

NANOMATERIAŁY OPRACOWANE NA POTRZEBY DYSERSYJNEJ EKSTRAKCJI DO FAZY STAŁEJ, CZĘŚĆ 2 – MATERIAŁY WSPÓŁCZESNE

RECENT NANOMATERIALS DEVELOPED FOR DISPERSIVE SOLID PHASE EXTRACTION PART 2 – MODERN MATERIALS

Piotr Ścigalski*, Przemysław Kosobucki

*Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Politechnika Bydgoska im. J. J. Śniadeckich
Ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz
e-mail: piotr.scigalski@pbs.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie


1. Sorbenty na bazie materiałów magnetycznych
2. Sorbenty oparte na polimerach z nadrukiem molekularnym
3. Sorbenty na bazie wodorotlenków dwuwarstwowych
4. Sorbenty na bazie związków metaloorganicznych
5. Polimery porowate
6. Inne godne odnotowania sorbenty

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane


Dr hab. Przemysław Kosobucki, prof. PBS, absolwent Wydziału Chemii UMK (mgr – 1998 r., dr – 2003 r., dr hab. – 2014 r.). Od 2017 r. zatrudniony na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Bydgoskiej im. J.J. Śniadeckich w Bydgoszczy. Zainteresowania naukowe związane są z szeroko pojętą ekoanalitiką (metodami przygotowania próbek oraz oznaczaniem ksenobiotyków organicznych oraz nieorganicznych w różnych matrycach środowiskowych).



 <https://orcid.org/0000-0003-0180-1275>

Mgr inż. Piotr Ścigalski, doktorant Szkoły Doktorskiej na Politechnice Bydgoskiej im. J.J. Śniadeckich. Studia ukończył na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy (obecnie Politechnika Bydgoska) na kierunku Technologia Chemiczna w specjalności Technologii Ochrony Środowiska. Zainteresowania naukowe obejmują szeroko pojmowaną chemię ochrony środowiska, ze szczególnym uwzględnieniem chemii analitycznej, a także chemię polimerów.



 <https://orcid.org/0000-0002-4618-3944>

ABSTRACT

The second part of the review shifts attention to novel modern materials applied to dSPE as sorbents, that are often designed specifically for the extraction of a particular analyte. This part will focus on advances in materials such as molecularly imprinted polymers (MIP), metallic organic frameworks (MOF), layered double hydroxides (LDH) or magnetic nanoparticles (MNP).

As in the first part, studies chosen for this review will be listed in tables alongside their relevant validation parameters at the end of each chapter. Studies found to be particularly interesting due to high effectiveness, unusual operating procedure or scope, among other reasons, will be described in greater detail.

Keywords: analytical chemistry, dispersive solid phase extraction, novel sorbents, nanomaterials

Słowa kluczowe: chemia analityczna, dyspersyjna ekstrakcja do fazy stałej, nowe sorbenty, nanomateriały

WYKAZ STOSOWANYCH SYMBOLI I OZNACZEŃ

AES	– atomowa spektrometria emisyjna (ang. <i>Atomic Emission Spectrometry</i>)
CD	– kwantowa kropka węglowa (ang. <i>Carbon Dot</i>)
CZE	– strefowa elektroforeza kapilarna (ang. <i>Capillary Zone Electrophoresis</i>)
DAD	– matryca diodowa (ang. <i>Diode Array Detector</i>)
DVB	– diwinylobenzen
dSPE	– dyspersyjna ekstrakcja do fazy stałej (ang. <i>Dispersive Solid-Phase Extraction</i>)
EDC	– związki endokrynnie czynne (ang. <i>Endocrine Disrupting Compounds</i>)
EF	– współczynnik wzbogacenia (ang. <i>Enrichment Factor</i>)
EGDMA	– dimetakrylan glikolu etylenowego (ang. <i>Ethylene Glycol Dimethacrylate</i>)
FAAS	– płomieniowa atomowa spektrometria absorpcyjna (ang. <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)
FASI-CE-C ⁴ D	– elektroforeza kapilarna z wtryskiem wspomaganym polem ze sprzężoną pojemnościowo bezkontaktową detekcją przewodnictwa (ang. <i>Field-Amplified Sample Injection Capillary Electrophoresis with Capacitively Coupled Contactless Conductivity Detection</i>)
FID	– detektor płomieniowo-jonizacyjny (ang. <i>Flame Ionization Detector</i>)
FLD	– detektor fluorescencyjny (ang. <i>Fluorescence Detector</i>)
GC	– chromatografia gazowa (ang. <i>Gas Chromatography</i>)
GO	– tlenek grafenu (ang. <i>Graphene Oxide</i>)
HGAFS	– atomowa spektrometria fluorescencyjna z generacją wodorków (ang. <i>Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry</i>)
HG-MP	– generacja wodorków za pomocą plazmy mikrofalowej (ang. <i>Hydride-Generation Microwave Plasma</i>)
HILIC	– chromatografia cieczowa z oddziaływaniem hydrofilowym (ang. <i>Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography</i>)
HLDH	– hierarchiczny wodorotlenek dwuwarstwowy (ang. <i>Hierarchical Layered Double Hydroxide</i>)
HMIM	– hydrofilowe mikrosfery z nadrukiem molekularnym (ang. <i>Hydrophilic Molecularly Imprinted Microspheres</i>)
HPLC	– wysokociśnieniowa chromatografia cieczowa (ang. <i>High Pressure Liquid Chromatography</i>)
LC	– chromatografia cieczowa (ang. <i>Liquid Chromatography</i>)
LDH	– wodorotlenek dwuwarstwowy (ang. <i>Layered Double Hydroxide</i>)
LLE	– ekstrakcja typu ciecz-ciecz (ang. <i>Liquid-Liquid Extraction</i>)
MECD	– detekcja przez wychwytywanie mikroelektronów (ang. <i>Micro Electron Capture Detection</i>)
MIP	– polimer z nadrukiem molekularnym (ang. <i>Molecularly Imprinted Polymer</i>)
MNP	– nanocząstki magnetyczne (ang. <i>Magnetic Nanoparticles</i>)

MOF	– związki metaloorganiczne (ang. <i>Metallic Organic Framework</i>)
MS	– spektrometria mas (ang. <i>Mass Spectrometry</i>)
MSPE	– magnetyczna ekstrakcja do fazy stałej (ang. <i>Magnetic Solid Phase Extraction</i>)
NVP	– N-winylopirolidon
SPE	– ekstrakcja do fazy stałej (ang. <i>Solid-Phase Extraction</i>)
PEI	– polietylenoimina
PS	– polistyren
PSA	– pierwszo-, drugorzędowa amina (ang. <i>Primary-Secondary Amine</i>)
QuEChERS	– szybka, łatwa, tania, wydajna, wytrzymała, bezpieczna (ang. <i>Quick, Easy, Cheap, Efficient, Rugged, Safe</i>)
SQT	– szczelinowa rurka kwarcowa (ang. <i>Slotted Quartz Tube</i>)
TLC	– chromatografia cienkowarstwowa (ang. <i>Thin Layer Chromatography</i>)
UPLC	– ultra wysokociśnieniowa chromatografia cieczowa (ang. <i>Ultrahigh Pressure Liquid Chromatography</i>)
UV, UVD	– detektor nadfioletu (ang. <i>Ultraviolet Detector</i>)
Vis	– zakres światła widzialnego (ang. <i>Visual</i>)
WWA	– wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
ZIF	– związki imidazolanowe (ang. <i>Zeolite Imidazolate Framework</i>)

1. SORBENTY NA BAZIE MATERIAŁÓW MAGNETYCZNYCH

W ostatnich latach widać rosnące zainteresowanie wykorzystaniem nanocząstek magnetycznych (MNP) w procedurach dSPE w charakterze sorbentów. Materiały te wykazują wysoki stosunek powierzchni do objętości, a ich superparamagnetyczne właściwości ułatwiają separację po zakończeniu ekstrakcji przez zewnętrzne pole magnetyczne. Dzięki swoim własnościom fizykochemicznym magnezyt (tlenek żelaza Fe_3O_4) jest najczęściej stosowanym w dSPE materiałem magnetycznym. W celu zapobiegania utlenianiu oraz aglomeracji cząstek stosuje się powłoki, zarówno organiczne jak i nieorganiczne, co z kolei otwiera możliwość dalszej modyfikacji i funkcjonalizacji materiału [1-3].

Większość najnowszych badań z użyciem sorbentów opartych na MNP charakteryzuje się wartościami odzysku analitu bliskimi 100% (Tabela 1). Odstępstwo od tej reguły jest widoczne w serii publikacji autorstwa Hernandez-Borges i in., prezentującej wyniki ekstrakcji magnezytem powlekanym polidopaminą estrów kwasu ftalowego w próbkach piasku i wody oraz mykotoksyn w próbkach produktów mlecznych [3-5]. Pomimo stosunkowo niskiej precyzji, zastosowane metody analityczne charakteryzowała wysoka selektywność, a otrzymane wyniki były porównywalne bądź lepsze od wartości uzyskanych w przytoczonej literaturze.

Tabela 1. Sorbenty na bazie materiałów magnetycznych
Table 1. Magnetic nanoparticle-based sorbents

Materiał	Analit	Próbka	Odzysk [%]	Czułość ^a [ng L ⁻¹]	Detektor	Lit.
GO- Fe_3O_4	chlorowodorek tamsulozyny	ustrojowa	98.0 – 101.4	170	HPLC-UV	[1]
Fe_3O_4 @pDA	mykotoksyny	żywność	77 – 120	290 – 4800, 0.41 – 5.82 ^b	HPLC-MS/MS	[3]
Fe_3O_4 @pDA	ftalany	środowiskowa	71 – 120	9 – 20 ^c 1.38 – 3.19 ^c	GC-MS/MS	[4]
Fe_3O_4 @pDA	ftalany	środowiskowa	90 – 120	0.020 – 4.0 ^{b,c}	GC-MS/MS	[5]
M-PMA	As	środowiskowa	99 – 102	2.98 – 9.95	HG-MP-AES	[6]
Zein@ Fe_3O_4	trihalometany	środowiskowa	96.68 – 101.2	100 – 360	GC-MECD	[7]
Fe_3O_4 @PVA	antybiotyki	żywność	82.9 – 100.7	0.913 – 1.23 ^b	HILIC-MS/MS	[8]
SAC-MNP	Pb	żywność	102.6 – 106.6	10,000	SQT-FAAS	[9]
SAC-MNP	EDC	środowiskowa	95.3 – 107.8	0.28 – 10,000	GC-MS	[10]

^a wartości granicy detekcji; ^b $\mu\text{g kg}^{-1}$; ^c wartości granicy oznaczalności

Bardzo dobre wartości odzysków odnotowano przy zastosowaniu sorbentów magnetycznych uzyskano w trakcie badań nad oznaczaniem stężenia arsenu

w wodzie, gdzie jako sorbentu użyto cząstki magnetytu powleczone poli(kwasem metakrylowym) [6]. Materiał okazał się być niezwykle stabilny, nie wykazując wyraźnego spadku zdolności sorpcyjnych nawet po 25 cyklach sorpcji i desorpcji. Czułość pomiaru opartego na detektorze AES sprzężonym z mikrofalowym generatorem plazmy, nieznacznie ustępuje jedynie najefektywniejszym z cytowanych procedur analitycznych, takich jak np. MSPE-HGAFS. Dla kontrastu, metoda proponowana przez Farhadiego i in. do pomiaru zawartości trihalogenometanów [7] dała mało satysfakcjonujące wyniki. Nanocząstki magnetytu pokryte zostały zeiną, dając sorbent pozwalający otrzymać wysokie wartości odzysku, jednak czułość pomiaru była zauważalnie niższa od wyników przedstawionych w cytowanej literaturze referencyjnej.

2. SORBENTY OPARTE NA POLIMERACH Z NADRUKIEM MOLEKULARNYM

Polimery z nadrukiem molekularnym (MIP) uznawane są za jedne z najbardziej selektywnych faz stosowanych w SPE i cieszą się znaczącą popularnością w oznaczaniu substancji w śladowych ilościach. Ich przygotowanie obejmuje reakcję kopolimeryzacji monomeru funkcjonalnego zdolnego do interakcji z analitem z monomerem sieciującym w obecności szablonu, którym może być zarówno sam analit bądź jego bliska pochodna. Po zakończeniu reakcji cząsteczki szablonu zostają usunięte z powierzchni pozostawiając po sobie pustą przestrzeń odpowiadającą analitowi kształtem, rozmiarem i funkcjonalnością chemiczną. Gwarantuje to bardzo wysoką specyficzność i selektywność MIP i przyczyniło się do określenia ich mianem syntetycznych przeciwciał [11-14].

Materiały MIP użyte jako sorbenty w procedurach dSPE spełniają oczekiwania wysokiej selektywności zarówno w przypadku jonów metali [2,15,16], jak też wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) [13] czy antybiotyków [17] (Tabela 2). Jest tak też w przypadku ekstrakcji prowadzonej kopolimerem kwasu metakrylowego z dimetakrylanem glikolu etylenowego (EGDMA) [18]. Ten ciekawy sorbent został zaprojektowany do ekstrakcji dwóch różnych fluorochinolonów: norfloksacyny i enrofloksacyny, i jego synteza prowadzona była w obecności szablonów obydwu związków. Wadą sorbentu z podwójnym nadrukiem okazała się jego stosunkowo niska pojemność sorpcyjna, jednak należy zauważyć, że oznaczenie przy użyciu dSPE połączonej z rozdziałem HPLC sprzężonym z detekcją przy pomocy matrycy diodowej (DAD) dało wyniki lepsze niż w przytoczonych odnośnikach literaturowych.

Spośród przedstawionych materiałów MIP jeden tylko nie charakteryzował się spodziewaną selektywnością [14]. Monomerem funkcjonalnym w hydrofilowych mikrosferach z nadrukiem molekularnym (HMIM) był metakrylan hydroksypropy-

lu, natomiast EGDMA monomerem sieciującym, polimeryzacja prowadzona była w obecności azoksyntrobiny. Selektywność sorbentu sprawdzono prowadząc ekstrakcję mieszaniny trzech środków grzybobójczych, w tym azoksyntrobiny, która zaadsorbowana została jedynie w nieznacznie większej ilości od pozostałych. Co więcej, przeprowadzono ten sam proces używając polimeru bez nadruku uzyskując porównywalne wyniki. Należy jednak zauważyć, że w procedurze sprzężonej z pomiarem HPLC-UV sorbent HMIM umożliwił oznaczenie analitu w próbkach warzyw z wysoką czułością w szerokim zakresie stężeń.

Tabela 2. Sorbenty na bazie polimerów z nadrukiem molekularnym
Table 2. Molecularly imprinted polymers-based sorbents

Materiał	Analit	Próbka	Odzysk [%]	Czułość ^a [ng L ⁻¹]	Detektor	Lit.
Fe ₃ O ₄ @Cr(VI)IIPs	Cr	środowiskowa	96.1 – 99.2	290	FAAS	[2]
Pb-IIP	Pb	żywność	96.0 – 104.0	700	FAAS	[15]
Ag-IIP	Ag	środowiskowa	96.2 – 105.7	90	FAAS	[16]
MMIP	WWA	środowiskowa	4.5 – 97	1 – 100	GC-MS/MS	[13]
GO-MIP	cefadroksyl	środowiskowa	72.5 – 104.8	10,000	UPLC-DAD	[17]
dt-MIP	fluorochinolony	środowiskowa	80.9 – 101.0	220, 360	HPLC-DAD	[18]
HMIM	azoksyntrobina	żywność	85.93 – 88.89	0.324 ^b	HPLC-UV	[14]
PD-MMIP	polidatyna, resveratrol	środki farmakologiczne	91.8 – 102.2	2500, 3500	HPLC-DAD	[19]

^a wartości granicy detekcji; ^b µg kg⁻¹

3. SORBENTY NA BAZIE WODOROTLENKÓW DWUWARSTWOWYCH

Wodorotlenki dwuwarstwowe (LDH) są typem syntetycznych anionowych materiałów ilastych, składających się z warstw dwu- i trójwartościowych kationów oraz uwodnionych anionów w przestrzeniach międzywarstwowych. Unikalną cechą sorbentów opartych na tych materiałach jest ich wysoka rozpuszczalność w kwasach, umożliwiającą wyeliminowanie z procedury ekstrakcyjnej etapu desorpcji analitu. Zastępuje ją rozpuszczenie sorbentu, co minimalizuje straty analitu i gwarantuje jego całkowity odzysk, przy mniejszym zużyciu rozpuszczalników do jego izolacji [20,21].

W ostatnich latach opublikowano wyniki kilku badań skupiających się na zastosowaniu sorbentów LDH w procedurach dSPE przygotowujących próbki do oznaczeń zawartości jonów metali ciężkich, takich jak kadm, kobalt czy ołów. Zgodnie z oczekiwaniami, odzyski analitów we wszystkich przypadkach były

bardzo wysokie (Tabela 3), a użyte sorbenty dodatkowo charakteryzowały się też wysoką selektywnością nawet, gdy testowane w obecności aż 20 potencjalnie zakłócających jonów nieorganicznych [22].

Pomimo charakteryzowania proponowanych metod wykorzystujących sorbenty LDH jako bardzo czułe w stosunku do cytowanej literatury, przedstawione wyniki są zauważalnie gorsze od tych wspomnianych w niniejszym przeglądzie, szczególnie wykorzystujących sorbenty węglowe i krzemionkowe.

Tabela 3. Sorbenty na bazie wodorotlenków dwuwarstwowych
Table 3. Layered double hydroxide-based sorbents

Materiał	Analit	Próbka	Odzysk [%]	Czułość ^a [ng L ⁻¹]	Detektor	Lit.
LDH-APDC	Cr	biologiczna	96 – 101	2400	FAAS	[20]
LDH-ALA	Cr	środowiskowa	97.67 – 110.08	7100	FAAS	[21]
BCS-LDH	Fe	żywność, środowiskowa	99.04 – 102.3	400	UV/Vis	[22]
Mg-Al-AHDNA-LDH	Cd, Co, Cr, Ni, Pb	biologiczna	95 – 102	600 – 2400	FAAS	[23]
DAMP-CuNCs	chromiany	środowiskowa	101.6 – 106.9	36,000	FLD	[24]

^a wartości granicy detekcji

4. SORBENTY NA BAZIE ZWIĄZKÓW METALOORGANICZNYCH

Porowate siatki koordynacyjne, znane jako materiały MOF są krystalicznymi organiczno-nieorganicznymi materiałami hybrydowymi zbudowanymi z kationów metali kompleksowanych przez organiczne ligandy. Ich najważniejsze właściwości, takie jak wysoka powierzchnia właściwa, rozmiar porów regulowany przez dobór odpowiedniego ligandu oraz łatwość modyfikacji ich powierzchni szybko przyciągnęły zainteresowanie. Materiały MOF znalazły już szerokie zastosowanie w katalizie, farmaceutyce czy energetyce, jak również w technikach separacyjnych [25-27].

Obecnie jednymi z najpowszechniej badanych materiałów MOF są bazujące na ligandach imidazolanowych ZIF. Cynkowo-histaminowy ZIF-8 wykazał znakomitą efektywność w ekstrakcji pestycydów [25], z wartościami EF w przedziale 801-914 i zdolnością do utrzymania tak wysokiej wydajności do 8 cykli adsorpcji-desorpcji. Pomiar przeprowadzono przy użyciu chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem płomieniowym FID, dzięki czemu czułość całej metody była lepsza niż w przytoczonych odnośnikach literaturowych, należy jednak zauważyć wąski zakres aplikowalnych stężeń. ZIF-67, materiał na bazie kobaltu, zastosowany został jako prekursor w bardzo ciekawej procedurze dSPE, w której sorbent, nikielowo-kobaltowy hierarchiczny wodorotlenek dwuwarstwowy (HLDH) powstaje in situ [28]. Dla porównania efektywności izolacji bisfenolu A przeprowadzono próbę

ekstrakcji z wykorzystaniem standardowego LDH Ni-Co, której wyniki wskazały na przewagę proponowanej metody. Zachowując podstawową cechę wodorotlenków dwuwarstwowych, HLDH rozpuszczony został w roztworze kwasu trifluorooctowego uwalniając zgromadzony analit przed oznaczeniem HPLC-UVD o wysokiej czułości.

MOF składający się z miedzi i ligandów benzeno-1,3,5-trikarboksylowych również został użyty jako prekursor, w tym przypadku jednak przygotowanie sorbentu było procesem złożonym. Końcowy produkt, scharakteryzowany jako miedź obudowana ośmiościennejmi klatkami węglowymi, miał łączyć właściwości materiałów metaloorganicznych i węgla grafityzowanego [26]. Zastosowany w procedurze dSPE do izolacji fluorochinolonów wykazał dobrą pojemność sorpcyjną, lecz jego wytrzymałość okazała się niezadowalająca: już po 4 cyklach ekstrakcyjnych nastąpił zauważalny spadek wydajności. Niemniej jednak szerokie testy selektywności wykazały wysoką tolerancję na obecność glukozy, fruktozy i witamin, jak również jonów Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Cl^- i NO_3^- , a czułość całej procedury analitycznej dSPE-HPLC-UV znacząco przewyższała dane porównawcze cytowane z literatury.

Tabela 4. Sorbenty na bazie związków metaloorganicznych

Table 4. Metallic organic framework-based sorbents

Materiał	Analit	Próbka	Odzysk [%]	Czułość ^a [$\mu\text{g L}^{-1}$]	Detektor	Lit.
MOF cynkowy	pestycydy	środowiskowa	91.9 – 99.5	0.03 – 0.21	GC-FID	[25]
Cu@graphitic carbon cages	fluorochinolony	żywność, środowiskowa	81.3 – 104.3	0.018 – 0.042 0.61 – 1.76 ^b	HPLC-UVD	[26]
ZIF-8	metamfetamina	ustrojowa	99.83	10	HPLC-UVD	[27]
HLDH	bisfenol A	środowiskowa	92 – 97	0.12	HPLC-UVD	[28]
NH ₂ -MIL-101	bisfenole	środowiskowa	90.8 – 117.8	0.016 – 0.131	HPLC-FLD	[29]
UiO-66	insektycydy	środowiskowa	73.7 – 119.0	0.02 – 0.4	HPLC-MS/MS	[30]
Fe ₃ O ₄ @Fe-BTC	farmaceutyki	środowiskowa	86.7 – 99	170 – 467	HPLC-UV/Vis	[31]
MOF-5	tiole	środowiskowa	86.6 – 98.5	0.0016 – 0.0031	HPLC-FLD	[32]

^a wartości granicy detekcji; ^b $\mu\text{g kg}^{-1}$

5. POLIMERY POROWATE

Polimery porowate otrzymywane z usieciowanych żywic organicznych tworzą jednorodne ziarna o regularnych kształtach, średnicach i rozmiarach porów. Ich własności fizykochemiczne zależą od zastosowanych monomerów oraz warunków prowadzenia reakcji polimeryzacji zapewniając wysoki stopień kontroli nad produ-

ktem końcowym. Zróżnicowanie funkcjonalności jest integralnym aspektem tych materiałów, co w połączeniu z wysoką powierzchnią właściwą i dobrą odpornością fizykochemiczną, szczególnie wobec wody, przyczyniło się ich praktyczności w zastosowaniach takich jak kataliza, magazynowanie gazów czy fotoluminescencja. Strukturalna jednorodność natomiast pozwala zastosować polimery w charakterze wypełnień kolumn stosowanych w technikach separacyjnych [11,33,34].

Podejmowane są również próby wykorzystania ich w procedurze dSPE, jak miało to miejsce w przypadku oznaczania flawonoidów, do którego zastosowano w serii badań sorbenty oparte na rdzeniu krzemionkowym lub kopolimerowym, zbudowanym z poli(styren-diwinylbenzenu) (PS-DVB) [35]. Powierzchnię ziarna modyfikowano N-winylopirolidonem (NVP), metakrylanem 1H,1H,7H-dodekafluoroheptylu (DMFA), bądź obydwoma związkami. Spośród badanych sorbentów P-N-F (PS-DVB-NVP-DMFA) wykazał najwyższą pojemność sorpcyjną zarówno pirkoatechiny jak i kwercyliny, jednak odzyski analitów okazały się być stosunkowo niskie. Zastosowanie systemu HPLC-UV/Vis pozwoliło na pomiar zawartości o bardzo wysokiej czułości.

Potencjał polimerów porowatych w ekstrakcji obrazuje badanie skupiające się na polietylenoiminie (PEI), słabym wymienniczu jonowym w bezpośredniej analizie porównawczej z PSA pod kątem możliwości do zastosowania do kondycjonowania próbek przed oznaczeniem pestycydów w procedurze QuEChERS [34]. W większości przypadków efektywność PEI okazała się być porównywalna bądź lepsza, pozwalając między innymi na znacznie lepsze odzyski analitów oraz skuteczniejsze usunięcie kwasów tłuszczowych. Dodatkowo wyliczenie kosztów materiału sugeruje, że PEI jest niemal pięciokrotnie tańsza w eksploatacji w tej procedurze od PSA.

Tabela 5. Sorbenty na bazie polimerów porowatych

Table 5. Polymer-based sorbents

Materiał	Analit	Próbka	Odzysk [%]	Czułość ^a [$\mu\text{g L}^{-1}$]	Detektor	Lit.
PEI	pestycydy	żywność	91 – 105	-	TLC, LC-MS	[34]
P-N, P-N-F, Si-N, Si-N-F	polifenole	żywność	78.06 – 83.63	50, 80	HPLC-UV/Vis	[35]
PANI-NaY	pestycydy	żywność, środowiskowa	64 -128	1 – 310	HPLC-DAD	[36]
dPPA	barwniki	żywność	94.3 – 102	0.035 – 0.055 ^b	FASI-CE-C ⁴ D	[37]
CDP	chinolony	środowiskowa	95.47 – 103.3	2.67 – 5.50	HPLC-UV	[38]

^a wartości granicy detekcji; ^b $\mu\text{g kg}^{-1}$

6. INNE GODNE ODNOTOWANIA SORBENTY

Wiele różnorodnych związków chemicznych przebadano pod kątem użyteczności w dSPE jako sorbenty i nie wszystkie z nich należą to najbardziej popularnych typów materiałów wymienionych wyżej. Jedną z takich substancji jest disiarczek molibdenu (MoS_2), tlenowiec metalu przejściowego tworzący cienkie warstwy siarczkowe z molibdenem uwięzionym pomiędzy nimi. Publikacje opisujące zastosowanie MoS_2 w pomiarze sulfonamidów obejmującym detekcję techniką CZE [39,40] przedstawiły metodę analityczną z wartościami odzysku analitu w szerokich przedziałach (Tabela 6). Disiarczek molibdenu modyfikowany przy pomocy kwantowej kropki węglowej (MoS_2/CD) użyty do ekstrakcji środków opóźniających palenie [41] pozwolił na uzyskanie wyników znacznie bliższych cytowanym danym literaturowym oraz znacząco przewyższył efektywnością niemodyfikowane materiały MoS_2 i CD. Kompozyt ten wykazał też wytrzymałość do 7 cykli ekstrakcji.

Jako że tlenki metali wykazują selektywne powinowactwo to ugrupowań cis-diolowych opublikowano prace opisujące badania skupiające się na oznaczeniach pochodnych rybozy w płynach ustrojowych, zawierające etap kondycjonowania próbki metodą dSPE z użyciem tlenku ceru CeO_2 jako sorbentu [42,43]. Selektywność potwierdzono prowadząc ekstrakcję czterech standardowych rybonukleozydów z roztworu zawierającego potencjalnie interferujące 2'-dezoksynukleozydy, jednak należy zaznaczyć niskie wartości odzysku analitów. Mimo to dzięki zastosowaniu dwóch reagentów znakowanych trwałymi izotopami po rozdziale HPLC z detektorem MS/MS udało się zidentyfikować 50 potencjalnych pochodnych rybozy.

Tabela 6. Inne godne odnotowania sorbenty

Table 6. Other sorbents of note

Materiał	Analit	Próbka	Odzysk [%]	Czułość ^a [ng L^{-1}]	Detektor	Lit.
MoS_2	sulfonamidy	środowiskowa	73.20 – 111.51	50 – 120	CZE-DAD	[39]
PEG@ MoS_2	sulfonamidy	żywność	61.80 – 110.91	30 – 200	CZE-DAD	[40]
MoS_2/CD	antypireny	środowiskowa	80 – 91	0.01 – 0.06	HPLC	[41]
$\text{CeO}_2, \text{ZrO}_2$	pochodne rybozy	ustrojowa	78.5 – 97.5	0.16 – 1.59 ^b	HPLC-MS/MS	[42]
CeO_2	pochodne rybozy	ustrojowa	34.0 – 55.9	4.11 – 18.09 ^b	UHPLC-MS/MS	[43]
$[\text{C}_{16}\text{MIM}]\text{Br-AL}$	insektocydy	środowiskowa	70.6 – 97.8	0.14 – 0.21	HPLC-DAD, HPLC-UVD	[44]
$[\text{C}_{12}\text{MIM}]\text{Br-ATP}$	insektocydy	środowiskowa	90.28 – 107.56	0.3 – 0.6	HPLC-DAD	[45]
TFA-TABP	związki nitrowe	środowiskowa	84.0 – 112.3	30 – 90	HPLC-DAD	[46]
N-Mag-COF	barwniki	tkanina	72.2 – 107	0.021 – 0.058 ^c	UFLC-MS/MS	[47]

^a wartości granicy detekcji; ^b pg L^{-1} ; ^c $\mu\text{g kg}^{-1}$

UWAGI KOŃCOWE

Artykuły przeanalizowane na użytek niniejszego przeglądu prezentowały badania nad wielce zróżnicowanymi próbkami: od próbek gleby i wody, poprzez świeże produkty rolne, zboża, zioła czy mięsa, aż do przetworzonej żywności, próbek biologicznych i medycznych oraz produktów farmaceutycznych. Wachlarz oznaczanych ksenobiotyków był równie urozmaicony: barwniki, jony metali ciężkich i metali ziem rzadkich, liczne pestycydy, w tym fungicydy, herbicydy i insektycydy, związki farmakologiczne i ich metabolity, WWA, i inne. Także metodyki pomiarowe znacząco różniły się pomiędzy sobą ze względu na założone cele badawcze, mogąc służyć zarówno do wysoce selektywnego poszukiwania jednego konkretnego związku chemicznego, jak i oznaczeń całych grup, nawet do kilkudziesięciu analitów jednocześnie, a wszystko to przy zachowaniu wysokiej wydajności pomiaru. Świadczy to o nadzwyczajnej elastyczności techniki dSPE oraz łatwości, z jaką można dostosować ją do potrzeb konkretnego oznaczenia, i wskazuje na dalszy wzrost możliwości praktycznego zastosowania tej metody w przyszłości.

Jednocześnie ta różnorodność stosowanych materiałów oraz celów, do jakich mogą być wykorzystane sprawia, że nie da się określić żadnego sorbentu ani charakterystyki mianem najlepszych czy najważniejszych. O ile jak najwyższa pojemność sorpcyjna jest zawsze pożądana, to przy wyborze sorbentu do konkretnego procesu ekstrakcji decydujące znaczenie mogą mieć cechy takie jak selektywność, powinowactwo do analitu, odporność fizykochemiczna, łatwość desorpcji czy wytrzymałość.

Należy jednak podkreślić, że znakomita większość zaprezentowanych badań opisujących metody analityczne przy użyciu nowych materiałów w procedurach dSPE przedstawiła bardzo dobre wyniki końcowe. W wielu przypadkach wartości odzysków analitu czy czułości pomiaru rywalizowały z najprecyzyjniejszymi metodykami dotychczas opublikowanymi, natomiast w większości z nich nieznaczące poświęcenie zdolności analitycznej przekładało się na znaczące uproszczenie procedury, skrócenie czasu trwania analizy oraz oszczędności wynikające ze zmniejszonego zapotrzebowania rozpuszczalnika, sorbentu czy próbki niezbędnych do przeprowadzenia oznaczenia. Popularność techniki dSPE jako standardowej metody przygotowania próbki wydaje się być więc uzasadniona, a można nawet przypuszczać że będzie ona wzrastać, szczególnie w dużych laboratoriach otrzymujących do analizy większe ilości próbek, a zatem tam, gdzie redukcja kosztu i czasu oznaczenia daje najwięcej korzyści.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Y. Pashaei, F. Ghorbani-Bidkorbeh, M. Sherkachi, J. Chromatogr. A 2017, **1499**, 21.
- [2] X. Qi, S. Gao, G. Ding, A.N. Tang, Talanta 2017, **162**, 345.
- [3] J. González-Sálamo, B. Socas-Rodríguez, J. Hernández-Borges, M.A. Rodríguez-Delgado, Food Chem. 2017, **215**, 362.

- [4] J. González-Sálamo, B. Socas-Rodríguez, J. Hernández-Borges, M.A. Rodríguez-Delgado, *J. Chromatogr. A* 2017, **1530**, 35.
- [5] G. Jiménez-Skrzyppek, J. González-Sálamo, D.A. Valera-Martínez, M.A. González-Curbelo, J. Hernández-Borges, *J. Chromatogr. A* 2020, **1611**, 460620.
- [6] H. Ahmad, A. Ahmad, S.S. Islam, *Microchim. Acta* 2017, **184**, 2007.
- [7] F. Hajilari, K. Farhadi, H. Eskandari, *B. Environ. Cotnam. Tox.* 2019, **102**, 581.
- [8] D. Li, T. Li, L. Wang, S. Ji, *J. Chromatogr. A* 2018, **1581–1582**, 1.
- [9] B. T. Zaman, A.F. Erulaş, , D.S. Chormey, S. Bakirdere, *Food Chem.* 2020, **303**, 125396.
- [10] E. Akkaya, G.D. Bozyiğit, S. Bakirdere, *Microchem. J.* 2019, **146**, 1190.
- [11] R.E. Majors, *Sample Preparation Fundamentals for Chromatography*, Agilent Technologies, Mississauga, ON, Canada, 2013.
- [12] M. Faraji, Y. Yamini, M. Gholami, *Chromatographia* 2019, **82**, 1207.
- [13] A. Azizi, F. Shahhoseini, C.S. Bottaro, *J. Chromatogr. A* 2020, **1610**, 460534.
- [14] X. Liu, Y. Wang, J. Wang, L. Li, R. Li, *Iran. Polym. J.* 2019, **28**, 725.
- [15] M.G. Kavakandi, M. Behbahani, F. Omid, G. Hesam, *Food Anal. Methods* 2017, **10**, 2454.
- [16] M. Behbahani, F. Omid, M. G. Kakavandi, G. Hesam, *Appl. Organomet. Chem.* 2017, **31**, e3758.
- [17] X. Chen, N. Ye, *RCS Adv.* 2017, **7**, 34077.
- [18] W. Lu, J. Liu, J. Li, X. Wang, M. Lv, R. Cui, L. Chen, *Analyst* 2019, **144**, 1292.
- [19] J. Luo, N. Chen, Z. Yang, J. Han, W. Zhu, J. Hong, X. Zhou, *Anal. Methods* 2017, **9**, 2585.
- [20] B. Barfi, A. Asghari, M. Rajabi, *Arab. J. Chem.* 2017, **13**, 568.
- [21] V. Dos Santos Azevedo Leite, B.G.L. de Jesus, V.G. de Oliveira Duarte, V.R.L. Constantino, C.M.S. Izumi, J. Tronto, F.G. Pinto, *Microchem. J.* 2019, **146**, 650.
- [22] Y. Hami, R.M. Fat'hi, *New J. Chem.* 2018, **42**, 5489.
- [23] M. Rajabi, S. Arghavani-Beydokhti, B. Barfi, A. Asghari, *Anal. Chim. Acta* 2017, **957**, 1.
- [24] K. Khonkayan, S. Sansuk, S. Srijaranai, T. Tuntulani, C. Saiyasombat, W. Busayaporn, W. Ngeontae, *Microchim. Acta* 2017, **184**, 2965.
- [25] A. Amiri, R. Tayebee, A. Abdar, F.N. Sani, *J. Chromatogr. A* 2019, **1597**, 39.
- [26] Y. Wang, Y. Tong, X. Xu, L. Zhang, *J. Chromatogr. A* 2018, **1533**, 1.
- [27] A. Taghvimi, A.B. Tabrizi, S. Dastmalchi, Y. Javadzadeh, *J. Chromatogr. B* 2019, **1109**, 149.
- [28] M. Ghani, *Anal. Methods* 2019, **11**, 4184.
- [29] M. Gao, W. Liu, X. Wang, Y. Li, P. Zhou, L. Shi, B. Ye, R.A. Dahlgren, X. Wang, *Microchem. J.* 2019, **145**, 1151.
- [30] X. Cao, Z. Jiang, S. Wang, S. Hong, H. Li, C. Zhang, Y. Shao, Y. She, F. Jin, M. Jin, *J. Chromatogr. B* 2018, **1077–1078**, 92.
- [31] E.M. Peña-Méndez, R.M. Mawale, J.E. Conde-González, B. Socas-Rodríguez, J. Havel, C. Ruiz-Pérez, *Talanta* 2020, **207**, 120275.
- [32] Z. Lv, Z. Sun, C. Song, S. Lu, G. Chen, J. You, *Talanta* 2016, **161**, 228.
- [33] J. Płotka-Wasyłka, M. Marć, N. Szczepańska, J. Namieśnik, *Crit. Rev. Ana. Chem.* 2017, **47**, 373.
- [34] C. Oellig, S. Schmid, *J. Chromatogr. A* 2019, **1597**, 9.
- [35] Y. Ma, D. Han, Y. Lei, T. Zhu, *Anal. Methods* 2018, **10**, 4680.
- [36] P. Arnok, N. Patdhanagul, R. Burakham, *Talanta* 2017, **164**, 651.
- [37] J. Li, L. Zeng, Q. Wu, L. Yang, T. Xie, *Food Anal. Methods* 2018, **11**, 1608.
- [38] J. Zhang, D. Liu, Y. Shi, C. Sun, M. Niu, R. Wang, F. Hu, D. Xiao, H. He, *J. Chromatogr. B* 2017, **1068–1069**, 24.
- [39] J. An, X. Wang, N. Ye, *ChemistrySelect* 2017, **2**, 9046.
- [40] J. An, X. Wang, M. Ming, J. Li, N. Ye, *R. Soc. Open Sci.* 2018, **5**, 172104.
- [41] S. Dong, Q. Lou, G. Huang, J. Guo, X. Wang, T. Huang, *Anal. Bioanal. Chem.* 2018, **410**, 7337.
- [42] J.M. Chu, C.B. Qi, Y.Q. Huang, H.P. Jiang, Y.H. Hao, B.F. Yuan, Y.Q. Anal. Chem. 2015, **87**, 7364.
- [43] J.M. Chu, T.L. Yin, S.J. Zheng, J. Yang, B.F. Yuan, Y.Q. Feng, *Talanta* 2017, **167**, 506.
- [44] H. Wang, C. Liu, X. Huang, C. Jia, Y. Cao, L. Hu, R. Lu, S. Zhang, H. Gao, W. Zhou, *New J. Chem.* 2018, **420**, 8791.

- [45] X. Yang, X. W. Lin, Y.D. Mi, H. Gao, J. Li, S. Zhang, W. Zhou, R. Lu, J. Chromatogr. B 2018, **1089**, 70.
- [46] M. Gao, Q. Fu, M. Wang, K. Zhang, J. Zeng, L. Wang, Z. Xia, D. Gao, Anal. Chim. Acta 2019, **1084**, 21.
- [47] F.F. Wu, Q.Y. Chen, X.J. Ma., T.T. Li, L.F. Wang, J. Hong, Y.H. Sheng, M.L. Ye, Y. Zhu, Anal. Methods 2019, **11**, 3381.

Praca wpłynęła do Redakcji 4 listopada 2021 r.

