราะห์ตัวดูดซับที่เป็นวัสดุคอมพอสิต เช่น วัสดุนาโนคอมพอสิตของโพลิไพโรล/



รูปที่ 7 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของพื้นผิวของ SPME ไฟเบอร์ ที่เคลือบด้วยตัวดูดซับที่เป็นวัสดุนาโนคอมโพสิตของพอลิไพร์โรล/เฮกซะโกนอล ออร์เดอร์ซิลิกา (Polypyrrole/Hexagonally Ordered Silica Composite) ที่กำลังขยาย 150 เท่า (ก) 1000 เท่า (ข) และ 10000 เท่า (ค)
ที่มา: ดัดแปลงจาก Gholivand [19]

เฮกซะโกนอล ออร์เดอร์ ซิลิกา (Polypyrrole/Hexagonally Ordered Silica Composite) บนแกนลวดสแตนเลสสตีล (รูปที่ 7) [19] จากภาพถ่ายพื้นผิวของ SPME ไฟเบอร์ที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดทั้งในรูปที่ 6 และ 7 พบว่าตัวดูดซับที่เป็นวัสดุนาโนและวัสดุนาโนคอมโพสิต มีพื้นผิวมาก ซึ่งพื้นที่ผิวที่มากของวัสดุเหล่านี้ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการสกัดให้ดีขึ้น

ข้อจำกัดของการใช้พอลิเมอร์เป็นตัวดูดซับ คือ เสถียรภาพของของดูดซับจะลดลง เมื่อมีการใช้งานที่อุณหภูมิสูง หรืออาจเกิดการบวมตัวของพอลิเมอร์ในตัวทำละลายอินทรีย์บางชนิด [21] จึงมีการพัฒนาตัวดูดซับของแข็งปริมาณน้อยจากวัสดุนาโนโลหะ เพื่อลดปัญหาดังกล่าว เช่น การสังเคราะห์แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO Nanorods) บนแกนลวดสแตนเลสสตีล ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal Method) สำหรับสกัดสารในกลุ่มอัลดีไฮด์ที่ปนเปื้อนในมะขามี่กิ่งสำเร็จรูป [22] หรือการสังเคราะห์อาร์เรย์ของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂ Nanotube Arrays) บนลวดไททาเนียม [21] ด้วยเทคนิคโพเทนชิโอเมตริก อะโนไดเซชัน

(Potentiometric Anodization) และประยุกต์ใช้ SPME ไฟเบอร์ดังกล่าวในการสกัดสารกลุ่มพอลิไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในตัวอย่างน้ำ ซึ่ง SPME ไฟเบอร์ที่ผู้วิจัยพัฒนาขึ้นสามารถใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพ มีเสถียรภาพทั้งต่ออุณหภูมิและตัวทำละลาย เนื่องจากเป็นตัวดูดซับที่พัฒนาขึ้นจากวัสดุนาโนที่เป็นโลหะ

4.2 In-tube SPME

การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งปริมาณน้อยแบบท่อกลวง เป็นการเคลือบหรือสังเคราะห์ตัวดูดซับภายในผิวด้านในของท่อ การสกัดทำได้โดยการจุ่มท่อกลวงลงไปในตัวอย่างไม่ให้ตัวอย่างไม่ไหลผ่านตัวดูดซับในท่อกลวงอย่างต่อเนื่อง

การพัฒนาเทคนิคการสกัดนี้ ส่วนใหญ่จะเน้นการสังเคราะห์ตัวดูดซับให้มีพื้นที่ผิวมาก เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการสกัด เช่น การสังเคราะห์แท่งนาโนพอลิอะนิลีน (Polyaniline Nanorods) และวัสดุคอมโพสิตของพอลิอะนิลีน พอลิไดเมทิลไซลอกเซน และพอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyaniline/ Polydimethyl Siloxane and Polyethylene Glycol Composite) ภายในท่อซิลิโค-สตีล (Silico-steel Tube) สำหรับสกัดบิสฟีนอลเอ (Bisphenol A) ในตัวอย่างน้ำที่บรรจุในขวดนมพลาสติกชนิดพอลิคาร์บอเนต [23] หรือการสังเคราะห์มอนอลิธพอลิเมอร์ (Monolith Polymer) ที่มีลักษณะโครงตาข่ายต่อเนื่องตลอดเป็นแท่งเดียวกันภายในท่อคาปิลลารีสำหรับการสกัดสารพทาเลต เอสเทอร์ในเครื่องสำอาง [24] และสารพอลิไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน ในผลิตภัณฑ์เนื้อรมควัน [25] เป็นต้น

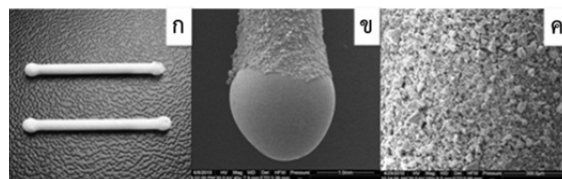
5. การสกัดด้วยแท่งแม่เหล็กดูดซับ (Stir-bar Sorptive Extraction, SBSE)

การสกัดด้วยแท่งแม่เหล็กดูดซับเป็นเทคนิคการสกัดที่มีการเคลือบตัวดูดซับไว้ที่ผิวด้านนอกของวัสดุรองรับที่มีแม่เหล็กเป็นองค์ประกอบ ซึ่งต่างจากการสกัดด้วย Magnetic Solid Phase Extraction ที่กล่าวถึงในหัวข้อที่ 3.2 คือการสกัดแบบดังกล่าวจำเป็นต้องอาศัย

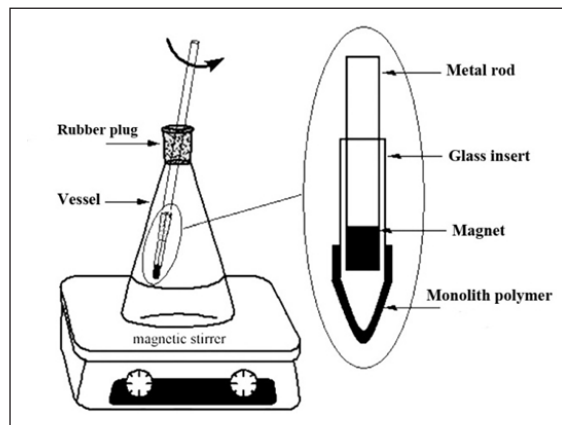
การคนด้วยแรงภายนอก เช่น การใช้ Ultrasonic Bath หรือการเขย่า เพื่อทำให้ตัวดูดซับสัมผัสกับตัวอย่างมากขึ้น แต่การสกัดด้วยแท่งแม่เหล็กดูดซับจะอาศัยสมบัติความเป็นแม่เหล็ก ทำให้เกิดการหมุน เมื่อวางภาชนะที่มีตัวอย่างและแท่งแม่เหล็กดูดซับบนเครื่องกวนไฟฟ้า (Magnetic Stirrer)

โดยส่วนใหญ่แท่งแม่เหล็กที่นำมาใช้ในการสกัด จะถูกบรรจุอยู่ในท่อแก้ว หรือท่อที่ทำจากวัสดุอื่นๆ และแม่เหล็กจะไม่สัมผัสกับตัวอย่าง ตัวดูดซับที่เคลือบอยู่ที่ผิวของท่อแก้วหรือวัสดุอื่นๆ จะทำหน้าที่สกัดสารที่สนใจ วิเคราะห์ออกจากตัวอย่าง เช่น ในงานวิจัยของ Li และคณะ [26] ได้ใช้ท่อแก้วคาปิลลารีที่ภายในมีแท่งแม่เหล็ก มาทำให้มีลักษณะกลม โป่ง บริเวณปลายทั้งสองด้าน คล้ายดัมเบล (รูปที่ 8ก) จากนั้นนำท่อแก้วดัมเบลเคลือบด้วยสารละลายโซลของพอลิไดเมทิลไซลอกเซน ก่อนการนำไปเคลือบต่ออีกชั้นหนึ่ง ด้วยอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (Zirconium Dioxide Nano-particles) เพื่อให้สารละลายโซลทำหน้าที่เป็นตัวประสานหรือกาว (Adhering Agent) อนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ จะเกาะติดบนผิวแก้วได้ดีขึ้น จะสังเกตเห็นว่าบริเวณปลายดัมเบลไม่มีอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมไดออกไซด์เคลือบอยู่ (รูปที่ 8ข) ในขณะที่บริเวณที่เป็นท่อตรงนั้น มีอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมไดออกไซด์เคลือบอยู่ อย่างสม่ำเสมอ (รูปที่ 8ค) โดยปลายดัมเบลของแท่งสกัด จะเป็นตัวช่วยป้องกันไม่ให้ตัวดูดซับสัมผัสกับภาชนะที่ใช้ในการสกัด จึงช่วยลดการสูญเสียตัวดูดซับในระหว่างการสกัดได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อต้องการคนด้วยความเร็วสูง จากรูปแบบดัมเบลนี้ ทำให้แท่งแม่เหล็กดูดซับมีความเสถียรในการใช้งานมากขึ้น [26],[27]

นอกจากนี้ยังสามารถพัฒนาแท่งแม่เหล็กดูดซับให้อยู่ในรูปแบบอื่นๆ ที่สะดวกต่อการใช้งานมากขึ้น เช่นการพัฒนาให้แท่งแม่เหล็กดูดซับให้มีลักษณะเหมือนแท่งแก้วคน [28] โดยเคลือบปลายท่อแก้วทรงกรวยด้วยมอนอลิธพอลิเมอร์ วิธีการสกัดด้วยแท่งแม่เหล็กนี้ ทำได้ค่อนข้างง่าย โดยการวางแท่งแม่เหล็กดูดซับในตัวอย่างที่ต้องการสกัด จากนั้นนำภาชนะใส่



รูปที่ 8 ภาพถ่ายแท่งแม่เหล็กดูดซับดัมเบล (ก) และภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของบริเวณส่วนปลายดัมเบล (ข) และอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอยู่บนผิวบริเวณท่อตรงของแท่งดูดซับดัมเบล (ค) ที่มา: ดัดแปลงจาก Li และคณะ [26]



รูปที่ 9 อุปกรณ์การสกัดด้วยแท่งแม่เหล็กดูดซับ (Stir-bar Sorptive Extraction) ที่มีมอนอลิธพอลิเมอร์บริเวณปลายท่อแก้ว ที่มา: ดัดแปลงจาก Luo และคณะ [28]

ตัวอย่างที่มีแท่งแม่เหล็กดูดซับวางบนเครื่องคนไฟฟ้า แท่งแม่เหล็กดูดซับจะหมุนเป็นวงตามความแรงในการคน (รูปที่ 9) เพื่อสกัดสารที่สนใจวิเคราะห์ แล้วทำการชะสารออกจากตัวทำละลายที่เหมาะสม

6. สรุป

การที่วัสดุนาโนมีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง จึงทำให้ได้รับความสนใจ และนิยมนำมาประยุกต์ใช้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งแบบต่างๆ

เช่น เทคนิคการสกัดที่รวบรวมไว้แล้วในบทความฉบับนี้ การนำวัสดุนาโนมาประยุกต์ใช้ในการพัฒนาเทคนิคการสกัด เกิดจากวัตถุประสงค์หลักสองประการ คือการใช้หรือสังเคราะห์วัสดุนาโนเพื่อเป็นตัวดูดซับ และการใช้หรือสังเคราะห์วัสดุนาโนเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวของวัสดุรองรับก่อนเคลือบด้วยตัวดูดซับที่เหมาะสม

วัสดุนาโนที่นำมาประยุกต์ใช้ในการพัฒนาเทคนิคการเตรียมตัวอย่าง มีทั้งที่เป็นวัสดุนาโนคาร์บอน วัสดุนาโนของโลหะ วัสดุนาโนพอลิเมอร์ และวัสดุนาโนคอมพอสิตเป็นต้น ซึ่งวัสดุนาโนแต่ละชนิดมีสมบัติและความสามารถในการดูดซับสารที่แตกต่าง ดังนั้นการนำวัสดุนาโนไปประยุกต์ใช้ในการพัฒนาเทคนิคการเตรียมตัวอย่างจึงควรพิจารณาเลือกใช้ให้เหมาะกับเทคนิคการสกัด และสารที่ต้องการวิเคราะห์ เพื่อให้เทคนิคการเตรียมตัวอย่างที่พัฒนาขึ้นมีประสิทธิภาพในการสกัดที่ดีที่สุด

เอกสารอ้างอิง

- [1] K.J. Klabunde and R.M. Richards, *Nanoscale Materials in Chemistry, Second Edition ed*, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [2] R. Lucena, B. M. Simonet, S. Cárdenas, and M. Valcárcel, "Potential of nanoparticles in sample preparation," *Journal of Chromatography A*, vol. 1218, pp. 620-637, 2011.
- [3] K. Scida, P. W. Stege, G. Haby, G. A. Messina, and C. D. García, "Recent applications of carbon-based nanomaterials in analytical chemistry: Critical review," *Analytica Chimica Acta*, vol. 691, pp. 6-17, 2011.
- [4] L. Göran, R. Hubert, R. Gert, S. K. Birgit, G. Neil, P. Jean-Philippe, and S. Hermann, "JRC Reference Report, Considerations on a definition of nanomaterial for regulatory purposes," Joint Research Centre: Institute for Health and Consumer Protection, Institute for Reference Materials and Measurements and Institute for Environment and Sustainability 2007.
- [5] Q. Liu, J. Shi, L. Zeng, T. Wang, Y. Cai, and G. Jiang, "Evaluation of graphene as an advantageous adsorbent for solid-phase extraction with chlorophenols as model analytes," *Journal of Chromatography A*, vol. 1218, pp. 197-204, 2011.
- [6] B. B. Kefi, L. L. El Atrache, H. Kochkar, and A. Ghorbel, "TiO₂ nanotubes as solid-phase extraction adsorbent for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 23, pp. 860-867, 2011.
- [7] H. Wu, X. Wang, B. Liu, J. Lu, B. Du, L. Zhang, J. Ji, Q. Yue, and B. Han, "Flow injection solid-phase extraction using multi-walled carbon nanotubes packed micro-column for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by gas chromatography-mass spectrometry," *Journal of Chromatography A*, vol. 1217, pp. 2911-2917, 2010.
- [8] Z. Zhang, H. Zhang, Y. Hu, and S. Yao, "Synthesis and application of multi-walled carbon nanotubes-molecularly imprinted sol-gel composite material for on-line solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography determination of trace Sudan IV," *Analytica Chimica Acta*, vol. 661, pp. 173-180, 2010.
- [9] P. Kueseng, C. Thammakhet, P. Thavarungkul, and P. Kanatharana, "Multiwalled carbon nanotubes/cryogel composite, a new sorbent for determination of trace polycyclic aromatic hydrocarbons," *Microchemical Journal*, vol. 96, pp. 317-323, 2010.



- [10] F. M. Plieva, E. D. Seta, I. Y. Galaev, and B. Mattiasson, "Macroporous elastic poly-acrylamide monolith columns: processing under compression and scale-up," *Separation and Purification Technology*, vol. 65 pp. 110-116, 2009.
- [11] F. M. Plieva, M. Karlsson, M. R. Aguilar, D. Gomez, S. Mikhlovsky, I. Y. Galaev, and B. Mattiasson, "Pore structure of macroporous monolithic cryogels prepared from poly(vinyl alcohol)," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 100, pp. 1057-1066, 2006.
- [12] Q. Liu, J. Shi, J. Sun, T. Wang, L. Zeng, N. Zhu, and G. Jiang, "Graphene-assisted matrix solid-phase dispersion for extraction of polybrominated diphenyl ethers and their methoxylated and hydroxylated analogs from environmental samples," *Analytica Chimica Acta*, vol. 708, pp. 61-68, 2011.
- [13] J. M. Jiménez-Soto, S. Cárdenas, and M. Valcárcel, "Evaluation of single-walled carbon nanohorns as sorbent in dispersive micro solid-phase extraction," *Analytica Chimica Acta*, vol. 714, pp. 76-81, 2012.
- [14] D. Pardasani, P. K. Kanaujia, A. K. Purohit, A. R. Shrivastava, and D. K. Dubey, "Magnetic multi-walled carbon nanotubes assisted dispersive solid phase extraction of nerve agents and their markers from muddy water," *Talanta*, vol. 86, pp. 248-255, 2011.
- [15] H.-F. Zhang and Y.-P. Shi, "Preparation of Fe₃O₄ nanoparticle enclosure hydroxylated multi-walled carbon nanotubes for the determination of aconitines in human serum samples," *Analytica Chimica Acta*, vol. 724, pp. 54-60, 2012.
- [16] Q. Gao, H.-B. Zheng, D. Luo, J. Ding, and Y.-Q. Feng, "Facile synthesis of magnetic one-dimensional polyaniline and its application in magnetic solid phase extraction for fluoroquinolones in honey samples," *Analytica Chimica Acta*, vol. 720, pp. 57-62, 2012.
- [17] S. Zhang, H. Niu, Z. Hu, Y. Cai, and Y. Shi, "Preparation of carbon coated Fe₃O₄ nanoparticles and their application for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples," *Journal of Chromatography A*, vol. 1217, pp. 4757-4764, 2010.
- [18] M. Szultka, R. Kegler, P. Fuchs, P. Olszowy, W. Miekisch, J. K. Schubert, B. Buszewski, and R. G. Mundkowski, "Polypyrrole solid phase microextraction: A new approach to rapid sample preparation for the monitoring of antibiotic drugs," *Analytica Chimica Acta*, vol. 667, pp. 77-82, 2010.
- [19] M. B. Gholivand, M. M. Abolghasemi, and P. Fattahpour, "Polypyrrole/hexagonally ordered silica nanocomposite as a novel fiber coating for solid-phase microextraction," *Analytica Chimica Acta*, vol. 704, pp. 174-179, 2011.
- [20] S. Sungkaew, C. Thammakhet, P. Thavarungkul, and P. Kanatharana, "A new polyethylene glycol fiber prepared by coating porous zinc electrodeposited onto silver for solid-phase microextraction of styrene," *Analytica Chimica Acta*, vol. 664, pp. 49-55, 2010.
- [21] H. Liu, D. Wang, L. Ji, J. Li, S. Liu, X. Liu, and S. Jiang, "A novel TiO₂ nanotube array/Ti wire incorporated solid-phase microextraction fiber with high strength, efficiency and selectivity," *Journal of Chromatography A*, vol. 1217, pp. 1898-1903, 2010.
- [22] J. Ji, H. Liu, J. Chen, J. Zeng, J. Huang, L. Gao,



- Y. Wang, and X. Chen, "ZnO nanorod coating for solid phase microextraction and its applications for the analysis of aldehydes in instant noodle samples," *Journal of Chromatography A*, vol. 1246, pp. 22-27, 2012.
- [23] S. Poorahong, C. Thammakhet, P. Thavarungkul, and P. Kanatharana, "Online in-tube microextractor coupled with UV-VIS spectrophotometer for bisphenol A detection," *Journal of Environmental Science and Health, Part A (accepted article)*.
- [24] R. Su, X. Zhao, Z. Li, Q. Jia, P. Liu, and J. Jia, "Poly(methacrylic acid-co-ethylene glycol dimethacrylate) monolith microextraction coupled with high performance liquid chromatography for the determination of phthalate esters in cosmetics," *Analytica Chimica Acta*, vol. 676, pp. 103-108, 2010.
- [25] W. Liu, J. Qi, L. Yan, Q. Jia, and C. Yu, "Application of poly(butyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate) monolith microextraction coupled with high performance liquid chromatography to the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products," *Journal of Chromatography B*, vol. 879, pp. 3012-3016, 2011.
- [26] P. Li, B. Hu, and X. Li, "Zirconia coated stir bar sorptive extraction combined with large volume sample stacking capillary electrophoresis-indirect ultraviolet detection for the determination of chemical warfare agent degradation products in water samples," *Journal of Chromatography A*, vol. 1247, pp. 49-56, 2012.
- [27] C. Yu, Z. Yao, and B. Hu, "Preparation of polydimethylsiloxane/ β -cyclodextrin/ divinyl benzene coated "dumbbell-shaped" stir bar and its application to the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic sulfur heterocycles compounds in lake water and soil by high performance liquid chromatography," *Analytica Chimica Acta*, vol. 641, pp. 75-82, 2009.
- [28] Y.-B. Luo, Q. Ma, and Y.-Q. Feng, "Stir rod sorptive extraction with monolithic polymer as coating and its application to the analysis of fluoroquinolones in honey sample," *Journal of Chromatography A*, vol. 1217, pp. 3583-3589, 2010.