

**NOWE ROZWIĄZANIA METODYCZNE
I TECHNICZNE W ZAKRESIE TECHNIKI
MIKROEKSTRAKЦИИ DO FAZY STACJONARNEJ**

**NEW METHODOLOGICAL AND TECHNICAL
APPROACHES IN THE FIELD OF SOLID PHASE
MICROEXTRACTION**

**Łukasz Marcinkowski², Adam Kłoskowski²,
Jacek Namieśnik^{1*}**

¹ *Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska,
ul. G. Narutowicza 11/12 80-233 Gdańsk*

² *Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska,
ul. G. Narutowicza 11/12 80-233 Gdańsk*

**e-mail: chemanal@pg.gda.pl*

*Praca została opublikowana w specjalnym numerze
„Wiadomości Chemicznych”, poświęconym pamięci Profesora Stanisława Głaba,
w 70-tą rocznicę Jego urodzin*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Podstawy teoretyczne techniki SPME
2. Nowe rozwiązania w zakresie techniki SPME
 - 2.1. Nowe rozwiązania w zakresie materiałów sorpcyjnych do pokrycia rdzenia włókna ekstrakcyjnego
 - 2.2. Nowe rozwiązania konstrukcyjne urządzenia do SPME
3. Automatyzacja techniki SPME

Piśmiennictwo cytowane

mgr inż. Łukasz Marcinkowski – (ur. 1986), Absolwent Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej, w 2011 ukończył studia na kierunku Technologia Chemiczna, specjalność Analityka Techniczna i Przemysłowa uzyskując tytuł magistra-inżyniera. Od tego samego roku doktorant w Katedrze Chemii Fizycznej Politechniki Gdańskiej. Pod opieką prof. dr hab. inż. Jacka Namieśnika oraz dr hab. inż. Adama Kloskowskiego realizuje pracę doktorską dotyczącą możliwości wykorzystania cieczy jonowych jako nowych pokryć włókien urządzenia do SPME.

dr hab. inż. Adam Kloskowski – (ur. 1974), absolwent Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej. Stopień doktora nauk chemicznych uzyskał w roku 2005, przedstawiając rozprawę doktorską pt. „Wykorzystanie zjawiska sorpcji w opracowaniu nowych technik izolacji analitów z mediów gazowych oraz ciekłych z zastosowaniem polidimetylosiloksanu”. Odbył roczny staż naukowy w Królewskim Instytucie Technologicznym w Sztokholmie (KTH) czego efektem było uzyskanie tytułu Licentiate of Engineering. W 2015 roku uzyskał tytuł doktora habilitowanego.

prof. dr hab. inż. Jacek Namieśnik – (ur. 1949), Profesor nauk chemicznych (od 1996). Zatrudniony na Politechnice Gdańskiej od 1972, Prodziekan Wydziału Chemicznego (1990–1996), Dziekan Wydziału Chemicznego (1996–2002 i 2005–2012), profesor zwyczajny Politechniki Gdańskiej (od 1997). Kierownik Katedry Chemii Analitycznej (od 1995–). Przewodniczący Komitetu Chemii Analitycznej PAN (2007–2015), Członek Centralnej Komisji ds. Stopni i Tytułów Naukowych (od 2007–). Autor ponad 600 artykułów, które ukazały się w czasopismach z listy filadelfijskiej i ponad 580 referatów oraz komunikatów zamieszczonych w materiałach konferencyjnych, 13 patentów i 2 zgłoszeń patentowych. Promotor lub współpromotor w 57 zakończonych oraz 11 otwartych przewodach doktorskich. Laureat licznych nagród, w tym: Nagrody Naukowej Miasta Gdańska imienia Jana Heweliusza (2002), medalu Kemuli (2007) za wybitne osiągnięcia w zakresie chemii analitycznej i medalu J. Śniadeckiego (2012) przyznanych przez Polskie Towarzystwo Chemiczne. Laureat Nagrody Prezesa Rady Ministrów (za wybitne osiągnięcia w zakresie inżynierii środowiska – 2006), laureat subsydium profesorskiego Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej z zakresu nauk technicznych (2010–2012) – program MISTRZ. Laureat Nagrody Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za wybitne osiągnięcia w kształceniu kadr naukowych (2012) oraz za wybitne osiągnięcia w zakresie badań na rzecz rozwoju społeczeństwa (2015). Doktor honoris causa Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego (2015) oraz Wojskowej Akademii Technicznej im. Jarosława Dąbrowskiego (2015).

ABSTRACT

Sample preparation has been recognized as a critical step of the analytical process, being even considered as the bottleneck of the overall process. Enrichment of target compounds, transfer of the analytes into a solvent compatible with the analytical instrumentation, minimization of potential interferences, and efficient sample clean-up, are among the main aims of sample preparation techniques. In this regard, liquid-liquid extraction and solid-phase extraction have been conventionally employed prior to the determination of relevant compounds in a variety of samples. In spite of their suitable performance, these classical techniques do not fulfill several of the challenges in analytical chemistry, including miniaturization, portability, and environmental sustainability. Furthermore, the necessity to determine relevant compounds at very low concentrations in matrices of different complexity, especially when dealing with reduced sample volumes, made the improvement of sample preparation techniques being of paramount importance. The inception of solid-phase microextraction (SPME) involved a huge advance in this sense. SPME was firstly introduced by prof. Janusz Pawliszyn in 1990 as an alternative to conventional sample preparation methods. its small size makes SPME being highly convenient for on-site analysis and monitoring, as well as *in vivo* analysis. A variety of coating fibers for extracting analytes of different polarity and volatility are nowadays commercially available. Nevertheless, the development of novel SPME fibers with improved mechanical, chemical and thermal stability is a current trend in analytical chemistry, as discussed in the text. In this work the information about novel methodological and instrumental solutions in relation to different variants solid-phase microextraction (SPME) is presented. The proposed solutions fulfill the requirements resulting from the concept of sustainable development, and specifically from the implementation of green chemistry principles in analytical laboratories. Therefore particular attention was paid to the description of possible uses of novel, selective stationary phases for SPME technique. Last part presents new technical approaches in SPME field such as: Electrochemically Enhanced SPME, Membrane-SPME.

Keywords: green chemistry, solid phase microextraction, sample preparation techniques

Słowa kluczowe: zielona chemia, mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej, techniki przygotowania próbek

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

BTEX	– benzen, toluen, etylobenzen, ksylen
CAR	– carboxen (ang. <i>Carboxen</i>)
CAs	– aerożel węglowy (ang. <i>Carbon Aerogels</i>)
CCMs	– ceramiczny materiał węglowy (ang. <i>Carbon Ceramic Materials</i>)
CE	– przeciwelektroda (ang. <i>Counter Electrode</i>)
CE	– elektroforeza kapilarna (ang. <i>Capillary Electrophoresis</i>)
$C_{e,eq}$	– równowagowe stężenia analitów w fazie ekstrahenta
C_e	– stężenia analitów w fazie ekstrahenta
C_{os}	– stężenie analitów w próbce pierwotnej
$C_{s,eq}$	– równowagowe stężenia analitów w fazie próbki
CMK-3	– handlowa nazwa struktury mezoporowatej krzemionki
DLLSME	– dynamiczna wersja techniki mikroekstrakcji w układzie ciecz–ciecz–ciało stałe (ang. <i>Dynamic Liquid-Liquid-Solid Microextraction</i>)
DVB	– diwinylobenzen
E	– współczynnik wzbogacenia (ang. <i>Enrichment factor</i>)
EC-SPME	– mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej kontrolowana elektrochemicznie (ang. <i>Electrochemically Controlled Solid-Phase Microextraction</i>)
EE-SPME	– mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej wspomagana elektrochemicznie (ang. <i>Electrochemically Enhanced Solid-Phase Microextraction</i>)
GAC	– zielona chemia analityczna (ang. <i>Green Analytical Chemistry</i>)
GC	– chromatografia gazowa (ang. <i>Gas Chromatography</i>)
HF-SPME	– mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej z wykorzystaniem porowatej membrany (ang. <i>Hollow Fiber Solid-Phase Microextraction</i>)
HPLC	– wysokosprawna chromatografia cieczowa (ang. <i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
HS-SPME	– analiza fazy nadpowierzchniowej z wykorzystaniem techniki mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej (ang. <i>Headspace Solid-Phase Microextraction</i>)
$K_{e/s}$	– współczynnik podziału w stanie równowagi
LLSME	– mikroekstrakcja w układzie ciecz–ciecz–ciało stałe (ang. <i>Liquid-Liquid-Solid Microextraction</i>)
MIP	– polimery z odwzorowaniem cząsteczkowym (ang. <i>Molecularly Imprinted Polymer</i>)

MWCNTs	– wielościennie nanorurki węglowe (ang. <i>Multi-Walled Carbon Nanotubes</i>)
n_e	– liczba moli analitów w fazie ekstrahenta
n_{os}	– liczba moli analitów w próbce pierwotnej
PA	– poliakryl
PCB	– polichlorowane bifenyle
PDMS	– polidimetylosiloksan
PEG	– glikol polietylenowy (ang. <i>poly(ethylene glycol)</i>)
R	– odzysk (ang. <i>Recovery</i>)
RE	– elektroda odniesienia (ang. <i>Reference Electrode</i>)
SBA-15 mionki	– handlowa nazwa struktury mezoporowatej krzemionki
SCE	– nasycona elektroda kalomelowa (ang. <i>Saturated Calomel Electrode</i>)
SPE	– ekstrakcja do fazy stałej (ang. <i>Solid Phase Extraction</i>)
SWCNTs	– jednościennie nanorurki węglowe (ang. <i>Single-Walled Carbon Nanotubes</i>)
US EPA	– amerykańska agencja ochrony środowiska (ang. <i>United States Environmental Protection Agency</i>)
V_e	– objętość fazy ekstrahenta
V_s	– objętość próbki
WE	– elektroda robocza (ang. <i>Working Electrode</i>)
WWA	– wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

WPROWADZENIE

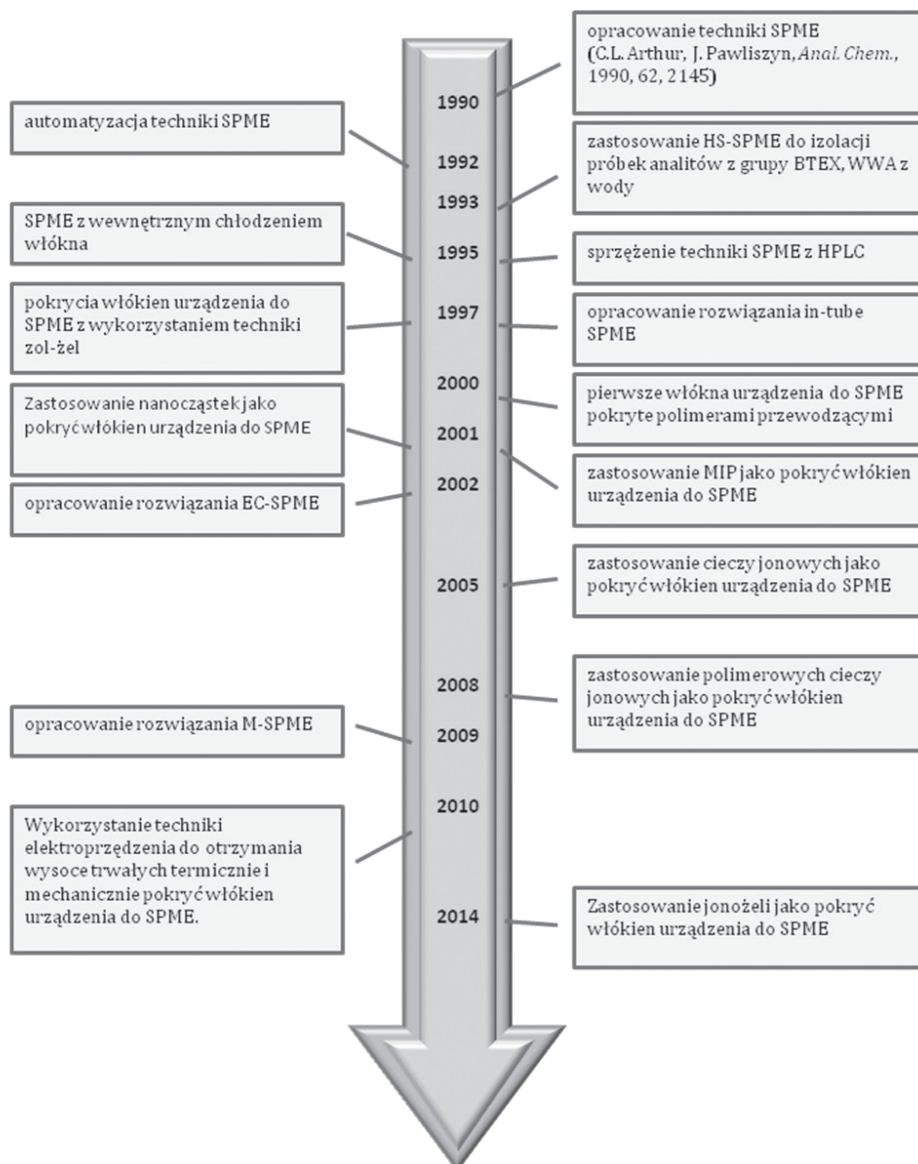
Idea zrównoważonego rozwoju dała początek programom działalności prośrodowiskowej w tym także edukacji oraz stanowiła punkt startowy do wdrożenia nowych sposobów wytwarzania różnych dóbr konsumpcyjnych (znanych jako „czyste” lub „zielone” technologie) w celu ograniczenia antropopresji. Ze względu na wszechobecność związków chemicznych konieczne jest wprowadzanie przesłanek zrównoważonego rozwoju do różnych przejawów działalności chemików prowadzonych zarówno na skalę laboratoryjną jak wielkoprzemysłową. Pierwszym przejawem takich działań było wprowadzenie zasad zielonej chemii [1], będących bezpośrednią odpowiedzią na uchwaloną w 1990 roku w USA ustawę o zapobieganiu zanieczyszczeniom u źródła i odejściu od działania „nakazowo-kontrolnego” w ochronie środowiska [2]. Termin ‘zielona chemia’ został użyty po raz pierwszy przez P. Anastasa w 1991 roku w opracowaniach przygotowanych w ramach Programu Zielonej Chemii kierowanym przez specjalistów z Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (US EPA) [3]. W ramach tego programu nawiązana została współpraca wielu instytucji rządowych i jednostek badawczych. Obecnie zasady zielonej chemii są już powszechnie znane i wdrażane zarówno w pracy w laboratoriach chemicznych jak i działalności przemysłu chemicznego.

W 1987 roku, podczas VI konferencji Euroanalysis przedstawiono pierwsze paradygmaty zielonej chemii analitycznej [4], kolejne ukazały się dziesięć lat później w specjalnym numerze czasopisma *The Analyst* [5]. Stwierdzono tam, że przy opracowywaniu nowych procedur analitycznych należy wziąć również pod uwagę aspekty środowiskowe. W kolejnych latach idee i zasady zielonej chemii zostały wdrożone w chemii analitycznej zarówno w fazie opracowywania podstaw teoretycznych nowych rozwiązań metodycznych jak i ich wprowadzania do praktyki analitycznej a termin zielona chemia analityczna (ang. *Green Analytical Chemistry*, GAC) wprowadzony w roku 1999 [6]. W okresie późniejszym zaproponowano zarówno zasady zielonej chemii analitycznej i ich ujęcie mnemotechniczne [7].

Założenia zielonej chemii analitycznej wdrażane są na każdym etapie procedury analitycznej. Prowadzenie badań analitycznych oraz monitoring różnego typu ksenobiotyków w reprezentatywnych próbkach pobieranych z różnych obiektów materialnych występujących tam na poziomie śladów czy też nawet ultra śladów wymaga dostępności procedur analitycznych ze wstępnym etapem izolacji/wzboğacania analitów, gdyż większość technik analitycznych jest niedostatecznie czuła do bezpośredniego oznaczania składników śladowych. Również na etapie przygotowania próbki dąży się do zminimalizowania ilości powstających odpadów, stosuje się bezpieczne, nietoksyczne odczynniki i media ekstrakcyjne oraz wprowadzane są nowe techniki charakteryzujące się mniejszą czaso- i pracochłonnością niż wieloetapowe procedury analityczne. Natomiast automatyzacja technik analitycznych zapewnia możliwość redukcji zużycia energii w procedurach analitycznych, umożliwia ograniczenie szkodliwego działania odczynników chemicznych na zdrowie personelu laboratoryjnego oraz eliminuje ludzki czynnik błędu.

Etap przygotowania próbek ma kluczowe znaczenie dla miarodajności wyników analizy uzyskanych w trakcie prowadzenia badań. To właśnie ten etap decyduje o sukcesie analitycznym. Z tego też powodu dobór właściwej techniki przygotowania próbki jest niezwykle istotny i dokonuje się go na podstawie czynników takich jak: czułość i wydajność, koszty, dostęp do odpowiedniej aparatury i urządzeń kontrolno-pomiarowych i ich możliwość wielokrotnego użycia, prostota, czas analizy, dostosowane do techniki oznaczania analitów, kluczowe znaczenie ma też selektywność ekstrakcji, skład i stan skupienia próbki, ilość analitów w próbce oraz aspekty ekologiczne. W świetle idei zielonej chemii analitycznej szczególne znaczenie zyskują bezrozpuszczalnikowe techniki przygotowania próbki wykorzystujące jako medium ekstrakcyjne gazy obojętne, bezpieczne, 'zielone' rozpuszczalniki lub stałe sorbenty w połączeniu z desorpcją termiczną zaadsorbowanych analitów. Techniki te łączą etap pobierania próbek, ekstrakcji, wzbogacenia analitu do stężenia powyżej granicy oznaczalności stosowanego urządzenia kontrolno-pomiarowego, ich zadaniem jest również usunięcie substancji interferujących w trakcie pomiaru oraz izolacja analitów z matrycy próbki, która nie nadaje się do wprowadzenia bezpośrednio do dozownika urządzenia stosowanego na etapie oznaczeń końcowych [8].

Jedną z najpopularniejszych bezrozpuszczalnikowych technik przygotowania próbek do analizy właściwej jest technika mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (SPME) opracowana i wprowadzona do praktyki analitycznej przez prof. Janusza Pawliszyna i jego zespół [9]. Wybrane wydarzenia w rozwoju tej techniki zostały przedstawione na Rysunku 1.



Rysunek 1. Kamienie milowe w zakresie rozwoju techniki SPME
 Figure 1. Milestones in the development of the SPME technique

Technika ta jest szeroko stosowana w praktyce analitycznej do pobierania próbek szerokiego spektrum analitów z mediów o różnych stanach skupienia, charakteryzujących się złożonym składem matrycy takich jak próbki środowiskowe, biologiczne czy próbki żywności [10–14]. Spośród szerokiej gamy technik ekstrakcyjnych, technikę SPME wyróżniają liczne zalety:

- prostota operacji,
- uniwersalność,
- stosunkowo niskie koszty aparatury,
- krótki czas ekstrakcji,
- całkowita eliminacja użycia rozpuszczalników organicznych w toku postępowania analitycznego,
- możliwość pobierania próbek *in-situ* oraz *in-vivo*,
- możliwość automatyzacji i desorpcji analitów zaadsorbowanych na włóknie ekstrakcyjnym bezpośrednio w dozowniku urządzenia kontrolno-pomiarowego [15–17].

Podstawowy zestaw do pobierania próbek analitów z wykorzystaniem techniki SPME zbudowany jest z włókna kwarcowego (lub rdzenia wykonanego z metalu) pokrytego cienką warstwą medium ekstrakcyjnego, włókno zamocowane jest w igle urządzenia o konstrukcji strzykawki [18]. Ekstrakcję wykonuje się poprzez wprowadzenie włókna ekstrakcyjnego do badanego medium gazowego lub stosunkowo czystego medium ciekłego lub też z fazy nadpowierzchniowej nad badanym medium ciekłym lub stałym (HS-SPME) [19]. Po zakończeniu etapu ekstrakcji włókno umieszcza się w dozowniku przyrządu kontrolno-pomiarowego (najczęściej GC ale również HPLC [20], CE [21]).

1. PODSTAWY TEORETYCZNE TECHNIKI SPME

Najczęściej stosowanym medium sorpcyjnym w technice SPME są substancje stałe oraz substancje o charakterze pseudocieczy bądź ich mieszaniny. W pierwszym przypadku izolacja analitów zachodzi na drodze związania z powierzchnią adsorbenta natomiast w drugim przypadku anality ulegają rozpuszczeniu w fazie sorpcyjnej. Jakkolwiek odmienny mechanizm izolacji analitów przez medium sorpcyjne ma istotne konsekwencje praktyczne, to do pewnego stopnia proces ten może być opisywany za pomocą podobnych zależności fizykochemicznych. Bez względu na charakter i właściwości fizykochemiczne medium sorpcyjnego, podstawowym zjawiskiem zachodzącym w układzie ekstrakcyjnym jest zjawisko podziału analitów pomiędzy wszystkie fazy układu. W sposób ilościowy, dla układu dwóch faz, jest on opisywany za pomocą wartości liczbowej współczynnika podziału w stanie równowagi $K_{e/s}$ wyrażonego jako stosunek wartości stężenia analitów w fazie ekstrahenta ($C_{e,eq}$) oraz próbki ($C_{s,eq}$):

$$K_{e/s} = \frac{C_{e,eq}}{C_{s,eq}} \quad (1)$$

Zasadniczym celem izolacji analitów z próbki (przy obecności zanieczyszczeń) jest zwiększenie ich stężenia do poziomu pozwalającego na dokonanie ich oznaczenia w urządzeniu do oznaczeń końcowych. Stąd też najistotniejszym parametrem

oceny użyteczności techniki SPME jest określenie ilości analitów jakie są izolowane z próbki w trakcie procesu ekstrakcji. W praktyce najczęściej stosowane są dwa parametry oceny efektywności ekstrakcji: odzysk (R) and współczynnik wzbogacenia (E). Te dwa parametry można opisać za pomocą następujących zależności:

$$R = \frac{n_e}{n_{os}} \quad (2)$$

$$E = \frac{C_e}{C_{os}} \quad (3)$$

gdzie n_e i C_e oznaczają odpowiednio liczbę moli i stężenie analitów w ekstrahencie, n_{os} i C_{os} oznaczają odpowiednio liczbę moli i stężenie analitów w próbce pierwotnej. W przypadku układu dwufazowego o wydajności procesu ekstrakcji decydują wartości współczynnika podziału oraz stosunku objętości fazy ekstrahenta (V_e) oraz próbki (V_s). Biorąc pod uwagę fakt, że dla układu w stanie równowagi, w każdym momencie prowadzenia ekstrakcji ilość analitów jest stała i równa ilości wprowadzonej do układu razem z próbką pierwotną. Wówczas uwzględniając prawo zachowania masy można przedstawić następujący bilans:

$$C_{os} V_s = C_{e,eq} V_e + C_{s,eq} V_s \quad (4)$$

Po wprowadzeniu do równania (4) równania (1) otrzymuje się zależność pozwalającą na obliczenie maksymalnej (równowagowej) liczby moli analitów zatrzymanych przez fazę stacjonarną na włóknie urządzenia do SPME $n_{e,eq}$:

$$n_{e,eq} = \frac{C_{os} K_{e/s} V_s V_e}{K_{e/s} V_e + V_s} \quad (5)$$

Podstawiając powyższe równanie do równania (2) otrzymuje się zależność wiążącą stopień odzysku z parametrami układu:

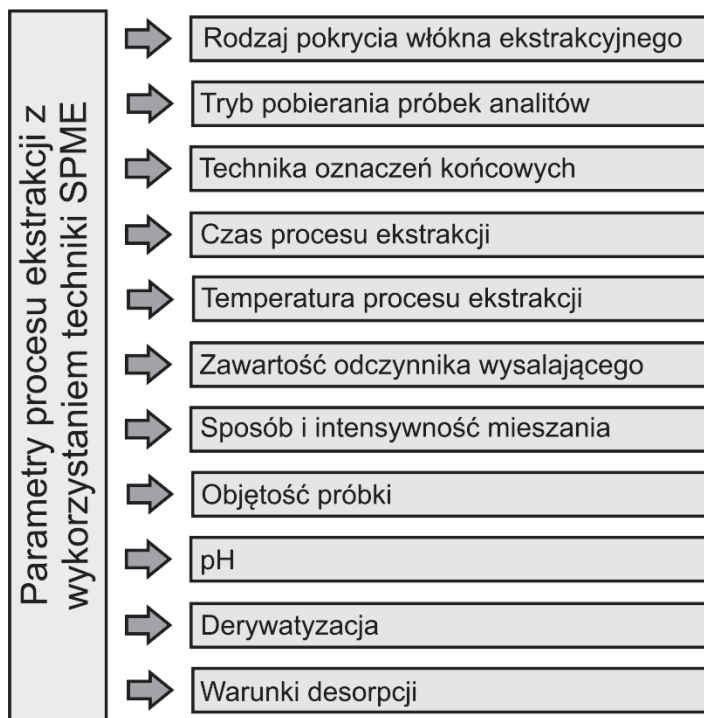
$$R = \frac{K_{e/s} V_e}{K_{e/s} V_e + V_s} \quad (6)$$

Ostatecznie, przy uwzględnieniu równania (3) można obliczyć wartość liczbową drugiego parametru czyli współczynnik wzbogacenia:

$$E = \frac{V_s}{V_e} R \quad (7)$$

Wnioski wynikające z powyższych równań mają istotne znaczenie dla etapu analizy ilościowej procesu ekstrakcji z wykorzystaniem techniki SPME. Stosunkowo rzadkim w przypadku techniki SPME, ale najprostszym do analizy przypadkiem jest uzyskiwanie odzysku powyżej 95%. W takiej sytuacji zazwyczaj zakłada się że ekstrakcja jest całkowita co pozwala na bezpośrednie obliczenie stężenia analitów w próbce oryginalnej w oparciu o wyznaczoną liczbę moli analitów oraz znajomość objętości próbki. Jak wspomniano, ze względu na niewielką objętość fazy stacjonarnej na włóknie ekstrakcyjnym urządzenia do SPME jest to sytuacja rzadka i dotyczy analitów o bardzo dużych wartościach współczynników podziału.

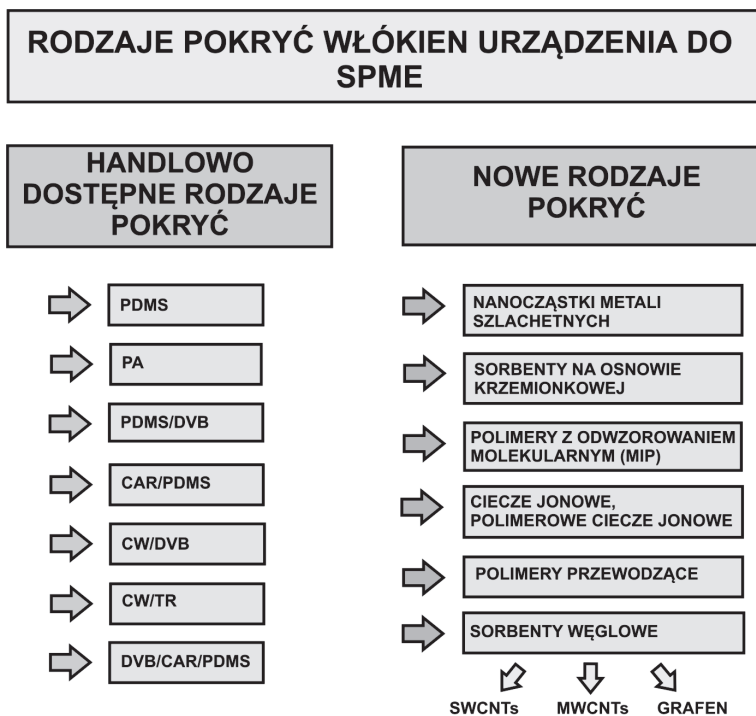
Opisane powyżej podstawy teoretyczne procesu ekstrakcji (w bardzo ogólnym ujęciu) znajdują swoje odzwierciedlenie na etapie opracowywania procedury analitycznej. Kluczowym zagadnieniem jest dobór optymalnych warunków prowadzenia procesu ekstrakcji, do których można zaliczyć szereg czynników, które w sposób schematyczny zostały przedstawione na Rysunku 2.



Rysunek 2. Parametry mające wpływ na wydajność procesu ekstrakcji z wykorzystaniem techniki SPME
Figure 2. Experimental parameters to be considered in SPME technique

2. NOWE ROZWIĄZANIA W ZAKRESIE TECHNIKI SPME

Ze względu na potencjalne możliwości wykorzystania techniki SPME na etapie przygotowania próbki przy oznaczaniu analitów śladowych, podjęto szereg badań ukierunkowanych na zwiększenie wydajności ekstrakcji, tym celu opracowano i nadal są opracowywane nowe rozwiązania konstrukcyjne urządzenia z fazą stacjonarną w formie wewnętrznej powłoki igły lub ścianki kapilary znane pod nazwą SPME w rurce (ang. *in-tube SPME*) [22]. Prowadzone są również badania mające na celu dokładne zbadanie zależności wydajności ekstrakcji analitów od warunków prowadzenia tej operacji (budowy włókna ekstrakcyjnego, temperatury i czasu ekstrakcji, sposobu mieszania, zawartości odczynnika wysalającego, pH [23, 24]), natomiast w pracach, które zostały opublikowane w ciągu ostatnich kilku lat najczęściej można znaleźć informacje dotyczące wykorzystania nowych materiałów sorpcyjnych jako faz stacjonarnych do pokrycia rdzenia włókna ekstrakcyjnego urządzenia do SPME (Rys. 3).



Rysunek 3. Rodzaje materiałów sorpcyjnych stosowanych do pokrycia włókien urządzenia do SPME
 Figure 3. Current state of art in the preparation of SPME coating materials

2.1. NOWE ROZWIĄZANIA W ZAKRESIE MATERIAŁÓW SORPCYJNYCH DO POKRYCIA RDZENIA WŁÓKNA EKSTRAKCYJNEGO

W wielu ośrodkach naukowych prowadzone są prace, których celem jest opracowanie technologii zapewniających możliwość otrzymywania na drodze syntezy nowych typów materiałów, które mogą być wykorzystane do pokrycia włókna ekstrakcyjnego urządzenia do SPME. Dąży się aby nowe rodzaje sorbentów charakteryzowały się wysokim powinowactwem do pobieranych analitów, były stabilne w całym zakresie pH, posiadały dużą odporność mechaniczną i termiczną [25, 26]. Do najczęściej opisywanych w literaturze materiałów sorpcyjnych syntezowanych na potrzeby techniki SPME należą sorbenty polimerowe: polimery przewodzące [27], polimery z nadrukiem cząsteczkowym [28] oraz materiały otrzymywane w wyniku zastosowania techniki zol-żel [29]. W licznych pracach ukierunkowanych na zbadanie możliwości rozszerzenia zakresu stosowalności techniki SPME, przedstawiono informacje o nowych rodzajach pokryć rdzeni włókna urządzeń do SPME.

Osiągnięcia w zakresie inżynierii materiałowej i nanotechnologii sprawiają, że wytwarzanie nanomateriałów posiadających wyjątkowe i doskonale rozwinięte fizyczne oraz chemiczne właściwości, w których występują regularne struktury, których co najmniej jeden wymiar wyrażony jest w nanometrach, jest stosunkowo łatwe i powszechnie dostępne. Materiały te charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą, powierzchnią katalityczną oraz posiadają silne właściwości adsorpcyjne. Coraz częściej można też odnaleźć w literaturze wzmianki o wykorzystaniu nanomateriałów (głównie materiałów węglowych, pochodnych grafenu, nanoporowatej krzemionki i nanocząstek metali) również w technikach ekstrakcyjnych do pokrycia włókna urządzenia do SPME. Jednym z najszerzej opisywanych w literaturze przypadków zastosowania nanomateriałów w technice SPME jest wykorzystanie do pokrycia włókna ekstrakcyjnego nanorurek węglowych (wielowarstwowych nanorurek węglowych MWCNTs oraz jednowarstwowych SWCNTs), które są pochodnymi strukturami fullereny. Materiały te wykazują nadzwyczajną wytrzymałość mechaniczną i stabilność chemiczną, unikalne właściwości elektryczne, a ponadto są wydajnymi przewodnikami ciepła. Nanorurki węglowe charakteryzują się również bardzo dużą powierzchnią właściwą i wykazują zdolność do silnej adsorpcji fizycznej hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych [30]. Pierwsza publikacja dotycząca tego zagadnienia ukazała się w 2006 roku [31], w kolejnych publikacjach opisano zastosowanie włókien ekstrakcyjnych pokrytych odpowiednią warstwą nanorurek węglowych do pobierania próbek eterów polibromowanych bifenyli [31], pestycydów [32], fenoli [33], analitów z grupy BTEX [34] oraz piretroidów [35] z próbek wody. Dostępne są również informacje o możliwości modyfikacji powierzchni nanorurek węglowych wprowadzając na ich powierzchnię grupy karboksylowe, taki zabieg zwiększa polarność powłoki ekstrakcyjnej i zapewnia możliwość pobierania próbek bardzo polarnych analitów [36] a także możliwość osadzenia powłoki nanokompozytu polipirolu z utlenionymi nanorurkami węglowymi [37]. W pracy, która ukazała się w 2011 roku opisano możliwość osadzenia

nanorurek węglowych na włóknie urządzenia do SPME z wykorzystaniem techniki zol-żel, nanorurki wprowadzane są do kawałka polipropylenowej rurki (pustej w środku) i proces tworzenia żelu zostaje zainicjowany *in-situ*, tak przygotowane włókna ekstrakcyjne zastosowano do pobierania próbek fenobarbitalu ze ścieków [38]. Techniki zol-żel stosowane są również do przygotowania włókien ekstrakcyjnych PEG-MWCNTs i stosowane do pobierania próbek niesteroidowych leków przeciwzapalnych [39] i analitów z grupy BTEX [40] z próbek wodnych. Nanokompozyty polipirołu z utlenionymi nanorurkami węglowymi osadza się także z wykorzystaniem technik elektrochemicznych [41]. Włókna ekstrakcyjne przygotowane w opisany sposób charakteryzują się znacznie niższą ceną, dłuższą żywotnością, stabilnością i porównywalnymi lub lepszymi wydajnościami ekstrakcji badanych analitów w porównaniu do włókien ekstrakcyjnych dostępnych w obrocie handlowym.

W literaturze można odnaleźć również informacje o wykorzystaniu innych materiałów węglowych do przygotowania tanich, trwałych pokryć włókien do SPME. Włókna pokryte materiałem węglowym o strukturze nanostożków [42] (wykorzystanych początkowo jako sorbent w technice SPE [43]) wykorzystano do ekstrakcji analitów z grupy BTEX z próbek wodnych, włókna w których jako sorbent osadzono hydroksyfulleren [44] zastosowano do pobierania analitów z grupy PCB, WWA oraz polarnych amin aromatycznych z próbek wodnych, natomiast włókna, w których z wykorzystaniem techniki zol-żel oraz osadzone przez bezpośrednie pokrycie włókna aerożelem węglowym (CAs) zastosowano do ekstrakcji zarówno analitów polarnych jak i niepolarnych: fenoli oraz analitów z grupy BTEX z próbek wodnych. Ze względu na wyjątkowe właściwości grafenu (charakteryzujący się większą wytrzymałością mechaniczną niż stal a jednocześnie bardzo elastyczny, bardzo duża powierzchnia właściwa, niewielka rezystancja elektryczna, niemal całkowicie przezroczysty) podjęto również próbę wykorzystania tego materiału zarówno do pokrycia włókien ekstrakcyjnych urządzenia do SPME jak i w innych technikach ekstrakcyjnych [45]. Włókna wykonane ze stali nierdzewnej pokrywa się fazą stacjonarną stosując następujące rozwiązania metodyczne:

- zanurzenie rdzenia w roztworze grafenu [46],
- techniki polimeryzacji elektrochemicznej [47]
- techniki zol-żel [48].

Grafen związany jest z włóknem bezpośrednio z powierzchni szkła kwarcowego [49]. Włókna ekstrakcyjne urządzenia do SPME pokryte warstwą grafenu charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą, wyjątkowo dużą odpornością termiczną (do ponad 300°C) i chemiczną oraz wytrzymałością mechaniczną, zastosowano je m.in. do wydajnej ekstrakcji pestycydów chlorowcoorganicznych [50], triazyn [51], polibromowanych eterów difenyłowych [145] oraz analitów z grupy WWA [52]. Mimo dużo mniejszej objętości fazy ekstrakcyjnej niż w przypadku włókien dostępnych w obrocie handlowym uzyskano wyższą wydajność ekstrakcji analitów.

Również mezoporowate i nanoporowate uporządkowane materiały krzemionkowe charakteryzujące się dużą powierzchnią właściwą i dużą odpornością mecha-

niczną oraz termiczną (w atmosferze powietrza nawet do 900°C) wykorzystywane są do pokrycia włókna ekstrakcyjnego urządzenia do SPME i stosowane są głównie do ekstrakcji węglowodorów aromatycznych i niektórych związków fenolowych z próbek wody [53, 54]. W najnowszych publikacjach można także odnaleźć informacje o wykorzystaniu jako pokrycia włókna ekstrakcyjnego nanoporowatego materiału węglowego CMK-3 otrzymywanego na nośniku stałym [55], nanokompozytu poli-pirołu i materiału SBA-15 [56], ceramicznych materiałów węglowych (CCMs) będących kompozytami krzemionkowo-węglowym grafitu, węgla szklatego i proszku węglowego w żelu ceramicznym [57], niezwykle wytrzymałego mechanicznie nanokompozytu aniliny i nanocząstek krzemionki [58] oraz zupełnie nowego, porowatego materiału krzemionkowego określanego jako mikrostruktury krzemowe w kształcie kwiatów. Na włóknie ekstrakcyjnym pokrytym wspomnianym materiałem krzemionkowym osadzano dodatkowo nanowarstwę rozpuszczalnika organicznego, który jest z łatwością odparowywany wraz z analitami zaadsorbowanymi na włóknie w dozowniku urządzenia kontrolno-pomiarowego (GC). Rozwiązanie to wymaga aby po każdej desorpcji analitów należy ponownie pokryć włókno warstwą rozpuszczalnika organicznego. Przygotowane w taki sposób włókna zastosowano do pobierania próbek analitów z grupy organofosforowych pestycydów obecnych w próbkach wodnych otrzymując wyższe wydajności ekstrakcji niż przy wykorzystaniu włókien dostępnych w obrocie handlowym [59].

W literaturze można odnaleźć również wykorzystanie nanocząstek metali szlachetnych – złota [60] i srebra [61] jako medium ekstrakcyjnych do pokrycia włókien w technice SPME. Włókna takie otrzymywane są z wykorzystaniem techniki powlekania bezprądowego i charakteryzują się bardzo porowatą strukturą o dużej powierzchni właściwej (co przyczynia się do podniesienia wydajności ekstrakcji analitów), bardzo dużą odpornością termiczną i chemiczną przez co wykorzystywane są do selektywnej i wydajnej ekstrakcji hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych takich jak: związki z grupy WWA oraz estry ftalanowe [61].

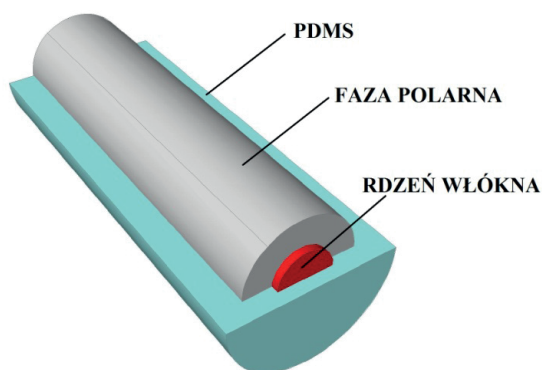
Kolejny nowy rodzaj pokryć włókien urządzeń do SPME stanowią ciecze jonowe. Główną cechą cieczy jonowych, która stała się podstawą do określania tej grupy związków jako „zielonych rozpuszczalników” jest ich znikoma prężność par i wysoka trwałość termiczna. Ciecze jonowe, dzięki swoim unikalnym właściwościom fizykochemicznym również znalazły zastosowanie jako media ekstrakcyjne w technice SPME [62] ich duża lepkość polepsza jakość pokrycia włókna ekstrakcyjnego a otrzymując odpowiednią ciecz jonową (parę kation–anion) można uzyskać wysoką selektywność ekstrakcji. Pierwsze próby osadzenia cieczy jonowych na powierzchni włókna ekstrakcyjnego podjęto w 2005 roku [63]. Przygotowane włókna nadawały się jedynie do jednorazowego użytku, każdorazowo po ekstrakcji włókno należało ponownie pokryć cieczą jonową. Dodatkowo małe wartości liczbowe współczynnika wzbogacenia analitów wynikające z niewielkiej grubości warstwy ekstrakcyjnej przemawiają na niekorzyść tego rozwiązania. Problem ten udało się częściowo rozwiązać przez naniesienie na powierzchnię włókna cienkiej warstwy

Nafionu a następnie pokrycie go cieczą jonową. Zastosowany polimer zwiększył zwilżalność powierzchni a tym samym pozwolił na utworzenie grubszej warstwy filmu cieczy jonowej. Tak przygotowane włókno urządzenia do SPME zastosowano do ekstrakcji analitów z grupy WWA z próbek wody, niestety znaczącą wadą tego włókna ekstrakcyjnego była konieczność zmywania warstwy sorbentu po analizie i nanoszenie nowej, co ograniczało praktyczną użyteczność tej techniki [64]. Problem z nietrwałością mechaniczną warstwy cieczy jonowej na powierzchni włókna urządzenia do SPME wyeliminowano wykorzystując do tego celu technikę zol-żel [65]. Ciecz jonowa jako medium ekstrakcyjne została unieruchomiona w strukturze żelu pokrywającego rdzeń włókna. Dodatkową zaletą nowego rodzaju pokrycia włókien urządzeń do SPME, stanowiło zachowanie podziałowego charakteru procesu ekstrakcji. Opracowane rozwiązanie wykorzystano do izolacji analitów z grupy lotnych związków aromatycznych. Problemy związane z nietrwałością włókien ekstrakcyjnych z cieczami jonowymi wyeliminowano również, poprzez wprowadzenie do użytku polimerowe cieczy jonowe [66]. Związki te charakteryzują się wysoką trwałością termiczną i zapewniają możliwość długiego czasu użytkowania włókien ekstrakcyjnych (możliwe było przeprowadzenie nawet do 150 ekstrakcji) bez nanoszenia nowych warstw fazy stacjonarnej. Polimerowe cieczy jonowe osadza się na włóknach ekstrakcyjnych poprzez sieciowanie na powierzchni rdzenia włókna [67], cieczą jonową impregnuje się również elastomery silikonowe osadzone na powierzchni włókna [68] lub poprzez sieciowanie *in situ* na włóknach ze stali nierdzewnej pokrytymi srebrem mikrostrukturalnym [69, 70]. W publikacjach pojawiły się również informacje o możliwości wykorzystania mieszaniny kilku cieczy jonowych do przygotowania włókna ekstrakcyjnego [71], jednakże opisywane procedury syntezy pokryć ekstrakcyjnych z zastosowaniem cieczy jonowych są skomplikowane i w praktyce trudne do odtworzenia. Potwierdzeniem ogromnego potencjału cieczy jonowych jako nowego rodzaju pokryć włókien urządzeń do SPME są liczne doniesienia literaturowe, gdzie włókna urządzenia do SPME pokryte polimerowymi cieczami jonowymi znalazły szerokie zastosowanie w ekstrakcji analitów z grupy: WWA [72], fenoli [73], amin aromatycznych [74], estrów [75] a także znajdując zastosowanie w trakcie badań próbek płynów biologicznych [76].

2.2. NOWE ROZWIĄZANIA KONSTRUKCYJNE URZĄDZENIA DO SPME

Na przestrzeni ponad dwudziestu lat rozwoju techniki SPME, oprócz licznych doniesień o nowych rozwiązaniach w zakresie materiałów sorpcyjnych do pokrycia rdzeni włókien ekstrakcyjnych, przedstawiono również szereg rozwiązań modyfikujących konstrukcję urządzenia do SPME. Nowe rozwiązania, które należy traktować jako modyfikacje oryginalnego rozwiązania konstrukcyjnego urządzenia do SPME ukierunkowane są na polepszenie wydajności procesu ekstrakcji jak również na możliwość zastosowania techniki SPME do analizy próbek dotychczas niedostępnych dla tej techniki.

Ekstrakcja polarnych analitów z próbek, w których występują polarne składniki za pomocą techniki SPME wciąż wymaga udoskonalenia wielu czynników. Trudności w izolacji polarnych analitów dotyczą między innymi niskiego powinowactwa pokryć włókien urządzeń do SPME do polarnych związków. Zwiększenie polarności sorbentu zwiększa jednak również jego powinowactwo do matrycy próbki, co może być szczególnie niekorzystne w przypadku zastosowania adsorpcji, jako mechanizmu izolacji analitów. Zachowanie podziałowego mechanizmu izolacji analitów wymusza konieczność zastosowania mediów sorpcyjnych w stanie ciekłym lub pseudo ciekłym. W pierwszym przypadku może łatwo dojść do utraty fazy ekstrahującej z powierzchni włókna na skutek jego rozpuszczenia w fazie wodnej. Propozycję rozwiązania tego problemu może stanowić fizyczne odseparowanie polarnego medium ekstrakcyjnego od próbki za pomocą półprzepuszczalnej membrany. Według tej koncepcji na szklanym włóknie osadzano dwie warstwy sorbenta: wewnętrzną warstwę stanowi powłoka polarnego sorbentu (pełniąc rolę właściwego czynnika ekstrahującego), natomiast zewnętrzną warstwę stanowi hydrofobowa, wytrzymała i stabilna termicznie powłoka z polidimetylosiloksanu (PDMS) pełniąc rolę membrany (Membrane-SPME) [77] (Rys. 4).



Rysunek 4. Schemat budowy włókna urządzenia do M-SPME
Figure 4. Schematic representation of M-SPME fiber

We wspomnianym dwufazowym układzie sorpcyjnym jako czynnik ekstrakcyjny zastosowano glikol polietylenowy o masie cząsteczkowej 20 kDa, który występuje w formie pseudocieczy (polimeru o dużej gęstości przypominającym sprężyste ciało stałe), podczas ekstrakcji anality zatrzymywane są na włóknie ekstrakcyjnym poprzez rozpuszczenie w medium ekstrakcyjnym. Zastosowanie unieruchomionej cieczy jako materiału sorpcyjnego eliminuje wady związane z mechanizmem ekstrakcji opartym na oddziaływaniach specyficznych analit-adsorbent, ponadto silne związanie analitów z materiałem ekstrakcyjnym może skutkować niekompletną desorpcją analitów lub wymaga zastosowania wysokiej temperatury desorpcji a także powoduje powstawanie artefaktów, co może utrudniać czy nawet uniemożli-

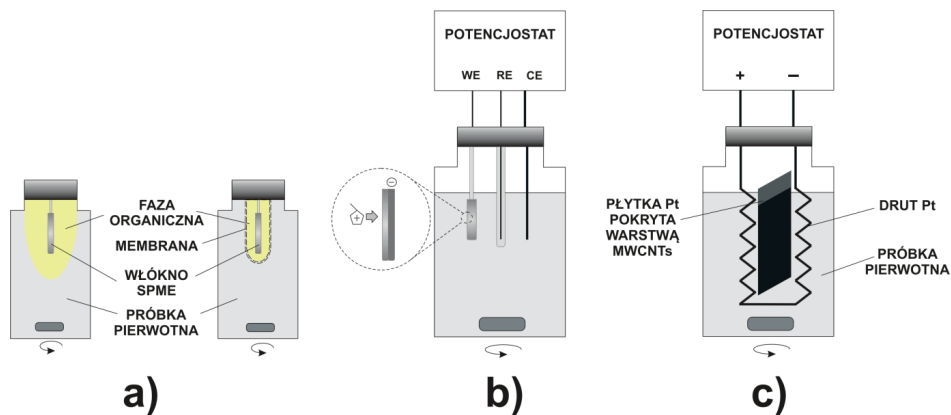
wiać otrzymywanie rzetelnych wyników ekstrakcji. Natomiast zastosowanie powłoki z materiału hydrofobowego eliminuje ryzyko częściowego rozpuszczenia polarnego czynnika ekstrakcyjnego w polarnej matrycy próbki stwarzając możliwości wykorzystania nowych klas sorbentów, które ze względu na ich rozpuszczalność w wodzie do tej pory nie mogły być wykorzystane jako materiały sorpcyjne do pokrycia włókien urządzenia do SPME. Wyniki wstępnych badań nad zastosowaniem dwuwarstwowego systemu sorpcyjnego PEG/PDMS w trakcie pobierania próbek fenoli za pomocą urządzenia do membranowej wersji techniki SPME wykazały 10 razy wyższą wydajność niż przy zastosowaniu do ekstrakcji handlowo dostępnych, kosztownych włókien poliakrylowych. W toku dalszych prac badawczych podjęto próbę wykorzystania jako medium sorpcyjnego membranowej wersji techniki SPME polikaprolaktonu. Dwuwarstwowy system sorpcyjny polikaprolakton/PDMS jako pokrycie włókna urządzenia do membranowej wersji techniki SPME wykorzystano do izolacji triazyn z próbek wody [78].

W wyniku połączenia zalet techniki SPME i HF-LPME zaproponowano nową technikę mikroekstrakcji w układzie ciecz-ciecz-ciało stałe (LLSME) [79] oraz jej wersję dynamiczną DLLSME [80] (Rys. 5a), w której włókno urządzenia do SPME pokryte polimerem z nadrukiem cząsteczkowym umieszcza się w porowatej polipropylenowej membranie wypełnionej rozpuszczalnikiem organicznym lub włókno umieszcza się w rozpuszczalniku organicznym znajdującym się na styku z fazą wodną [81]. Technika LLSME charakteryzuje się wysoką selektywnością związaną z wykorzystaniem sorbentów z odciskiem cząsteczkowym oraz zapewnia możliwość redukcji utrudnień związanych z ekstrakcją analitów bezpośrednio z próbki, zapewniając możliwość izolacji i wzbogacania analitów z próbek charakteryzujących się różnorodnym i złożonym składem matrycy oraz próbek zanieczyszczonych. Technikę LLSME wykorzystano do wydajnej, szybkiej i selektywnej ekstrakcji pestycydów [81] oraz estrogenów z próbek wody [82].

W literaturze dostępne są również informacje o wykorzystaniu w praktyce analitycznej ekstrakcji z wykorzystaniem techniki SPME wspomaganą elektrochemicznie. W pierwotnym pomysłu zaproponowano mikroekstrakcję do fazy stacjonarnej kontrolowaną elektrochemicznie (EC-SPME). W przypadku takiego podejścia, włókno ekstrakcyjne pokryte filmem polimeru przewodzącego wykorzystano do ekstrakcji jonów metali i anionów nieorganicznych [82–85]. Technika ta charakteryzuje się jednak niską wydajnością ekstrakcji i brakiem możliwości bezpośredniego połączenia z systemem chromatograficznym, dlatego w 2007 roku zaproponowano nowe rozwiązanie – mikroekstrakcję do fazy stacjonarnej wspomaganą elektrochemicznie (EE-SPME) [86] (Rys. 5b). W przypadku tej techniki włókna ekstrakcyjne urządzenia do SPME spełniają funkcję elektrody pracującej (WE), w literaturze opisano zastosowanie do tego celu włókien pokrytych węglem aktywnym, włókien Nafion/nanorurki węglowe (MWCNT) [87] oraz polipirol z nadrukiem molekularnym/nanorurki węglowe (MWCNT) [88]. Jako elektrodę odniesienia (RE) zastosowano nasyconą elektrodę kalomelową (SCE) oraz jako

przeciwelektrodę (CE) platynowy drut. Przykładając odpowiedni potencjał ujemny na elektrodzie pracującej, następuje ujemne naładowanie powłoki włókna ekstrakcyjnego i powstawanie pola elektrycznego, w którym dodatnio naładowane anality są przyciągane do powierzchni włókna i zatrzymane w powłoce poprzez przyciąganie naładowanych cząsteczek. Natomiast stosując potencjał dodatni możliwe jest podniesienie wydajności i selektywności ekstrakcji analitów naładowanych ujemnie. Tak więc stosując odpowiednią polaryzację i wielkość potencjałów możliwe jest podniesienie wydajności procesu ekstrakcji naładowanych analitów z roztworów wodnych – związków kationowych (np. protonowanych amin) i anionowych (np. deprotonowanych kwasów karboksylowych). Zastosowanie tej techniki zapewnia możliwość znacznego skrócenia czasu ekstrakcji w porównaniu do czasu trwania ekstrakcji z wykorzystaniem tradycyjnej techniki SPME oraz zapewnia możliwość pobierania analitów polarnych i jonowych z próbek charakteryzujących się polarnym składem matrycy, co do tej pory było utrudnione ze względu na hydrofilowy charakter analitów. Urządzenie do prowadzenia ekstrakcji typu EE-SPME z wykorzystaniem włókna ekstrakcyjnego Nafion/MWCNTs zastosowano m.in. do selektywnej i wydajnej ekstrakcji pochodnych aniliny i kwasów karboksylowych z próbek wody [89] oraz ekstrakcji narkotyków z próbek moczu i próbek wodnych [93].

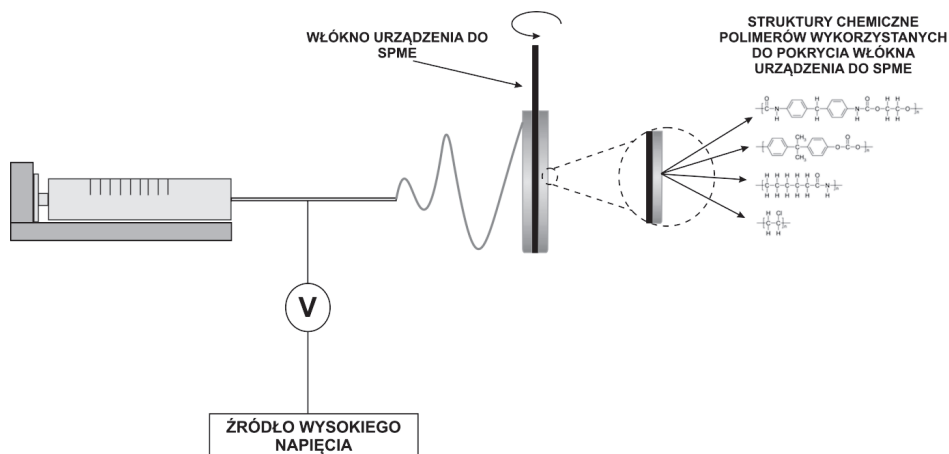
W 2011 roku zaproponowano modyfikację techniki EE-SPME, w której zamiast włókna ekstrakcyjnego zastosowano platynową płytkę pokrytą jednowarstwowymi nanorurkami węglowymi (SWCNT) (Rys. 5c), do płytki przykładano potencjał dodatni w wyniku czego elektrosorbowane były jony: F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- i SO_4^{2-} , następnie przykładano potencjał ujemny i aniony desorbowane były do ultra czystej wody a następnie oznaczane z wykorzystaniem techniki chromatografii jonowej (IC).



Rysunek 5. Schemat ekstrakcji analitów z wykorzystaniem techniki a) LLSME b) EE-SPME c) EE-SPME na płycie platynowej

Figure 5. Scheme of the analyte extraction using a) LLSME technique b) EE-SPME technique, c) EE-SPME technique with platinum plate

W 2010 roku opracowano nowe rozwiązanie nanoszenia materiału sorpcyjnego na powierzchnię włókien urządzenia do SPME. Cienka warstwa polimeru nanoszona jest na powierzchnię rdzenia wykonanego z stali nierdzewnej za pomocą techniki elektroprzędzenia (Rys. 6). Otrzymane pokrycia włókien urządzenia do SPME charakteryzowały się dużą trwałością termiczną oraz mechaniczną. Przygotowane w ten sposób włókna wykorzystano do izolacji analitów z grupy BTEX oraz pochodnych fenolu z próbek wody [90].



Rysunek 6. Schemat pokrywania rdzenia włókna urządzenia do SPME materiałem polimerowym z wykorzystaniem techniki elektroprzędzenia

Figure 6. Scheme of the coating fibers for SPME using electrospinning technique

3. AUTOMATYZACJA TECHNIKI SPME

Automatyzacja techniki poprzez opracowanie połączenia urządzenia do SPME z automatycznymi podajnikami próbek zapewnia możliwość realizowania wszystkich etapów procedury SPME (inkubacji próbek, ekstrakcji, procedury czyszczenia włókien, regulacji temperatury, czasu ekstrakcji i desorpcji) z wykorzystaniem sterowanego komputerowo zintegrowanego systemu ekstrakcji i oznaczeń końcowych [91, 92]. Rozwój i komercjalizacja nowych automatycznych podajników próbek, pozwoliły na skrócenie czasu analizy i wzrost ilości próbek, które mogą być jednocześnie analizowane, dzięki czemu uzyskano poprawę precyzji techniki i podwyższono powtarzalność ekstrakcji [93, 94]. W 2006 roku pojawiły się pierwsze informacje o automatyzacji i miniaturyzacji zestawu do SPME wyposażonego w włókno z chłodzeniem wewnętrznym [95].

PODSUMOWANIE

Monitoring zawartości związków obecnych na bardzo niskim poziomie stężeń w próbkach środowiskowych, charakteryzujących się złożonym a często i zmiennym składem matrycy wymaga zwykle procedur analitycznych ze wstępnym etapem izolacji/wzbogacania analitów, gdyż większość technik analitycznych jest niedostatecznie czuła do bezpośredniego oznaczania składników śladowych. Najczęściej stosowaną techniką na etapie poprzedzającym oznaczanie ilościowe jest technika mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej w połączeniu z desorpcją termiczną zaadsorbowanych analitów, zapewniające możliwość integracji takich operacji jak: pobieranie próbek, ekstrakcja, wzbogacenie analitu do stężenia powyżej granicy oznaczalności stosowanego instrumentu kontrolno-pomiarowego. Technika mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej charakteryzuje się licznymi zaletami: prostotą operacji, uniwersalnością, stosunkowo niskim kosztem aparatury, krótkim czasem ekstrakcji czy możliwością łatwego połączenia z systemami chromatograficznymi, jednakże ze względu na niską selektywność stosowanych klasycznie sorbentów wprowadzono nowe selektywne fazy stacjonarne (m.in. polimerowe ciecze jonowe, nanorurki węglowe, sorbenty krzemionkowe i węglowe, polimery z nadrukiem cząsteczkowym). Analiza danych literaturowych może stanowić podstawę do wniosku, że istnieje wyraźny trend do wprowadzania nowych rozwiązań opartych na miniaturyzacji i/lub automatyzacji układów oraz łączenia technik mikroekstrakcji z technikami elektrochemicznymi (np. EE-SPME,) Zastosowanie techniki mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej na etapie poprzedzającym analizę chromatograficzną stwarza możliwość redukcji liczby błędów powstających na etapie przygotowania próbki oraz ograniczyć niekorzystne oddziaływanie tego etapu na środowisko i zdrowie analityków pracujących w laboratoriach.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P.T. Anastas, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1999, **29**, 167.
- [2] Pollution Prevention Act of 1990, 42 U. S. C. 1990, Section 13101-13109.
- [3] P.T. Anastas, M.M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 686.
- [4] H. Malissa, [w:] E. Roth (Red.), *Euroanalysis VI. Reviews on Analytical Chemistry, Les editions de physique*, Paris, France, 1987, str. 49.
- [5] M. de la Guardia, J. Ruzicka, *Analyst*, 1995, **120**, 17N.
- [6] J. Namieśnik, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 1999, **6**, 243.
- [7] A. Gałuszka, Z. Migaszewski, J. Namieśnik, *Trends Anal. Chem.*, 2013, **50**, 78
- [8] J. Namieśnik, P. Szefer, *Ecol. Chem. Eng.*, 2008, **15**, 1678.
- [9] C.L. Arthur, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1990, **62**, 2145.
- [10] J. Pawliszyn, [w:] *Solid Phase Microextraction: Theory And Practice*, Wiley-VCH Inc, New York 1997.
- [11] G. Theodoridis, E.H.M. Kosterb, G.J. de Jong, *J. Chromatogr. B*, 2000, **745**, 49.
- [12] J. Pawliszyn, [w:] *Application Of Solid-Phase Microextraction*, Royal Society of Chemistry, Cambridge 1999.

- [13] H. Lord, J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A*, 2000, **885**, 153.
- [14] S.A. Wercinski, *Solid Phase Microextraction: A practical Guide*, Marcel Dekker Inc., New York, 1999.
- [15] X. Zhang, K.D. Oakes, S. Wang, M.R. Servos, *Trends Anal. Chem.*, 2012, **32**, 31
- [16] D. Vuckovic, X. Zhang, E. Cudjoe, J. Pawliszyn, *Chromatography A*, 2010, **1217**, 4041.
- [17] B. Bojko, E. Cudjoe, G. A. Gómez-Ríos, K. Gorynski, R. Jiang, N. Reyes-Garcés, S. Risticovic, É.A.S. Silva, O. Togunde, D. Vuckovic, J. Pawliszyn, *Anal. Chim. Acta*, 2012, **750**, 132.
- [18] W. Wardencki, J. Curyło, J. Namieśnik, *J. Biochem. Biophys. Methods*, 2007, **70**, 275.
- [19] Z. Zhang, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1993, **65**, 1843.
- [20] J. Chen, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1995, **67**, 2530.
- [21] S. Li, S.G. Weber, *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 1217.
- [22] R. Eisert, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 3140.
- [23] A. Peñalver, E. Pocurull, F. Borrull, R.M. Marcé, *Trends Anal. Chem.*, 1999, **18**, 557.
- [24] H. Prosen, L. Zupančič-Kralj, *Trends Anal. Chem.*, 1999, **18**, 272.
- [25] C. Dietz, J. Sanz, C. Camara, *J. Chromatogr. A*, 2006, **1103**, 183.
- [26] A. Spietelun, M. Pilarczyk, A. Kloskowski, J. Namieśnik, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 4524.
- [27] J. Wu, J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A*, 2001, **909**, 37.
- [28] E. Turiel, A. Martín-Esteban, *J. Sep. Sci.*, 2009, **32**, 3278.
- [29] A. Kumar, Gaurav, A.K. Malik, D.K. Tewary, B. Singh, *Anal. Chim. Acta*, 2008, **610**, 1.
- [30] J.M. Jimenez-Soto, R. Lucena, S. Cardenas, M. Valcarcel, *Solid Phase (Micro)extraction Tools Based on Carbon Nanotubes and Related Nanostructures, Carbon Nanotubes*, InTech, Chorwacja, 2010.
- [31] J.X. Wang, D.Q. Jiang, Z.Y. Gu, X.P. Yan, *J. Chromatogr. A*, 2006, **1137**, 8.
- [32] J. Lu, J. Liu, Y. Wei, K. Jiang, S. Fan, J. Liu, G. Jiang, *J. Sep. Sci.*, 2007, **30**, 2138.
- [33] X. Liu, Y. Ji, Y. Zhang, H. Zhang, M. Liu, *J. Chromatogr. A*, 2007, **1165**, 10.
- [34] Q. Li, X. Ma, D. Yuan, J. Chen, *J. Chromatogr. A*, 2010, **1217**, 2191.
- [35] L. Chen, W. Chen, C. Ma, D. Du, X. Chen, *Talanta*, 2011, **84**, 104.
- [36] X. Liu, Y. Ji, Y. Zhang, H. Zhang, M. Liu, *J. Chromatogr. A*, 2007, **1165**, 10.
- [37] H. Asadollahzadeh, E. Noroozian, Sh. Maghsoudi, *Anal. Chim. Acta*, 2010, **669**, 32.
- [38] Z. Eshaghi, Z. Rezaeifar, G.H. Rounaghi, Z. A. Nezhadi, M.A. Golssefidi, *Anal. Chim. Acta*, 2011, **689**, 122.
- [39] A. Sarafraz-Yazdi, A. Amiri, G. Rounaghi, H. Eshtiagh-Hosseini, *Anal. Chim. Acta*, 2012, **720**, 134
- [40] A. Sarafraz-Yazdi, A. Amiri, G. Rounaghi, H. Eshtiagh, *J. Chromatogr. A*, 2011, **1218**, 5757
- [41] H. Asadollahzadeh, E. Noroozian, Sh. Maghsoudi, *Anal. Chim. Acta*, 2010, **669**, 32.
- [42] J.M. Jiménez-Soto, S. Cárdenas, M. Valcárcel, *J. Chromatogr. A*, 2010, **1217**, 3341.
- [43] J.M. Jiménez-Soto, S. Cárdenas, M. Valcárcel, *J. Chromatogr. A*, 2009, **1216**, 5626.
- [44] J. Yu, L. Dong, C. Wu, L. Wu, J. Xing, *J. Chromatogr. A*, 2002, **978**, 37.
- [45] Q. Liu, J. Shi, G. Jiang, *Trends Anal. Chem.*, 2012, **37**, 1.
- [46] J. Chen, J. Zou, J. Zeng, X. Song, J. Ji, Y. Wang, J. Ha, X. Chen, *Anal. Chim. Acta*, 2010, **678**, 44.
- [47] J. Zou, X.H. Song, J.J. Ji, W.C. Xu, J.M. Chen, Y.Q. Jiang, Y.R. Wang, X. Chen, *J. Sep. Sci.*, 2011, **34**, 2765.
- [48] H. Zhang, H.K. Lee, *J. Chromatogr. A*, 2011, **1218**, 4509.
- [49] S.L. Zhang, Z. Du, G.K. Li, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 7531.
- [50] V.K. Ponnusamy, J.-F. Jen, *J. Chromatogr. A*, 2011, **1218**, 6861.
- [51] Q. Wu, C. Feng, G. Zhao, C. Wang, Z. Wang, *J. Sep. Sci.*, 2012, **35**, 193.
- [52] L. Xu, J. Feng, J. Li, X. Liu, S. Jiang, *J. Sep. Sci.*, 2012, **35**, 93.
- [53] X.-Z. Du, Y.-R. Wang, X.-J. Tao, H.-L. Deng, *Anal. Chim. Acta*, 2005, **543**, 9.

- [54] P. Hashemi, M. Shamizadeh, A. Badiei, P. Z. Poor, A. R. Ghiasvand, A. Yarahmadi, *Anal. Chim. Acta*, 2009, **646**, 1.
- [55] A. Rahimi, P. Hashemi, A. Badiei, P. Arab, A.R. Ghiasvand, *Anal. Chim. Acta*, 2011, **695**, 58.
- [56] M.B. Gholivand, M.M. Abolghasemi, P. Fattahpour, *Anal. Chim. Acta*, 2011, **704**, 174.
- [57] J. Zeng, B. Yu, W. Chen, Z. Lin, L. Zhang, Z. Lin, X. Chen, X. Wang, *J. Chromatogr. A*, 2008, **1188**, 26.
- [58] H. Bagheri, A. Roostaie, *J. Chromatogr. A*, 2012, **1238**, 22.
- [59] M. Saraji, B. Farajmand, *Anal. Chim. Acta*, 2012, **721**, 61.
- [60] J. Feng, M. Sun, H. Liu, J. Li, X. Liu, S. Jiang, *J. Chromatogr. A*, 2010, **1217**, 8079.
- [61] J. Feng, M. Sun, J. Li, X. Liu, S. Jiang, *Anal. Chim. Acta*, 2011, **701**, 174.
- [62] T.D. Ho, A.J. Canestraro, J.L. Anderson, *Anal. Chim. Acta*, 2011, **695**, 18.
- [63] J.F. Liu, N. Li, G.B. Jiang, J.M. Liu, J.A. Jonsson, M.J. Wen, *J. Chromatogr. A*, 2005, **1066**, 27.
- [64] Y.N. Hsieh, P.C. Huang, I.W. Sun, T.J. Whang, C.Y. Hsu, H.H. Huang, C.H. Kuei, *Anal. Chim. Acta*, 2006, **557**, 321.
- [65] F. Pena-Pereira, Ł. Marcinkowski, A. Kloskowski, J. Namieśnik, *Anal. Chem.*, 2014, **86**, 11640.
- [66] F. Zhao, Y.J. Meng, J.L. Anderson, *J. Chromatogr. A*, 2008, **1208**, 1.
- [67] E. Wanigasekara, S. Perera, J. A. Crank, L. Sidisky, R. Shirey, A. Berthod, D. W. Armstrong, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, **396**, 511.
- [68] Y. He, J. Pohl, R. Engel, L. Rothman, M. Thomas, *J. Chromatogr. A*, 2009, **1216**, 4824.
- [69] J. Feng, M. Sun, J. Li, X. Liu, S. Jiang, *J. Chromatogr. A*, 2012, **1227**, 54.
- [70] J. Feng, M. Sun, X. Wang, X. Liu, S. Jiang, *J. Chromatogr. A*, 2012, **1245**, 32.
- [71] C.M. Graham, Y. Meng, T. Ho, J. Anderson, *J. Sep. Sci.*, 2011, **34**, 340.
- [72] J. López-Darias, V. Pino, Y. Meng, J.L. Anderson, A.M. Afonso, *J. Chromatogr. A*, 2010, **1217**, 7189.
- [73] J. López-Darias, V. Pino, J.L. Anderson, C.M. Graham, A.M. Afonso, *J. Chromatogr. A*, 2010, **1217**, 1236.
- [74] A. Martin-Calero, J.H. Ayala, V. González, A.M. Afonso, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2009, **394**, 937.
- [75] Y. Meng, V. Pino, J.L. Anderson, *Anal. Chem.*, 2009, **81**, 7107.
- [76] P. Yang, C.W. Lau, X. Liu, J.Z. Lu, *Anal. Chem.*, 2007, **79**, 8476.
- [77] A. Kloskowski, M. Pilarczyk, J. Namieśnik, *Anal. Chem.*, 2009, **81**, 7363.
- [78] Ł. Marcinkowski, A. Kloskowski, A. Spietelun, J. Namieśnik, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2015, **407**, 1205.
- [79] Y. Hu, Y. Wang, Y. Hu, G. Li, *J. Chromatogr. A*, 2009, **1216**, 8304.
- [80] Q. Zhong, Y. Hu, Y. Hu, G. Li, *J. Chromatography A*, 2012, **1241**, 13.
- [81] X. Hu, T. Ye, Y. Yu, Y. Cao, C. Guo, *J. Chromatogr. A*, 2011, **1218**, 3935.
- [82] G. Liljegren, J. Pettersson, K.E. Markides, L. Nyholm, *Analyst*, 2002, **127**, 591.
- [83] Y. Şahin, B. Ercan, M. Şahin, *Appl. Poly. Sci.*, 2008, **108**, 3298.
- [84] J.C. Wu, W.M. Mullett, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 2002, **74**, 4855.
- [85] U. Tamer, N. Ertas, Y.A. Udum, Y. Sahin, K. Pekmez, A. Yildiz, *Talanta*, 2005, **67**, 245.
- [86] X. Chai, Y. He, D. Ying, J. Jia, T. Sun, *J. Chromatogr. A*, 2007, **1165**, 26.
- [87] J. Zeng, J. Chen, X. Song, Y. Wang, J. Ha, X. Chen, X. Wang, *J. Chromatogr. A*, 2010, **1217**, 1735.
- [88] X. Liu, X. Wang, F. Tan, H. Zhao, X. Quan, J. Chen, L. Li, *Anal. Chim. Acta*, 2012, **727**, 26.
- [89] J. Zeng, J. Zou, X. Song, J. Chen, J. Ji, B. Wang, Y. Wang, J. Ha, X. Chen, *J. Chromatogr. A*, 2011, **1218**, 191.
- [90] J.W. Zewe, J.K. Steach, S.V. Olesik, *Anal. Chem.*, 2010, **82**, 5341.
- [91] J. O'Reilly, Q. Wang, L. Setkova, J. P. Hutchinson, Y. Chen, H. L. Lord, C. M. Linton, J. Pawliszyn, *J. Sep. Sci.*, 2005, **28**, 2010.

- [92] D. Vuckovic, E. Cudjoe, D. Hein, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 6870.
- [93] R. Vatinno, D. Vuckovic, C.G. Zambonin, J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A.*, 2008, **1201**, 215.
- [94] S. Risticovic, V.H. Niri, D. Vuckovic, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2009, **393**, 781.
- [95] Y. Chen, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 2006, **78**, 5222.

Praca wpłynęła do Redakcji 19 maja 2015