

**NANOMATERIAŁY OPRACOWANE NA
POTRZEBY DYSPERSYJNEJ EKSTRAKCJI DO
FAZY STAŁEJ, CZĘŚĆ 1 – MODYFIKACJE
MATERIAŁÓW KLASYCZNYCH**

NANOMATERIALS DEVELOPED FOR DISPERSIVE
SOLID PHASE EXTRACTION, PART 1 –
MODIFICATIONS OF CLASSICAL 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 żelu krzemionkowego

2. Sorbenty na bazie węgla

2.1. Grafit i grafen

2.2. Nanorurki węglowe

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 Technologię 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

Solid phase extraction (SPE) is an analytical procedure developed with the purpose of separating a target analyte from a complex sample matrix prior to quantitative or qualitative determination. The purpose of such treatment is twofold: elimination of matrix constituents that could interfere with the detection process or even damage analytical equipment as well as enriching the analyte in the sample so that it is readily available for detection. Dispersive solid phase extraction (dSPE) is a relatively recent development of the standard SPE technique that is attracting growing attention due to its remarkable simplicity, short extraction time and low requirement for solvent expenditure, accompanied by high effectiveness and wide applicability.

There is an enormous abundance of articles concerning advances in sample preparation and analysis published every year. The aim of this review is to bring to closer attention developments of materials with potential application as sorbents in dSPE technique through a thorough survey of recently conducted analytical studies focusing on methods utilizing novel, interesting nanomaterials in dSPE procedures and evaluation of their performance and suitability based on comparison of provided validation parameters with previously reported analytical procedures.

The first part of this review focuses on widely known and utilized materials such as silica and carbon and their modifications, up to and including graphene and carbon nanotubes. Studies chosen for this review will be listed in tables alongside their relevant validation parameters at the end of each chapter. Applications 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

AAS	– atomowa spektrometria absorpcyjna (ang. <i>Atomic Absorption Spectrometry</i>)
AC	– węgiel aktywowany (ang. <i>Activated Carbon</i>)
AES	– atomowa spektrometria emisyjna (ang. <i>Atomic Emission Spectrometry</i>)
BG	– nanokompozyty na bazie nanomateriałów i cieczy jonowych (ang. <i>Bucky Gels</i>)
CA-dSPE	– dyspersyjna ekstrakcja do fazy stałej wspomagana kolumnowo (ang. <i>Column Assisted Dispersive Solid-Phase Extraction</i>)
CHNP	– nanocząstki wodorotlenku kobaltu (ang. <i>Cobalt Hydroxide Nanoparticles</i>)
CNT	– nanorurki węglowe (ang. <i>Carbon Nanotubes</i>)
CPE	– ekstrakcja w punkcie zmętnienia (ang. <i>Cloud Point Extraction</i>)
CZE	– strefowa elektroforeza kapilarna (ang. <i>Capillary Zone Electrophoresis</i>)
DAD	– matryca diodowa (ang. <i>Diode Array Detector</i>)
DART	– bezpośrednia analiza w czasie rzeczywistym (ang. <i>Direct Analysis in Real Time</i>)
dSPE	– dyspersyjna ekstrakcja do fazy stałej (ang. <i>Dispersive Solid-Phase Extraction</i>)
EF	– współczynnik wzbogacenia (ang. <i>Enrichment Factor</i>)
ECD	– detekcja przez wychwytywanie elektronów (ang. <i>Electron Capture Detection</i>)
EDC	– związki endokrynologicznie czynne (ang. <i>Endocrine Disrupting Compounds</i>)
FAAS	– płomieniowa atomowa spektrometria absorpcyjna (ang. <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)
FLD	– detektor fluorescencyjny (ang. <i>Fluorescence Detector</i>)
FO-LADS	– Spektrofotometr światłowodowy z liniową matrycą detekcyjną (ang. <i>Fibre Optic Linear Array Detection Spectrophotometer</i>)
GC	– chromatografia gazowa (ang. <i>Gas Chromatography</i>)
GCB	– sadza grafityzowana (ang. <i>Graphitized Carbon Black</i>)
GO	– tlenek grafenu (ang. <i>Graphene Oxide</i>)
HPLC	– wysokociśnieniowa chromatografia cieczowa (ang. <i>High Pressure Liquid Chromatography</i>)
IE-SPE	– jonowymienna ekstrakcja do fazy stałej (ang. <i>Ion Exchange Solid-Phase Extraction</i>)
ICP	– plazma wzbudzana indukcyjnie (ang. <i>Inductively Coupled Plasma</i>)
LC	– chromatografia cieczowa (ang. <i>Liquid Chromatography</i>)
LLE	– ekstrakcja typu ciecz-ciecz (ang. <i>Liquid-Liquid Extraction</i>)
MECD	– detekcja przez wychwytywanie mikroelektronów (ang. <i>Micro Electron Capture Detection</i>)
MS	– spektrometria mas (ang. <i>Mass Spectrometry</i>)
MSPE	– magnetyczna ekstrakcja do fazy stałej (ang. <i>Magnetic Solid-Phase Extraction</i>)

MWCNT	– wielościennie nanorurki węglowe (ang. <i>Multi-Walled Carbon Nanotubes</i>)
RGO	– zredukowany tlenek grafenu (ang. <i>Reduced Graphene Oxide</i>)
SPE	– ekstrakcja do fazy stałej (ang. <i>Solid-Phase Extraction</i>)
SPME	– mikroekstrakcja do fazy stałej (ang. <i>Solid-Phase Microextraction</i>)
SWCNT	– jednościenne nanorurki węglowe (ang. <i>Single-Walled Carbon Nanotubes</i>)
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>)
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

WPROWADZENIE

Ciągły wzrost jakości życia widoczny w ostatnich latach wymaga odpowiadającego mu wzrostu gospodarczego, co prowadzi do zwiększenia ilości uwalnianych do środowiska naturalnego potencjalnie szkodliwych substancji obcych (ksenobiotyków), takich jak pestycydy, farmaceutyki, metale ciężkie i inne. Pogłębianie naszej wiedzy o tych związkach i ich wpływie na środowisko skutkuje ustanawianiem ograniczeń, mających na celu utrzymanie ich emisji pod kontrolą. Wymusza to opracowanie odpowiednich metod pomiaru, pozwalających na monitorowanie obecności ksenobiotyków w środowisku, oraz mających wspomagać przemysł w redukowaniu ich emisji.

Do tego celu zostały opracowane liczne metody analityczne; wiele z nich wykorzystuje do separacji konkretnych związków chemicznych techniki chromatograficzne oparte na chromatografii gazowej (GC) lub cieczowej (LC), przy czym ta ostatnia stosowana jest zazwyczaj w postaci wysokociśnieniowej (HPLC) lub ultra wysokociśnieniowej chromatografii cieczowej (UPLC). Zastosowanie znajdują również techniki elektromigracyjne, takie jak strefowa elektroforeza kapilarna (CZE). Końcowe oznaczenie ilościowe przeprowadza się w zależności od właściwości fizykochemicznych badanego analitu wykorzystując jedną lub więcej metod detekcji, takich jak atomowa spektrometria absorpcyjna (AAS) bądź emisyjna (AES) do pomiaru zawartości metali, spektrometria mas (MS), czy spektrofotometria w świetle nadfioletowym (UV), świetle widzialnym (Vis), czy fluorescencyjna (FL) do oznaczania zawartości związków organicznych.

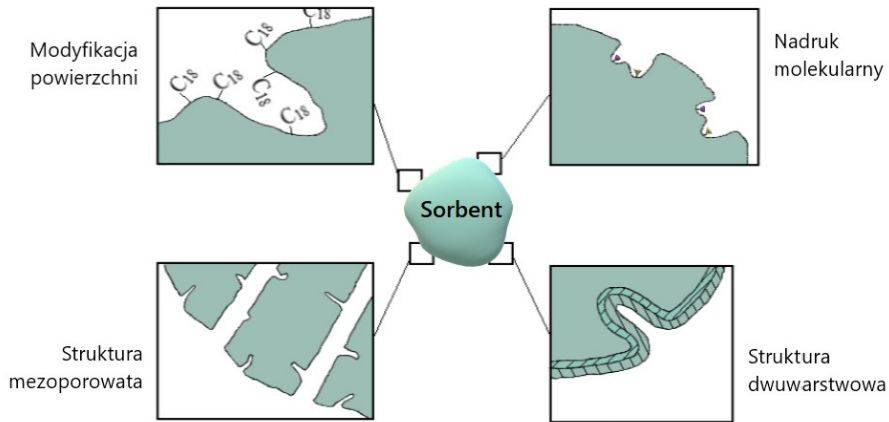
Jakkolwiek szybkie i precyzyjne oznaczenie by nie było, próbki środowiskowe rzadko można poddawać analizie bez wcześniejszego przygotowania, jako że stanowią one często złożone matryce zawierające liczne chemiczne i fizyczne czynniki zakłócające [1-3]. Niemal każda próbka musi zostać poddana odpowiedniemu przygotowaniu mającemu na celu wydzielenie analitu z matrycy, co pozwala na przeprowadzenie właściwego pomiaru. W przypadku bardziej złożonych próbek konieczne może być stosowanie kilku procedur sprawiając, że przygotowanie próbki przed pomiarem staje się etapem krytycznym dla całego procesu analitycznego [1,2,4]. Usprawnianie szybkości i precyzji stosowanych technik pomiarowych wymaga opracowywania bardziej efektywnych metod przygotowania próbek pozwalających na wydajniejsze, prostsze i szybsze wydzielenie analitu z matrycy środowiskowej.

Jedną z najstarszych metod separacji jest ekstrakcja ciecz-ciecz (LLE), wciąż szeroko stosowana pomimo wymagania znaczących nakładów czasu i pracy oraz konieczności stosowania dużych ilości rozpuszczalników organicznych będących często związkami toksycznymi [1-3]. Wady te czynią LLE metodą mało praktyczną, zostają jednak zmarginalizowane dzięki stosowaniu nowszych technik, takich jak ekstrakcja do fazy stałej.

Ekstrakcja do fazy stałej (SPE) jest obecnie jedną z najszerzej stosowanych metod separacyjnych; na przestrzeni lat poddawana była różnym modyfikacjom, prowadzących do powstania różnych jej wariantów: mikroekstrakcja do fazy stałej (SPME), jonowymienna ekstrakcja do fazy stałej (IE-SPE), magnetyczna ekstrakcja do fazy stałej (MSPE), i inne. Charakteryzują się one znacznie szybszym przebiegiem procesu i mniejszym wymaganym nakładem pracy w porównaniu do LLE przy wyższej efektywności i selektywności. SPE i jej pochodne są również łatwe do zautomatyzowania i sprzężenia z innymi metodami kondycjonowania próbek, jak również z technikami pomiarowymi [1-3,5].

Dyspersyjna ekstrakcja do fazy stałej (dSPE) jest jedną z modyfikacji techniki SPE, która dzięki publikacji Anastasiadesa i in. z 2003 roku opisującej wydajną procedurę kondycjonowania próbki w ekstrakcji pestycydów z produktów rolnych, cieszy się stale rosnącą popularnością. W tej bardzo prostej technice stały sorbent wprowadzany jest bezpośrednio do ciekłego roztworu próbki, a cała procedura opiera się jedynie na wytrząsaniu i odwirowaniu. Takie podejście zapewnia maksymalizację powierzchni kontaktu między sorbentem a próbka, pozwalając na szybkie osiągnięcie stanu równowagi. Dodatkowo, ze względu na wymagania jedynie niewielkich ilości sorbentu i rozpuszczalników, metodę tą można uznać za bardziej przyjazną środowisku od standardowej ekstrakcji do fazy stałej, bez straty efektywności [2,5,6].

dSPE szybko znalazła uznanie jako cenne uzupełnienie procedury kondycjonowania próbek szeroko znanej jako metoda wielopozostałościowa QuEChERS, prowadząc do opracowania europejskich (CSN EN 15,562) oraz amerykańskich (AOAC 2007.01) norm opisujących metody oznaczania pestycydów przy użyciu technik QuEChERS-dSPE. Najczęściej spotykane w sprzedaży zestawy opracowane zgodnie z tymi standardami zawierają przynajmniej jeden z trzech materiałów stosowanych jako sorbenty dSPE: sadza grafityzowana (GCB), amina pierwszo-, drugorzędowa (PSA) lub żel krzemionkowy modyfikowany oktadecylowymi łańcuchami alifatycznymi (C18). Jednocześnie liczne nowe materiały są badane pod kątem przydatności w dSPE, w miarę jak spektrum potencjalnych zastosowań dla tej techniki rośnie [2,7]. Jak pokazano na Rysunku 1 materiały znajdujące zastosowanie jako sorbenty charakteryzują się różnymi strukturami funkcjonalnymi, które można też poddawać dalszej modyfikacji dla osiągnięcia wyższej efektywności i selektywności ekstrakcji.



Rysunek 1. Przykłady podstawowych struktur funkcjonalnych sorbentów SPE
 Figure 1. Examples of basic functional structures of SPE sorbents

Celem pracy jest przybliżenie nowych, interesujących materiałów zaprezentowanych w ciągu ostatnich kilku lat jako wykazujących potencjał do wykorzystania jako sorbenty w dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej. Zaobserwować można zainteresowanie badaniami nad nowymi możliwościami zastosowania techniki dSPE oraz zwiększeniem efektywności już stosowanych rozwiązań poprzez użycie nowo opracowanych nanomateriałów. W pierwszej części przeglądu przedstawiono ostatnie doniesienia o aplikacjach w procedurach dSPE szeroko znanych i stosowanych klasycznych sorbentów na bazie krzemionki i węgla oraz ich modyfikacji, w tym także grafenu i nanorurek węglowych. Kolejna część artykułu skupi się na opisach zastosowań współczesnych nanomateriałów takich jak nanocząstki magnetyczne, polimery z nadrukiem molekularnym czy wodorotlenki dwuwarstwowe.

Najciekawsze z przedstawionych metod analitycznych poddane zostały krytycznej ocenie opartej na uzyskanych wynikach i parametrach walidacyjnych.

1. SORBENTY NA BAZIE ŻELU KRZEMIONKOWEGO

Krzemionka, głównie w postaci żelu krzemionkowego jest jednym z najstarszych i najszerzej stosowanych sorbentów w ekstrakcji do fazy stałej, typowo stosowana w procedurach opartych na normalnym układzie faz [1]. Brak grup funkcyjnych znacząco zawęża możliwości sorpcji, krzemionka charakteryzuje się również niską tolerancją pH, wady te są jednak niwelowane przez łatwość z jaką można modyfikować powierzchnię tego materiału. Biorąc pod uwagę jak prosty i tani jest on w produkcji, oraz jego wytrzymałość mechaniczną i odporność na pęcznienie i kurczenie nietrudno zrozumieć jego popularność. Opracowane

w ostatnich dekadach krzemionki mezoporowate pozwalają dodatkowo na zwiększenie już znakomitej powierzchni aktywnej dzięki charakteryzującej je uporządkowanej strukturze wewnętrznej, obejmującej równomiernie ułożone mezopory [8-11].

Ostatnie próby modyfikacji standardowego żelu krzemionkowego nie przyniosły jednoznacznych pozytywnych wyników. Literatura opisuje immobilizację na nośniku krzemionkowym złożonych aminopochodnych związków organicznych i aplikację otrzymanych sorbentów w procesie ekstrakcji metali ziem rzadkich [12] oraz fosfoprotein [13] stosując technikę dSPE. Materiały wykazują pożądane charakterystyki, takie jak wysoka selektywność czy możliwość wielokrotnego stosowania jednak brak konkretnych danych liczbowych (Tabela 1) uniemożliwia pełną ocenę proponowanej metodyki. Fuh i in. zbadał silanizowaną krzemionkę modyfikowaną kopolimerem na bazie metakrylanu laurylu jako sorbent w procesie dSPE-HPLC-UVD oznaczając śladowe ilości herbicydów [14] i uzyskując wyniki bardzo zbliżone do przytoczonych danych literaturowych. Jakkolwiek na użyteczność metody negatywnie wpływa stosunkowo niewielki zakres stężeń, to na uwagę zasługują bardzo małe ilości sorbentu i próbki badanej konieczne do przeprowadzenia analizy.

Spośród badań przeprowadzonych z wykorzystaniem krzemionkowych materiałów mezoporowatych szczególną uwagę zwraca zastosowanie dostępnego w handlu materiału SBA-15 modyfikowanego metforminą i jej pochodną do izolowania jonów metali ciężkich z próbek żywności [10,15]. Porównanie uzyskanych wyników z cytowanymi danymi literaturowymi pozwala stwierdzić, że proponowana metoda jest niemal tak efektywna jak analiza z wykorzystaniem spektrometrii mas sprzężonej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS). Sam sorbent wykazał zaskakującą zdolność adsorpcji analitu, scharakteryzowaną współczynnikiem wzbogacenia (EF) na poziomie 1800, jednak należy zaznaczyć, że jego przygotowanie jest procesem skomplikowanym. Uzyskanie tak wysokiej precyzji pomiaru wymagało też zastosowania dodatkowego etapu kondycjonowania próbek, którym była mikroekstrakcja ciec-ciecz w obecności surfaktantu lub wspomagana ultradźwiękami mikroekstrakcja emulsyjna.

Kolejnym, równie złożonym materiałem, wymagającym podobnie żmudnego procesu syntezy jest sorbent łączący charakterystykę krzemionki mezoporowatej i cieczy jonowych, zastosowany do oznaczania zawartości syntetycznych fitohormonów w ziołach szeroko stosowanych w chińskiej medycynie ludowej [8]. Prostota procedury nieodbiegająca od standardu dSPE oraz wyniki analizy wyraźnie przewyższające cytowane dane literaturowe sugerują, że ewentualne koszty zakupu bądź produkcji sorbentu są jedyną wadą opisywanej metody.

Tabela 1. Sorbenty na bazie żelu krzemionkowego
Table 1. Silica-based sorbent

Material	Analit	Próbka	Odzysk [%]	Czułość ^a [ng L ⁻¹]	Detektor	Lit.
IL-WFOMS	środki kontroli wzrostu	ziona	77.6–98.3	3 – 8 ^b	HPLC-FLD	[8]
MSN-NH ₂	barwniki	żywność	80.0–116.8	0.10, 0.30	HPLC-DAD	[11]
SiO ₂ -BPHA	metale ziem rzadkich	wodny roztwór	-	-	ICP-OES	[12]
NIPAAm-co-ABTA _{0.35} @SiO ₂	α-kazeina	żywność	-	-	HPLC-DAD	[13]
LMA-HEDA@SiO ₂	herbicydy	środowiskowa	80.1–97.9	27 – 53	HPLC-UV	[14]
QTA-MCM-48	EDC	środowiskowa	95.4–104	1.2 – 2.6	HPLC-FLD	[16]
HMS-RPC8-SAX2	polifenole	żywność	70–101	1 – 560	UHPLC-MS/MS	[9]
HMS-C18	polifenole	żywność	48–103	10 – 50	UHPLC-MS/MS	[17]
SBA-15/Met	Cd, Ni, Pb	środowiskowa, żywność	97.9–101.5	1 – 2	GFAAS	[10]
SBA15/CCMet	Cd, Pb	środowiskowa, żywność	96.4–101.9	0.2, 0.5	GFAAS	[15]

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

2. SORBENTY NA BAZIE WĘGLA

Znakomita stabilność chemiczna, mechaniczna oraz termiczna, wysokie wartości powierzchni właściwej i pojemności sorpcyjnej, ale także stosunkowo niskie koszty eksploatacji sprawiają, że węgiel w różnych postaciach od wielu lat jest szeroko stosowany do usuwania ksenobiotyków ze środowiska. Jako że są to charakterystyki wysoko cenione u sorbentów stosowanych w technikach separacyjnych naturalnym jest, że węgiel przyciągnął uwagę potencjałem do wykorzystania w SPE. W istocie, jak wcześniej wspomniano sadza grafityzowana jest jednym z podstawowych materiałów dostępnych w standardowych zestawach do procedury kondycjonowania QuEChERS jako sorbent dSPE [6,18-20].

Najczęściej stosowane w SPE postaci węgla obejmują nanorurki węglowe (CNT), grafit i grafen. Opisywane są również próby wykorzystania węgla aktywnego (AC), modyfikacji węgla otrzymanej przez chemiczną bądź termiczną aktywację materiału pochodzenia naturalnego lub syntetycznego o wysokiej zawartości węgla. Jako prekursorzy używać można pewne typy odpadów, jak na przykład zużyte opony, ale badane pod tym kątem są też biomateriały takie jak łupiny orzechów, skórki pomarańczy i inne. W zależności od rodzaju użytego prekursora, jak również zastosowanej metody aktywacji właściwości fizykochemiczne otrzymanych produktów mogą się znacząco różnić [18,21]. Mając to na uwadze Ebrahimi i in. przeprowadził badania nad zastosowaniem węgla

aktywnego pochodzącego z pestek wiśni do ekstrakcji miedzi połączonej z oznaczeniem za pomocą płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej (FAAS) [21]. Proces przygotowania sorbentu zawierał etapy zarówno chemicznej jak i termicznej aktywacji oraz dodatkowo modyfikację kwasową i mikrofalową. Otrzymany materiał, nazwany AMM-AC charakteryzował się bardzo dobrą pojemnością sorpcyjną osiągając wartość EF równą 100, wyższą niż w każdym z przytoczonych przykładów literaturowych. Podobnie wysoka była czułość pomiaru, pokazana w Tabeli 2. Przydatność metody oceniono na podstawie ekstrakcji i oznaczania miedzi w próbkach mleka, makaronu i ryżu z dodatkiem analitu, uzyskując wysokie wartości odzysku przy jednoczesnej dobrej wytrzymałości sorbentu pozwalającej na jego kilkukrotne wykorzystanie. Wydajność proponowanej metody może konkurować z najlepszymi wynikami cytowanymi z literatury, jednak rozważając jej zastosowanie należy pamiętać o potencjalnie istotnej wadzie ujawnionej w trakcie testów selektywności: sorbent AMM-AC wykazał niestety niską tolerancję dla obecności w matrycy jonów Co^{2+} , Ni^{2+} i Pd^{2+} .

Bardzo ciekawym przykładem zastosowania węgla aktywnego są badania nad możliwością aplikacji sorbentu AC otrzymanego przez aktywację chemiczną węgla pochodzącego z utylizacji zużytych opon osadzonego na nośniku poliakrylonitrylowym [18]. Oznaczenie fluorochinolonów techniką HPLC-DAD po uprzednim kondycjonowaniu dSPE charakteryzowała wysoka czułość, odnotowano również znakomite wartości odzysku a sorbent wykazał wyraźny spadek efektywności dopiero po dziesięciu cyklach sorpcyjnych.

2.1. GRAFIT I GRAFEN

Grafit jest naturalnie występującym, krystalicznym alotropem węgla o budowie heksagonalnej. Cieszy się niesłabnącą popularnością w chromatografii i ekstrakcji dzięki wysokim wartościom powierzchni właściwej, a więc także i pojemności sorpcyjnej, dobrej odporności mechanicznej, elektrycznej i termicznej, przewodnictwu oraz obojętności chemicznej. Te znakomite właściwości są jednak jeszcze wyraźniejsze w przypadku grafenu, nowo odkrytego materiału otrzymanego z grafitu, który najprościej opisać jako pojedynczą warstwę grafitu: dwuwymiarowa płaszczyzna o grubości jednego atomu zbudowana z heksagonalnie ułożonych atomów węgla. Jako że pierścienie węglowe tworzące tą strukturę wykazują właściwości aromatyczne, posiada ona wyraźny system zdelokalizowanych elektronów π , umożliwiającą wchodzenie w interakcje z innymi związkami aromatycznymi. Dodatkowo jego pochodne, takie jak tlenek grafenu (GO), mogą być modyfikowane dla uzyskania dalszej funkcjonalności [22,23].

Grafen wykazuje tendencję do agregacji, co znacznie pogarsza jego własności sorpcyjne, prowadzono więc liczne badania nad zapobieganiem temu zjawisku, najczęściej poprzez modyfikację powierzchni grafenu lub też jego immobilizację na nośniku [19,22-26]. Al-Wekil i in. zaproponował ciekawą metodę oznaczania zawartości welpataswiru w próbkach biologicznych, w której procedurę dSPE przy użyciu zredukowanego tlenku grafenu (RGO) przeprowadzono w obecności nanocząstek wodorotlenku kobaltu (CHNP) [27]. Dodatek CHNP spełnił w tym procesie dwie funkcje: zapobiegł agregacji grafenu zapewniając wysoką powierzchnię właściwą sorbentu, oraz znacząco zredukował jego wiązanie z surfaktantem stosowanym w procesie ekstrakcji w punkcie zmętnienia przez utworzenie wiązań wodorowych RGO-CHNP. Układ ten wykazał wysoką tolerancję dla potencjalnie zakłócających związków i jonów i wykazał spadek efektywności dopiero po szóstym powtórzeniu ekstrakcji. Czułość pomiaru i pozostałe parametry przedstawione w Tabeli 2 świadczą o bardzo wysokiej efektywności metody, porównywalnej z najlepszymi systemami przedstawionymi w literaturze.

Część badaczy skupiła się na możliwości zastosowania w ekstrakcji grafitowego azotku węgla. Mezoporowaty grafitowy azotek węgla użyty został do zateżenia sulfonamidów w próbkach środowiskowych w procesie ekstrakcji dyspersyjnej wspomaganiej kolumnowo (CA-dSPE) [28]. Seria eksperymentów standardowymi metodami SPE i dSPE przeprowadzona została w celach porównawczych i co warto odnotować: żadna z nich nie przyniosła wyników ekstrakcji sulfonamidów przewyższających, czy nawet zbliżonych do tych uzyskanych dzięki CA-dSPE. Połączenie tej metody kondycjonowania z pomiarem HPLC-DAD zapewniło wysoką czułość oznaczenia przy znacznie niższym zużyciu rozpuszczalników niż w cytowanej literaturze; sorbent wykazał również zadowalającą wytrzymałość. Inna modyfikacja tego materiału, nazwana „jedwabistym” grafitowym azotkiem węgla (V-g-C₃N₄) została użyta w metodzie monitorowania kwasów fenoksykarboksylowych w próbkach środowiskowych [29]. Dzięki zastosowaniu do syntezy wodnego roztworu mocznika otrzymano produkt o złożonej, porowatej strukturze, którą autorzy przyrównali do jedwabiu. Zastosowanie systemu jonizacji i bezpośredniej analizy w czasie rzeczywistym (DART) sprzężonego z detektorem MS pozwoliło na osiągnięcie znakomitej czułości pomiaru znacznie przewyższającej nie tylko porównawczą analizę techniką HPLC-UVD ale również wszystkie cytowane źródła literaturowe przy wykorzystaniu zaledwie 1 mg sorbentu. Biorąc pod uwagę prostotę przygotowania V-g-C₃N₄ jedynymi wadami opisywanej metody wydają się być stosunkowo niska wydajność procesu ekstrakcji oraz złożoność aparatu pomiarowego.

2.2. NANORURKI WĘGLOWE

Nanorurki są alotropowymi formami węgla pokrewnymi fulerenom i grafenowi. Podobnie do fulerenów tworzą trójwymiarowe struktury zbudowane z atomów węgla uporządkowanych w heksagonalną siatkę, jednak w odróżnieniu od nich nie organizują się w zamknięte bryły a w otwarte walce. Nanorurki jednościenne (SWCNT) można obrazowo opisać jako pojedynczą warstwę grafenu zwiniętą w tubkę, rurki wielościenne (MWCNT) zbudowane są z wielu warstw podobnie jak w graficie.

Odkryte w ostatnich dekadach materiały CNT wykazują znakomite, unikalne własności elektryczne, mechaniczne i chemiczne szybko przyciągając uwagę naukowców na całym świecie. Wysoka odporność termiczna i chemiczna, znacząca pojemność sorpcyjna, zdolność do interakcji ze związkami aromatycznymi oraz możliwość modyfikacji powierzchni otwierają fascynujące możliwości aplikacyjne. Dopiero w ostatnim czasie jednak zaczęto aplikować je w procedurach dSPE pomimo uznania jako wydajne sorbenty, jakim od lat się cieszą [4,30,31]. Seria prac opublikowana przez Paszkiewicz i in. opisuje efektywność kilku typów materiałów MWCNT w aplikacjach dSPE w metodach analitycznych oznaczania różnych substancji takich jak WWA [4,31], metale ciężkie [4] czy farmaceutyki [31,32]. Przeprowadzono teoretyczne i laboratoryjne badania modyfikowanych jak i niemodyfikowanych nanorurek o zróżnicowanych kształtach, długościach i średnicach. Znakomite wyniki osiągnięte dzięki sprzężeniu kondycjonowania dSPE ze standardowymi pomiarami GC-MS czy LC-MS (Tabela 2) obrazują wysoki potencjał sorbentów MWCNT. Elastyczność tych materiałów z kolei podkreśla opis badania, w którym zastosowano MWCNT modyfikowane magnetytem do pomiaru zawartości gazowych WWA ze spalin silnika Diesla w obecności surfaktanta [33]. Wszystkie testowane węglowodory, w tym te najcięższe, takie jak chryzen czy indeno(1,2,3-cd)piren, zostały zaabsorbowane w roztworze wodnym a następnie wyizolowane za pomocą układu OH-MMWCNT@CTAB uzyskując dobre wartości odzysku analitu, co pozwoliło na oznaczenie GC-MS z wysoką czułością.

Intensywnie badane są także możliwości zastosowania materiałów MWCNT jako składników sorbentów łączących właściwości nanomateriałów i cieczy jonowych, zarówno ograniczając agregację nanorurek jak i zwiększając ich rozproszenie w wodzie. Te tzw. 'bucky gels' (BG) wykorzystano ostatnio w dSPE w proponowanych procedurach oznaczania zawartości chromu (Cr(III) i Cr(VI)) w wodzie [34] oraz pestycydów chloroorganicznych [35]. W tym drugim przypadku użyto magnetycznego materiału BG opartego na MWCNT i chlorku cholinylu, hydrofilowym rozpuszczalniku głęboko eutektycznym. Sprzężenie rozdzielania na chromatografii gazowej z pomiarem za pomocą detektora wychwyty elektronów

(MECD) zaowocowało pomiarem o wysokiej czułości, przewyższającej inne metodyki stosowane w cytowanych publikacjach. Dodatkowymi zaletami tych materiałów jest wysoka pojemność, z wartościami EF w przedziale 305 – 335 oraz niezwykle krótki czas ekstrakcji, która w przypadku pestycydów miała zajmować zaledwie kilka sekund. Stosunkowo znaczne rozbieżności w ilościach odzysku analitu wydają się być jedyną istotną wadą proponowanej metody.

Tabela 2. Sorbenty na bazie węgla

Table 2. Carbon-based sorbents

Materiał	Analit	Próbka	Odzysk [%]	Czułość ^a [ng L ⁻¹]	Detektor	Lit.
AC-PAN	antybiotyki	ścieki	98 – 103	50 – 200	HPLC-DAD	[18]
AMM-AC	Cu	żywność	95.7 103.6	310	FAAS	[21]
ACF	pestycydy	żywność	97 – 120	1.14 – 5.89 ^b	GC-ECD, GC-MS/MS	[36]
GO@SiO ₂	melatonina, tryptofan	żywność	89.1 114.8	50,000 100,000	HPLC-DAD, UPLC-MS/MS	[19]
GO@SiO ₂	fitohormony	żywność	98.1 118.4	30,000 50,000	HPLC-UV	[22]
3D-Mag-CMGO	barwniki	ścieki	70 - 109	500 – 2480	UFLC-MS/MS	[24]
3D-Mag-CMGO	barwniki	środowiskowa	80.0 - 112	0.17 – 10.2	UFLC-MS/MS	[25]
3D-Mag-CMGO	famraceutyki	środowiskowa	78.0 - 109	0.034 – 0.63	UFLC-MS/MS	[26]
tri-BuA-RGO	pestycydy	żywność	72.1 120.5	0.33 – 16.5 ^b	UPLC-MS/MS, GC-MS/MS	[23]
RGO-CHNPs	węlpataswir	ustrojowa	97.96 103.0	40	CPE-FLD	[27]
G/Sep	WWA	ścieki	95.2 100.2	96 – 830	HPLC-FLD	[20]
G/Sep	ryboflawina	żywność	95 – 104	3000	FLD	[37]
MCN	sulfonamidy	środowiskowa	82.3 110.5	20 – 50	HPLC-DAD	[28]
V-g-C ₃ N ₄	pestycydy	środowiskowa	80.1 119.17	0.5	DART-MS	[29]
MWCNTs	WWA, Cd, Cr, Pb	środowiskowa	80.7 116.1	3 – 30	GC-MS/AAS	[4]
MWCNTs	WWA	środowiskowa	-	-	GC-MS	[30]
MWCNTs	famraceutyki	środowiskowa	85.99 120.1	1 – 8	LC-MS/MS	[31]
MWCNTs	β-blokery	środowiskowa	80.2 135.7	1	GC-MS, LC-MS/MS	[32]
MWCNT@CTAB	WWA	spaliny	72.65 96.54	9 – 100	GC-MS	[33]
QA-Mag-CCNTs	nadchlorany	biologiczna	85.2 - 107	0.00249 ^b	UFLC-MS/MS	[38]
PEG-CNT-MNP	farmaceutyki	biologiczna	98.9	-	HPLC-DAD, HPLC-MS/MS	[39]
M-BG	Cr	środowiskowa	94.4 - 106	100	FO-LADS	[34]
DES-MBG	pestycydy	środowiskowa	80 – 119	0.03 – 0.27	GC-MECD	[35]

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

UWAGI KOŃCOWE

Konieczność oznaczania śladowych ilości ksenobiotyków o różnych właściwościach fizykochemicznych obecnych w próbkach środowiskowych o złożonych matrycach wymusza poszukiwania coraz bardziej precyzyjnych i selektywnych metod pomiarowych. Spośród wielu znanych technik ekstrakcyjnych szeroko stosowanych do izolacji i zateżenia analitów poprzedzającego oznaczenie, dyspersyjna ekstrakcja do fazy stałej (dSPE) staje się coraz bardziej popularna w praktyce laboratoryjnej ze względu na swoją prostotę, szybkość, wydajność oraz liczbę zastosowań.

Nanomateriały oparte na różnych postaciach węgla, takich jak grafen czy nanorurki, są obecnie najczęściej badane pod kątem możliwości zastosowania w dSPE – jedynie w ostatnich kilku latach opublikowano ponad dwadzieścia artykułów w tej tematyce. Badania nad sorbentami na bazie krzemionki opisane zostały w dziesięciu artykułach.

Zaobserwować można silny trend modyfikowania klasycznych materiałów porowatych w celu uzyskania sorbentów hybrydowych łączących charakterystyki dwóch lub więcej typów materiałów. Taki wielofunkcyjny sorbent może wykazywać większą odporność fizykochemiczną bądź zyskać zdolność sorpcji dodatkowych analitów.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R.E. Majors, *Sample Preparation Fundamentals for Chromatography*, Agilent Technologies, Mississauga, ON, Canada, 2013.
- [2] M. Faraji, Y. Yamini, M. Gholami, *Analysis. Chromatographia* 2019, **82**, 1207.
- [3] A. Azizi, C.S. Bottaro, *J. Chromatogr. A* 2020, **1614**, 460603.
- [4] M. Paszkiewicz, M. Caban, A. Bielicka-Giełdoń, P. Stepnowski, *Talanta* 2017, **165**, 405.
- [5] M. Anastassiades, S.J. Lehotay, D. Štajnbaher, F.J. Schenck, *J. AOAC Int.* 2003, **86**, 412.
- [6] Y. Ma, D. Han, Y. Lei, T. Zhu, *Anal. Methods* 2018, **10**, 4680.
- [7] A. Lawal, R.C.S. Wong, G.H. Tan, L.B. Abdulra'uf, A.M.A. Alsharif, *J. Chromatogr. Sci.* 2018, **56**, 565.
- [8] R. Si, Y. Han, D. Wu, F. Qiao, L. Bai, Z. Wang, H. Yan, *Talanta* 2020, **207**, 120247.
- [9] N. Casado, D. Pérez-Quintanilla, S. Morante-Zarcelero, I. Sierra, *Microchim. Acta* 2019, **186**, 164.
- [10] M. Sadeghi, F. Shiri, D. Kordestani, P. Mohammadi, A. Alizadeh, *J. Iran. Chem. Soc.* 2018, **15**, 753.
- [11] P. Qin, Y. Yang, W. Li, J. Zhang, Q. Zhou, M. Lu, *Anal. Methods* 2019, **11**, 105.
- [12] O. Artiushenko, E.P. Ávila, M. Nazarovsky, V. Zaitsev, *Sep. Purif. Technol.* 2020, **231**, 115934.
- [13] X. Zhang, Q. Lu, C. Chen, X. Li, G. Qing, T. Sun, X. Liang, *Sci. Technol. Adv. Mat.* 2019, **20**, 858.
- [14] P.H. Kuo, S.L. Lin, M.R. Fuh, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2018, **98**, 830.
- [15] M. Sadeghi, E. Rostami, D. Kordestani, H. Veisi, M. Shamsipur, *RSC Adv.* 2017, **7**, 27656.
- [16] S. Zhang, F. Lu, X. Ma, M. Yue, Y. Li, J. Liu, J. You, *J. Chromatogr. A* 2018, **1557**, 1.
- [17] N. Casado, S. Morante-Zarcelero, D. Pérez-Quintanilla, J.S. Câmara, I. Sierra, *J. Agric. Food Chem.* 2019, **67**, 955.
- [18] K.M. Dimpe, P.N. Nomngongo, *J. Pharm. Anal.* 2019, **9**, 117.

- [19] J. Niu, X. Zhang, P. Qin, Y. Yang, S. Tian, H. Yang, M. Lu, *Food Anal. Methods* 2018, **11**, 2438.
- [20] R. Mateos, S. Vera-López, M. Saz, A.M. Díez-Pascual, M.P. San Andrés, *J. Chromatogr. A* 2019, **1596**, 30.
- [21] B. Ebrahimi, S. Mohammadiazar, S. Ardalani, *Microchem. J.* 2019, **147**, 666.
- [22] X. Zhang, J. Niu, X. Zhang, R. Xiao, M. Lu, Z. Cai, *J. Chromatogr. B* 2017, **1046**, 58.
- [23] G. Ma, M. Zhang, L. Zhu, H. Chen, X. Liu, C. Lu, *J. Chromatogr. A* 2018, **1531**, 22.
- [24] F.L. Lu, J.N. Liu, L.L. Shi, G.S. Chen, *Chin. J. Anal. Chem.* 2012, **39**, 39.
- [25] Y.G. Zhao, X.P. Li, S.S. Yao, P.P. Zhan, J.C. Liu, C.P. Xu, Y.Y. Lu, X.H. Chen, M.C. Jin, *J. Chromatogr. A* 2016, **1431**, 36.
- [26] X.H. Chen, Y.G. Zhao, Q.L. Qiu, Y. Zhu, J.Q. Min, M.C. Jin, *Anal. Methods* 2017, **9**, 4228.
- [27] M.M. El-Wakil, H.R.H. Ali, A.A. Marzouk, R. Ali, *RSC Adv.* 2018, **8**, 13292.
- [28] J. Zhang, W. Li, W. Zhu, Y. Yang, P. Qin, Q. Zhu, M. Lu, Z. Cai, *Microchim. Acta* 2019, **186**, 279.
- [29] J. Wang, J. Zhu, L. Si, Q. Du, H. Li, W. Bi, D.D.Y. Chen, *Anal. Chim. Acta* 2017, **996**, 20.
- [30] M. Paszkiewicz, M. Sikorska, D. Leszczyńska, P. Stepnowski, *Water Air Soil Pollut.* 2018, **229**, 253.
- [31] A. Jakubus, K. Godlewska, M. Gromelski, K. Jagiello, T. Puzyn, P. Stepnowski, M. Paszkiewicz, *Microchem. J.* 2019, **146**, 1113.
- [32] A. Jakubus, M. Gromelski, K. Jagiello, T. Puzyn, P. Stepnowski, M. Paszkiewicz, *Microchem. J.* 2019, **146**, 258.
- [33] M. Wang, S. Zhang, X. Zhang, D. Li, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2017, **207**, 012003.
- [34] S.M. Yousefi, F. Shemirani, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2017, **97**, 1065.
- [35] S.M. Yousefi, F. Shemirani, S.A. Ghorbanian, *Talanta* 2017, **168**, 73.
- [36] S. Singh, A. Srivastava, S.P. Singh, *Anal. Bioanal. Chem.* 2018, **410**, 2241
- [37] R. Mateos, S. Vera-López, A.M. Díez-Pascual, M.P. San Andrés, *Appl. Clay Sci.* 2018, **163**, 279.
- [38] Y.G. Zhao, Y. Zhang, F.L. Wang, J. Zhou, Q.M. Zhao, X.Q. Zeng, M.Q. Hu, M.C. Jin, Y. Zhu, *Talanta* 2018, **185**, 411.
- [39] Q. Zeng, Y.M. Liu, Y.W. Jia, L.H. Wan, X. Liao, *Mat. Sci. Eng. C* 2017, **71**, 186.

Praca wpłynęła do Redakcji 4 listopada 2021 r.