

Székelyhidi Rita

■ Széchenyi István Egyetem, Mezőgazdaság- és Élelmiszertudományi Kar, Élelmiszertudományi Intézet | szekelyhidir@gmail.com

# A szilárd fázisú mikroextrakciós technika

## Bevezetés

Hagyományosan a standard analitikai technikákat, például az infravörös vagy UV-VIS spektrometriát használják a kémiai komponensek detektálására a termelésben  $\mu\text{g/L}$ -es alsó kimutatósi határral. Bár gyakran ezeknek a kis mennyiségű szerves komponenseknek a koncentrációja túl kicsi ahhoz, hogy analizálni lehessen őket az említett eljárásokkal anélkül, hogy előzetes dúsítást végeznének [15, 31, 40].

A szilárd fázisú mikroextrakció (SPME) viszonylag új keletű technika, amely egyesíti a keverékből vett minta extrakcióját, valamint a dúsítás nélküli eredeti állapotban lévő minta egyszerűbb deszorpcióját az analitikai berendezésbe [35]. Ideális módszer folyadék halmazállapotú mintamatrixok elemzésére, ahol gyorsan megalapozható az egyensúly az SPME-eszköz, valamint az oldat vagy az oldat gőztere között.

A mikroextrakciós eljárások egyik nagy előnye, hogy minimális mennyiségű extraktumot igényelnek, mely lehet szorbens vagy folyadékfázis. Felhasználásuk rendkívül sokrétű, a környezeti, orvosi, törvényszéki, valamint élelmiszer-aroma- és illókomponens-vizsgálatok esetében az egyik leggyakrabban említett eljárás. Számos könyv és átfogó értekezés jelent meg, amelyeket teljes egészében a mintaelőkészítésnek és a mintavételi eljárások miniatürizálásának szenteltek [5, 9, 34, 36, 53].

Az extrakciós eljárások feloszthatók átfolyós, szakaszos, egyensúlyi és egyensúly előtti technikákra. Az első csoportba tartoznak az aprólékos, teljes kinyerést biztosító technikák, például a purge and trap, sorbent trap és a szilárd fázisú extrakció (SPE).

A második csoportba tartozik a teljes kinyerést biztosító folyadék/folyadék extrakció, szorlet- vagy szorbensextrakció, és a tökéletes kinyerést nem biztosító statikus gőztéranalízis, valamint az SPME és LLME (folyadék/folyadék mikroextrakció) eljárások.

Vannak módszerek, melyek egyensúlyi állapotban a teljes és részleges kinyerést is biztosítják, ilyen módszer a membránextrakció [34].

## Szilárd fázisú mikroextrakció (SPME)

Az SPME technika először az 1990-es években bukkant fel, mikor nyilvánvalóvá vált, hogy a mintaelőkészítés folyamata, beleértve a komponensek extrakcióját a minta mátrixból, a leglassabb lépés a vegyületek analízise során [35, 43]. Kezdetben az SPME alapja egy szilikával bevont szál volt. A szál elhelyezkedése alapján beszélhetünk gőztér-analízisről, mikor a szál a minta gőztérben helyezkedik el, vagy direkt mintavételről, amikor a szál a

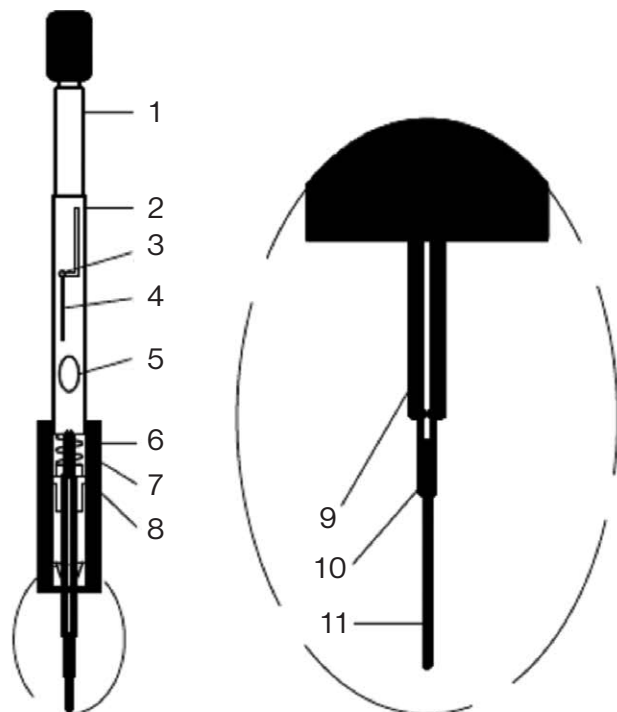
mintamatrixba merül. A vizsgálandó komponensekhez így gyorsabban juthatnak hozzá, és gyakran a reprodukálhatóság is sokkal jobb, mint más eljárások esetében [16, 39, 54]. Mivel a szál a mintavétel során már koncentrálna a vizsgálandó vegyületeket, feleslegessé váltak a hagyományos, munkaigényes dúsítási eljárások [43, 51]. A mintavételt követően a szál közvetlenül az analitikai mérőműszerbe helyezhető, mely leggyakrabban gázkromatográf-tömegspektrométer (GC-MS) vagy folyadékkromatográf-tömegspektrométer (LC-MS) berendezés. A mérőberendezésben a komponensek deszorbeálódnak a szálról és az adott műszerrel detektálhatók.

A különböző fázisok megoszlása kulcsfontosságú eleme az SPME technikának [35, 48]. Bármely vegyületről és alkalmazási módról legyen is szó, mindig jelen van a megoszlási állandó ( $K_{fs}$ ) az SPME-szál (szilárd fázis) és a minta gőztere (gázfázis) vagy a mintaoldat (folyadékfázis) között. Az SPME-szálnak kisebb a térfogata (hővezetőleg  $0,5 \mu\text{L}$ ), mint a mérendő fázis térfogata (több mL is lehet), ezért az egyensúly az egyes fázisok között általában gyorsan beáll [41].

A Pawliszyn és munkatársai által kifejlesztett SPME módszert széles körben alkalmazzák illékony és félillékony szerves vegyületek elemzésére [3, 56], illékony szennyező anyagok vizsgálatára élelmiszerekben és vizekben [24], valamint élelmiszerek aromakomponenseinek elemzésére. Ez az egyszerű és oldószermentes módszer eredményesen alkalmazható gőztérből történő mintavételre, amelyről az utóbbi években számos közlemény látott napvilágot [8, 10, 13, 28, 29, 55]. Ugyancsak jól alkalmazható lipidek autooxidációs bomlása során keletkező illékony aldehidek vizsgálatára [17], ezzel számos információt szolgáltatva az élelmiszerek avasodását, minőségi romlását előidéző autooxidációs folyamatok tanulmányozásához.

A mintavétel során egyensúlyt hoznak létre a mintamatrix és a folyékony polimer film bevonatú állófázist tartalmazó kvarcszál között. Az egyensúlyi állapotban az SPME-szálna extrahálódott komponensek mennyiségére a következő összefüggés írható fel:  $m_x = K_{fs} V_f C_i$ , ahol  $m_x$  a szálna extrahálódott komponensek mennyisége,  $K_{fs}$  a megoszlási állandó a szál és a minta között,  $V_f$  a szál térfogata,  $C_i$  az extrahálandó komponensek kezdeti koncentrációja [6, 35]. Ez az összefüggés csak akkor érvényes, ha a minta térfogata ( $V_s$ ) lényegesen nagyobb, mint az SPME-szál térfogata (pl.:  $V_s \gg K_{fs} V_f$ ) [18].

Ha megegyező térfogatú SPME-szálat alkalmaznak, kijelenthető, hogy  $m_x$  egyenesen arányos  $c_i$ -vel. A kezdeti kalibrációt követően, melynek során kalibráljuk a szálat a körülményekre és az időre, rutinná válik a célkomponensek meghatározása a mintamatrixból [35]. Mivel a készülék hordozható és könnyen használ-



1. ábra. Az SPME-készülék és -szál felépítése (saját forrás).

1) dugattyú; 2) tok; 3) dugattyúrögzítő csavar; 4) z vágat; 5) a szál típusát jelző szinkódos ablak; 6) a tű hosszát szabályozó egység; 7) feszítőrugó; 8) tömítőszepetum; 9) szepetumlyukasztó tű; 10) szálrögzítés; 11) szilikaszál

ható, az eljárást gyors módszerként vagy GC–MS minta-előkészítésként alkalmazzák. Az SPME-készüléket és a szál felépítését az 1. ábra szemlélteti.

A vizsgálat során az SPME-szálat a mintamatrix gőzterébe viszik, ahol a gőztér komponenseinek egy része a megoszlás következtében oldódik, és nagymértékben feldúsul a polimer filmben. Az egyensúly eléréséhez szükséges idő függ a komponensek megoszlási állandójától és az állófázis vastagságától. A szelektivitás elérhető az állófázis anyagának és vastagságának változtatásával.

Az extrakciót követően a szálat a mérőműszer injektorába juttatják, és ott magas hőmérsékleten, a megoszlási hányados nagymértékű csökkenése következtében, az oldott komponensek a szálat elhagyva a vivőgázzal a kolonnára jutnak. Mivel oldószert nem injektálnak és a komponensek gyorsan deszorbeálódnak az oszlopra, rövid, szűk belső átmérőjű kolonnákat kell alkalmazni. Ez jelentősen lerövidíti az elemzési időt, nagymértékben csökkenti a kimutatási határt, ugyanakkor megfelelő felbontást biztosít. [30]

Az SPME mintavételi és injektálási folyamatot a 2. és 3. ábrák szemléltetik. Az SPME egyszerű és oldószertmentes mintavételi módszer, amellyel a komponensek feldúsulása folytán az érzékenység nagyfokú növelése érhető el.

### Az SPME-szál kialakítása

A hengeres kialakítású szilikaszál egy rozsdamentes acélcsőhöz csatlakozik, mely tartást biztosít a mintavételezések során. Ez a rozsdamentes acélcsővezet egy speciálisan kialakított fecskendőszerű szerkezethez kapcsolódik, tehát az SPME-szál elhelyezkedhet a tokon kívül, de vissza is lehet bele húzni, amennyiben ez szükséges.

A szilikaszál vékony filmréteggel van bevonva, mely  $\mu\text{m}$ -es vastagságú és polimer állófázisként funkcionál. A szálak többször felhasználhatók és cserélhetők.

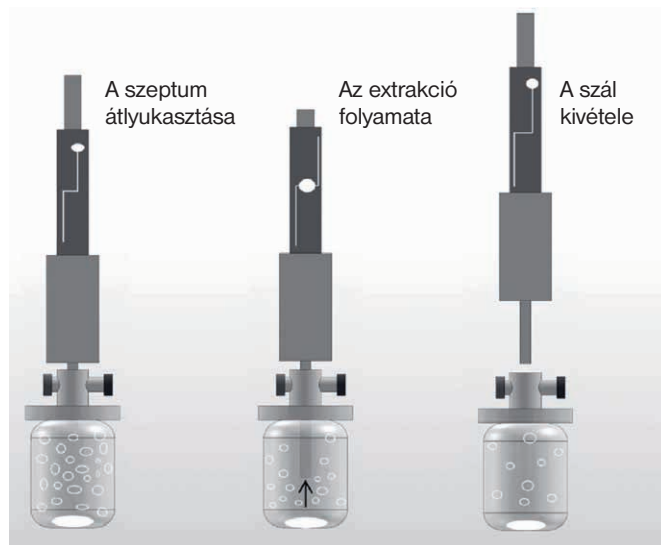
A kis méretnek és a hengeres kialakításnak több előnye is van, ezek közül a legfőbb, hogy a szál könnyen a mintába vagy a minta gőzterébe helyezhető mintavételezés céljából, és ezt követően könnyen a GC vagy a HPLC mintabeviteli egységébe vihetik, ahol végbemegy a deszorpció.

A megbízható eredmény érdekében a dugattyú mozgását és időzítését kontrollálni kell a mintakomponensek adszorpciója és deszorpciója során. A helytelen szabályozás következtében értékes analitok veszhetnek el. Ennek megelőzése érdekében az SPME-szál kimeneti nyílása tömítőszepetummal van ellátva, de bizonyos mértékben a szál hűtése is akadályozza az analitok elvesztését [6].

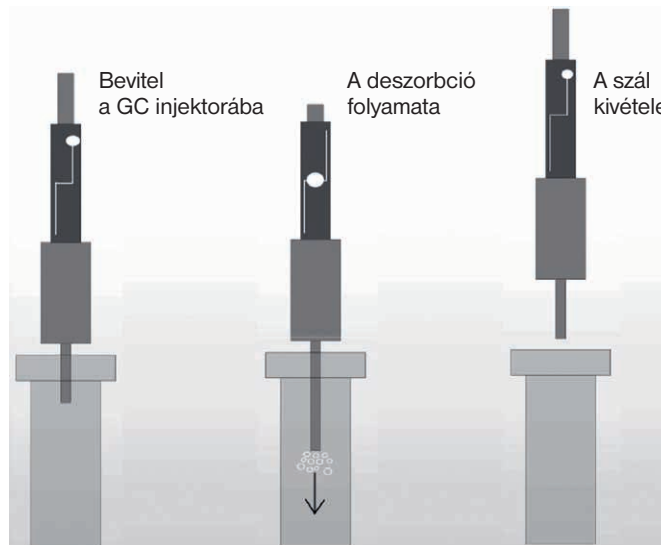
### Az SPME-szál anyaga

Az SPME módszer nagy előnye a szál bevonatának változatossága. Kereskedelmi forgalomban elérhetők a polidimetilsziloxán (PDMS), carbowax (CW) és poliakrilát (PA) szálak, ezek külön-

2. ábra. Az extrakció folyamata (saját forrás)



3. ábra. A deszorpció folyamata (saját forrás)



böző bevonatot kapnak a vizsgálni kívánt komponens tulajdonságainak megfelelően [19]. Az SPME-bevonatok folyamatos fejlesztése új felhasználási területeket tár fel, és lehetőséget nyújt bizonyos mértékben az extrakció specifikussá tételére [57].

A különböző anyagú szálak széles polaritáskálán kínálnak lehetőségeket az illékony és nem illékony komponensek extrahálására. A kombinált anyagú szálak mindig szélesebb skálán biztosítanak extrahálási lehetőségeket, mintha önállóan alkalmaznák az egyes anyagokat [45].

Az első SPME-szál anyagának a PDMS-t használták [35, 43]. Ahogy a neve is mutatja, ez az anyag a sziloxán polimerje és legelterjedtebben a szálóptikák gyártásakor használják. A PDMS apoláros, ebből következik, hogy hatékonyan alkalmazható apoláros vegyületek mintavételezésére. A PDMS-szálát DI-SPME (közvetlen merítéses) technika esetében kizárólag akkor alkalmazzák, ha víz a mintamátrix, valamint elterjedt a HS-SPME (gőztéranalízis) technika esetében. Ez a száltípus a szerves oldószerektől degradálódik és deformálódik. A PDMS SPME-szálak alkalmazhatóak alkoholok, észterek, aldehidek és terpének analízisére, és gyakran használják más száltípusok bevonataként is.

A PA SPME-szálak szerves polimerekből épülnek fel, melyeket akrilsav monomerekkel módosítanak, ezek a szálak egyaránt ajánlottak poláros és apoláros vegyületek mintavételezésére is [27], mivel sokkal ellenállóbbak a szerves oldószerekkel szemben, mint a PDMS-szálak [35]. A PA SPME-szálak kevésbé deformálódnak vízben, de ha a vízbe vízoldható szerves oldószer kerül, az a szál túlzott deformálódásához és degradálódásához vezet. A vízben lejátszódó deformálódás magyarázatot ad arra, hogy a PA SPME-szálak alkalmazása miért nem terjedt el tejk, borok, zöltségek és gyümölcsök mintavételezésekor [14].

Az utóbbi időben az SPME-szálak anyagaként elterjedtek a DVB, a CAR és a CBW anyagok. Annak ellenére, hogy a szálak különböző kémiai anyagokból épülnek fel, mind a DVB, mind a CAR különböző átmérőjű pórusokkal rendelkeznek, melyekben megkötik a mintakomponenseket. Ezek a pórusok lehetnek makropórusok ( $\phi > 50$  nm), mezopórusok ( $\phi 2-50$  nm) és mikropórusok ( $\phi < 2$  nm).

A legelterjedtebb szálak a PDMS polimer szálak, melyekhez DVB és CAR részecskéket csatolnak [35]. A PDMS polimer kötőanyagként viselkedik és a részecskéket a szálhoz köti. A PDMS önmagában is elegendő pórusokkal rendelkezik a vizsgálati komponensek megkötéséhez, de a három anyag kombinálásából egy tripla fázissal rendelkező DVB-CAR-PDMS szál hozható létre, melynek alkalmazása széles körben elterjedt.

A DVB-részecskék polimerizált alkiláncokból tevődnek össze, melyekhez fenilcsoportokat kapcsolnak. A részecskéket a polimerizáció követően rendkívül nagy mezoporozitás jellemzi [35]. Ez a porozitás kihasználható az illékony és félillékony vegyületek analízisére. A DVB-PDMS szálak polaritása a PDMS- és a PA-szálak polaritása közé esik [2].

A CAR-részecskéket szénalapú hálós szerkezet építi fel, ennek a molekulárcsnak speciális pórusátmérője van, így a CAR szelektíven képes elválasztani a vegyületeket, beleértve azokat is, melyeknek speciális (jellegzetesen 35–150 g/mol) molekulatömegük van [35]. A DVB anyagával összehasonlítva a molekulárcs pórusai általában alagút formában jelennek meg a részecskék között, és ez a struktúra megkönnyíti a célkomponensek megkötését azokkal a struktúrákkal szemben, ahol egyetlen pórus van. A CAR-bázisú szálak szélesebb skálán alkalmasak a változatos molekulatömegű vegyületek extrahálására, mint a DVB-bázisú társaik.

A CBW-szálak DVB és polipropilén-glikol keverékéből állnak és a PA SPME-szálak alternatívái, de alkalmazásuk előnyösebb kis forrponú alkoholok meghatározásakor [47].

## Az SPME módszer típusai

Az SPME-mintavétel általánosságban véve három különböző módon folyik. A legelterjedtebb módja a headspace SPME (HS-SPME), ahol a szilárd fázisú mikroextrakciós szálát a mintamátrix gőzterébe helyezik [35]. A gőztéranalízises SPME eljárás során két lépésben kell egyensúlyi állapotot létrehozni. Első lépésben a mintamátrix és a gőzfázis alkotói között, majd ezt követően a gőztér és a mintavételi szálba oldódott komponensek között kell beállni az egyensúlynak. Ez az extrakciós mód védi a szálát a különböző káros hatásoktól, amilyen például a nem illékony vagy nagy molekulatömegű anyagokkal való érintkezés. A HS-SPME módszer másik előnye, hogy lehetővé teszi a mintamátrix módosításait (pl. pH korrigálása).

A második legelterjedtebb SPME módszer a „direkt alámerítés” (DI-SPME), ahol a szálát közvetlenül a mintaoldatba merítik [50]. Bár néhány összetett mintamátrix, például a tej, negatív hatással vannak az SPME-szálra, számos minta esetében alkalmazható a DI-SPME módszer [1, 25, 33]. Az extrakció felgyorsítása érdekében bizonyos mértékű kevertetés szükséges folyadék-minták esetében. Gáz halmazállapotú minta esetén a természetes gázáram elegendő ahhoz, hogy viszonylag gyorsan elérjék a fázisok közötti egyensúlyi állapotot. Az SPME-szál eltömődése a DI-SPME-mintavétel során csökkenti az eredmények ismételtetését köszönhetően a mintamátrixban jelen lévő nagy molekulatömegű komponenseknek, melyek a szálra tapadhatnak, vagy meggátolhatják a kisebb komponensek megkötődését. Az SPME-szál eltömődése csökkenthető egyes mátrixkomponensek eltávolításával, például a tejszír elszappanosításával [52, 54], a mintaoldatba vitelével [11], a pH szabályozásával [20, 42] vagy a minta sótartalmának növelésével [6, 12, 38, 46, 49].

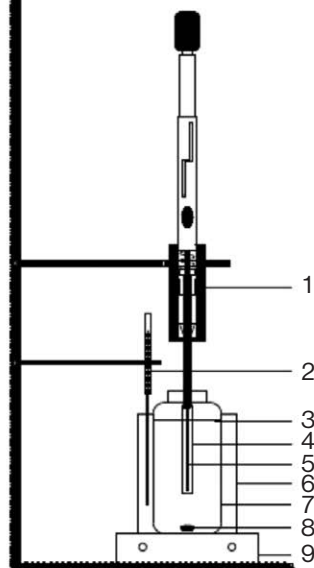
A DI-SPME módszerrel történő policiklikus aromás szénhidrogén-vegyületek azonosításának reprodukálhatósága jónak bizonyult (5,24–18,25%), és a linearitás is megfelelő volt ( $R^2 = 0,896-0,998$ ). Ezzel a mintavételi eljárással a policiklikus aromás szénhidrogének kimutatási határa 0,008–0,138 ng/mL közé esett [26].

Újabb lehetőség a DI-SPME módszer alkalmazására, amikor az extrakciót szelektív membrán beiktatásával végzik (4. ábra), mely átengedi a vizsgálni kívánt komponenseket és ezzel egy időben távol tartja a nemkívánatos analitokat [35]. Ezt az extrakciós módot leggyakrabban szennyezett minták analízise során alkalmazzák, ahol szükséges a nagy molekulatömegű komponensek extrakciójának gátlása, mivel azok káros hatással lennének a vizsgálatra [7]. A membrán minden extrahálódó komponensnek megváltoztatja az egyensúlyi állapotát (pl.  $K_{fs}$ ), míg maga a membrán el nem tömődik, ezzel csökkentve a reprodukálhatóságot [18].

A másik két módszerhez képest a membránextrakciós eljárás lényegesen lassabban megy végbe, mivel a vizsgálandó komponenseknek át kell jutniuk a membránon. Vékony membrán és nagy hőmérséklet alkalmazásával az extrakciós idő ebben az esetben is csökkenthető. A gőztéranalízis és a membránextrakció között az a hasonlóság, hogy mindkét módszerrel elkerülhető a nagy molekulatömegű komponensek szálra gyakorolt negatív hatása. A membránextrakció előnye a gőztéranalízissel szemben, hogy ezzel a módszerrel a nagyon kis mennyiségben jelen lévő analitok is detektálhatók [6].



Az SPME mintavételi eljárás a gyakorlatban



**4. ábra. DI-SPME módszer szelektív membrán alkalmazásával (saját forrás).**

- 1) SPME-tök;
- 2) hőmérő;
- 3) mintaoldat;
- 4) membrán;
- 5) SPME-szál;
- 6) olajfürdő;
- 7) mintatartó fiola;
- 8) keverőbaba;
- 9) mágneses keverő

A DI-SPME és a HS-SPME eljárások érzékenységei között nincs szignifikáns különbség abban az esetben, ha a két fázis térfogata mindkét módszer esetében megegyezik. Szignifikáns különbség abban az esetben jelentkezhet, ha rendkívül illékony komponensek extrakcióját végzik az említett módszerekkel [32].

A gőztéranalízisen alapuló extrakciós eljárás rendkívül gyors, az extrakció kinetikája a Henry-törvény alapján megy végbe [4]. Ha egy adott komponensre kapott Henry-állandó nagy, akkor az adott komponens koncentrációja a gőztérben szintén nagy. Ezek alapján folyékony mintamatrix esetében az illékony és nem poláris vegyületek extrakciója gyorsabban végbemegy, mint a félillékony vagy poláris vegyületeké. A nagyobb hőmérsékleten gyorsabban beáll az egyensúly a gőzfázisban, ebből következik, hogy a hőmérséklet emelésével és intenzív kevertetéssel csökkenthető az extrakciós idő. Ez a módszer HS-SPME esetében hatékonyabb, mint a DI-SPME esetében [6].

### Az SPME módszer alkalmazási területei

Az SPME módszert kiterjedten alkalmazzák kis mennyiségű szerves komponensek vizsgálatára élelmiszerekben [6, 21] beleértve természetes eredetű aromakomponensek meghatározását is [45], gyógyszerek, metabolitok, szennyező anyagok valamint betegséget jelző biomarkerek elemzésére [22], a termékekben lévő növényvédő szerek bomlásának vizsgálatára [37, 44, 51] és szerves szennyezőanyagok vizsgálatára összetett környezeti mátrixokban [23].

### IRODALOM

- [1] Abilleira, E.; Renobales, M.; Nájera, A. I.; Virto, M.; de Gordo, J. C. R.; Pérez-Elortondo, F. J.; et al.; *Food Chem.* (2010) 120, 1162–1169.
- [2] Aguinaga, N.; Campillo, N.; Viñas, P.; Hernández-Córdoba, M.; *Anal. Chim. Acta.* (2007) 596, 285–290.
- [3] Arthur, C. L.; Pawliszyn, J.; *Anal. Chem.* (1990) 62, 2145–2148.
- [4] Atkins, P. W.; *Fizikai kémia (I–III. kötet)* Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2002.
- [5] Augusto E.; Leite e Lopes A.; Alcaraz Zini C.; *Trends Analyt. Chem.* (2003) 22, 160–169.
- [6] Balasubramanian, S.; Panigrahi, S.; *Food Bioproc. Tech.* (2011) 4, 1–26.
- [7] Basheer, C.; Lee, H. K.; *J. Chromatogr.* (2004) 1047, 189–194.
- [8] Bicchi, C.; Drigo, S.; Rubiolo, P.; *J. Chromatogr. A.* (2000) 892, 469–485.
- [9] Bicchi C.; Cordero C.; Libertto E.; Sgorbini B.; Rubiolo P.; *J. Chromatogr. A.* (2008) 1184, 220–233.
- [10] Coleman, W. M.; Lawson, S.; *J. Chromatogr. Sci.* (1998) 36, 401–405.
- [11] Farajzadeh, M. A.; Djozan, D.; Nouri, N.; Bamorowat, M.; Shalamzari, M. S.; *J. Sep. Sci.* (2010) 33, 1816–1828.
- [12] Feng, Y.-L.; Zhu, J.; Sensenstein, R.; *Anal. Chim. Acta.* (2005) 538, 41–48.
- [13] Field, J. A.; Nickerson, G.; James, D. D.; Heider, C.; *J. Agric. Food Chem.* (1996) 44, 1768–1772.
- [14] Filho, A. M.; dos Santos, F. N.; Pereira, P. A. D. P.; *Talanta*, (2010) 81, 346–354.
- [15] Forde, C. G.; Cox, A.; Williams, E. R.; Boss, P.K.; *J. Agric. Food Chem.* (2011) 59, 2573–2583.
- [16] Günther, C. S.; Matich, A. J.; Marsh, K. B.; Nicolau, L.; *Food Res. Int.* (2011) 44, 1331–1338.
- [17] Győrik, M.; Ajtony, Zs.; Dóka, O.; Szigeti, J.; Illékony aldehidek gőztér analízise SPME–GC–MS módszerrel. 44. Magyar spektrokémiai vándorgyűlés. Előadások összefoglalói, Baja. (1998) p. 150–155.
- [18] Heaven, M.W.; Nash, D.; *Food Control* (2012) 27 214–227.
- [19] Ho T.D.; Canestraro A.J.; Anderson J.L.; *Anal. Chim. Acta.* (2011) 695, 18–43.
- [20] Innocente, N.; Marchesini, G.; Biasutti, M.; *Food Chem.* (2011) 124, 1249–1257.
- [21] Kataoka, H.; Lord, H. L.; Pawliszyn, J.; *J. Chromatogr. A.* (2000) 880, 35–62.
- [22] Kataoka, H.; Saito, K.; *J. Pharm. Biomed. Anal.* (2011) 54, 926–950.
- [23] Lambropoulou, D. A.; Konstantinou, I. K.; Albanis, T. A.; *J. Chromatogr. A.* (2007) 152, 70–96.
- [24] Lipinski, C.A.; *J. Pharmacol. Toxicol. Methods.* (2000) 44, 235–249.
- [25] Lubbers, S.; Butler, E.; *Food Chem.* (2010) 123, 354–350.
- [26] Martin, D.; Ruiz, J.; *Talanta*. (2007) 71, 751–757.
- [27] Mestres, M.; Busto, O.; Guasch, J.; *J. Chromatogr. A.* (1998) 808, 211–218.
- [28] Miller, K. G.; Poole, C. E.; Pawlowski, T. M. P.; *Chromatographia* (1994) 42, 639–646.
- [29] Miller, M. E.; Stuart, J. D.; *Anal. Chem.* (1999) 71, 23–27.
- [30] Mindrup, R.; Shirey, R. E.; *Handbook of Solid Phase Microextraction* (2012) p. 99–133
- [31] Negreira, N.; Rodríguez, I.; Ramil, M.; Rubí, E.; Cela, R.; *Anal. Chim. Acta.* (2009) 638, 36–44.
- [32] Nilsson, T.; Ferrari, R.; Facchetti, S.; *Anal. Chim. Acta.* (1997) 356, 113–123.
- [33] Ochiai, N.; Sasamoto, K.; Kanda, H.; Yamagami, T.; David, F.; Tienpont, B.; et al.; *J. Sep. Sci.* (2005) 28, 1083–1092.
- [34] Pawliszyn J.; *Sampling and Sample Preparation for Field and Laboratory*, Elsevier Science B.V., (2002) Amsterdam, The Netherlands.
- [35] Pawliszyn, J.; *Handbook of solid phase microextraction.* (2009) Beijing: Chemical Industry Press of China.
- [36] Pawliszyn J.; Lord H.L.; (Eds.), *Handbook of Sample Preparation*, John Wiley & Sons, (2010) Hoboken, NJ.
- [37] Picó, Y.; Kozmutza, C.; *Anal. Bioanal. Chem.* (2007) 39, 1805–1814.
- [38] Pillonel, L.; Bosset, J.O.; Tabacchi, R.; *Lebensm. Wiss. Technol.* (2002) 35, 1–14.
- [39] Plutowska, B.; Wardencki, W.; *Food Chem.* (2007) 101, 845–872.
- [40] Prat, C.; Besalú, E.; Bañeras, L.; Anticó, E.; *Food Chem.* (2011) 126, 1978–1984.
- [41] Prieto, A.; Basauri, O.; Rodil, R.; Usobiaga, A.; Fernández, L. A.; Etxebarria, N.; et al.; *J. Chromatogr. A.* (2010) 1217, 2642–2666.
- [42] Ridgway, K.; Lalljie, S. P. D.; Smith, R. M.; *J. Chromatogr. A.* (2007) 1153, 36–53.
- [43] Risticic, S.; Lord, H.; Gorecki, T.; Arthur, C. L.; Pawliszyn, J.; *Nat. Protoc.* (2010) 5, 122–139.
- [44] Soler, C.; Mañes, J.; Picó, Y.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* (2008) 38, 93–117.
- [45] Stashenko, E. E.; Martínez, J. R.; *J. Biochem. Biophys. Methods.* (2007) 70, 235–242.
- [46] Sun, S. Y.; Jiang, W. G.; Zhao, Y.P.; *Flavour Fragr. J.* (2010) 25, 206–213.
- [47] Supelco; *Polyethylene glycol (PEG) SPME fibers*, vol. 2011. (2007) Bellafonte, PA: Sigma-Aldrich.
- [48] Tan, E.; Zhao, H.; Li, X.; Quan, X.; Chen, J.; Xiang, X.; et al.; *J. Chromatogr. A.* (2009) 1216, 5647–5654.
- [49] Tsai, W.-H.; Huang, T.-C.; Huang, J.-J.; Hsue, Y.-H.; Chuang, H.-Y.; *J. Chromatogr. A.* (2009) 1216, 2263–2269.
- [50] Ventanas, S.; Ruiz, J.; *Talanta*, (2006) 70, 1017–1023.
- [51] Vidal, J. L. M.; Plaza-Bolaños, P.; Romero-González, R.; Frenich, A. G.; *J. Chromatogr. A.* (2009) 1216, 6767–6788.
- [52] Wang, J.-X.; Jiang, D.-Q.; Gu, Z.-Y.; Yan, X.-P.; *J. Chromatogr. A.* (2006) 1137, 8–14.
- [53] Wang Y.; McCaffrey J.; Norwood D.L.; *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* (2008) 31, 1823–1851.
- [54] Wilkes, J. G.; Conte, E. D.; Kim, Y.; Holcomb, M.; Sutherland, J. B.; Miller, D. W.; *J. Chromatogr. A.* (2000) 880, 3–33.
- [55] Zhang, Z.; Pawliszyn, J.; *J. High. Resolut. Chromatogr.* (1993) 16, 689–692.
- [56] Zhang, Z.; Yang, M. J.; Pawliszyn, J.; *J. Anal. Chem.* (1994) 66, 844–853.
- [57] Zhang Z.; Poerschmann J.; Pawliszyn J.; *Analytical Communications.* (1996) 33 219–221.