

NUEVOS MATERIALES EN MICROEXTRACCIÓN

Adrián Gutiérrez-Serpa, Idaira Pacheco-Fernández, Providencia González-Hernández, Priscilla Rocío-Bautista, María José Trujillo-Rodríguez, Juan H. Ayala, Ana M. Afonso y Verónica Pino
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Entre las líneas de investigación más fructíferas en los últimos años en Química Analítica puede señalarse el desarrollo de metodologías de microextracción. El éxito en la implementación de estos métodos puede ligarse a las ventajas asociadas a la miniaturización desde el punto de vista de los requerimientos de la denominada Química Analítica Verde: fundamentalmente en lo que respecta a la eliminación o minimización de reactivos y disolventes, simplificación de procedimientos, y reducción de tiempos de análisis y residuos generados en el laboratorio. En conjunto, se persigue el establecimiento de metodologías analíticas que sean más respetuosas con el medio ambiente que las convencionales.

De un modo genérico, los métodos de extracción miniaturizados que emplean disolventes como material de extracción se engloban dentro de la denominada microextracción en fase líquida (LPME), tales como la microextracción líquido-líquido dispersiva (DLLME) o la microextracción en gota suspendida (SDME). En cuanto a los métodos de extracción miniaturizadas basados en la utilización de materiales de extracción sólidos, cabe destacar la extracción en fase sólida miniaturizada, tanto en la modalidad estática (μ SPE), dispersiva convencional (D- μ SPE) o dispersiva asistida por imanes (M-D- μ SPE), y la microextracción en fase sólida (SPME).

Los procedimientos de microextracción están sufriendo un renovado auge por la incorporación de nuevos materiales, ya sea como adecuados sustitutos de disolventes orgánicos halogenados convencionales o de otro tipo de reactivos tóxicos.

Entre el vasto conjunto de nuevos materiales que pueblan la bibliografía científica reciente [1,2], las investigaciones llevadas a cabo en este campo por el Grupo de Investigación "Química Analítica Agroalimentaria y Medioambiental" (GIN-QAAMA) de la Universidad de La Laguna se han centrado en el uso de los líquidos iónicos (ILs) y sus derivados, las redes metal-orgánicas (MOFs) y las nanopartículas (NPs) metálicas como potenciales materiales de extracción en el proceso analítico, y cuyas propiedades más importantes desde el punto de vista de la preparación de muestras en Química Analítica se reseñan brevemente a continuación.

Los ILs son un grupo de sales orgánicas caracterizadas por presentar puntos de fusión inferiores a los 100 °C. Estos disolventes de naturaleza iónica están constituidos principalmente por la combinación de cationes orgánicos voluminosos (comúnmente imidazolio, piridinio, amonio o fosfonio) y aniones orgánicos o inorgánicos [3]. Entre las propiedades de los ILs, destaca el hecho de que poseen

una presión de vapor prácticamente despreciable a temperatura ambiente, por lo que resultan una alternativa eficaz a los disolventes halogenados convencionales, puesto que no aportan compuestos orgánicos volátiles (VOCs) a la atmósfera. Además, presentan una gran estabilidad térmica, su síntesis es sencilla, y se caracterizan por una enorme versatilidad sintética dado que existen prácticamente infinitas combinaciones entre posibles cationes y aniones. Además, los ILs se consideran disolventes de diseño, ya que es posible producir modificaciones significativas en sus propiedades cuando se realizan cambios relativamente sencillos en su estructura. Así, el empleo de cationes con cadenas alquílicas largas proporciona propiedades tensioactivas al IL, generándose surfactantes basados en ILs [4,5]. Por otra parte, la utilización de aniones fluorados genera ILs insolubles en agua, mientras que la incorporación de un componente paramagnético en el catión o el anión produce ILs magnéticos (MILs) [2]. Asimismo, es posible preparar polímeros de ILs (PILs), sintetizados a partir de un IL que actúa como monómero mediante métodos convencionales de polimerización, con o sin agente de entrecruzamiento. También cabe destacar las sales dobles de ILs (DSILs) [6], obtenidas al combinar dos ILs diferentes. Estas sales presentan propiedades sumativas de ambos ILs dependiendo de sus proporciones en la mezcla.

Por su parte, los MOFs son compuestos cristalinos formados por un centro metálico y ligandos orgánicos, estructurados mediante enlaces de coordinación y caracterizados por una alta porosidad. De hecho, poseen las mayores áreas superficiales conocidas. En general, los MOFs presentan una adecuada estabilidad térmica, así como una gran versatilidad sintética (se conocen más de 10000 MOFs), debido a las múltiples opciones para la combinación de diferentes metales y ligandos. Además, poseen poros fácilmente modificables a nivel sintético, lo que permite diseñar una gran variedad de MOFs capaces de interactuar con analitos de distinta naturaleza de forma incluso selectiva [7-9]. La falta de consenso a la hora de nombrar a los MOFs para su fácil e inequívoca identificación queda patente por el enorme elenco de términos empleados con este fin, en la mayoría de los casos asociados a las instituciones donde fueron sintetizados por primera vez. Este hecho ya ha sido señalado y discutido por nuestro Grupo [8].

Las NPs metálicas, por su parte, también se caracterizan por presentar una elevada área superficial y adecuada estabilidad química, mecánica y térmica, y por ser fácilmente modificables en su superficie mediante

funcionalizaciones más o menos sencillas. Las NPs metálicas o de óxidos metálicos pueden ser inmovilizadas sobre soportes sólidos para su posterior aplicación analítica, generando dispositivos de extracción altamente robustos y reproducibles [10].

El presente artículo tiene como objetivo aportar una visión general de las investigaciones llevadas a cabo por el GIN-QAAMA en los últimos años con respecto al empleo de ILs y derivados, MOFs y NPs metálicas como novedosos materiales en métodos de microextracción para la determinación de compuestos tanto de naturaleza orgánica como inorgánica, en muestras biológicas, agroalimentarias y de interés medioambiental. La Figura 1 muestra esquemáticamente un resumen de la aplicabilidad dada en nuestro Grupo a los materiales anteriormente mencionados en diferentes métodos de microextracción.

1. Incorporación de nuevos materiales en métodos de microextracción con disolventes

La LPME se basa en el reparto favorable que experimenta un analito que se encuentra en una muestra (fundamentalmente de naturaleza acuosa) hacia un disolvente que se elige como extractante (que debe ser inmisible en agua si el disolvente se pone en contacto directo con la muestra acuosa), requiriendo cantidades del mismo del orden de microlitros (normalmente volúmenes inferiores a los 500 μ L).

La LPME puede realizarse en diversos modos. En el caso de la SDME, debe asegurarse el mantenimiento de una microgota de disolvente de extracción. En la modalidad de DLLME, se necesita llevar a cabo una eficaz dispersión del

disolvente de extracción en la muestra, ya sea mediante el empleo de disolventes dispersores en la modalidad más convencional [11] (cumpliéndose que el disolvente dispersor sea miscible en agua y en el disolvente de extracción), o haciendo uso de algún tipo de agitación externa para favorecer en cualquier caso la formación de microgotas del disolvente de extracción en el medio acuoso [12]. La modalidad de DLLME es sin duda la que más aplicabilidad tiene por su sencillez y rapidez [13].

La LPME en su vertiente más clásica (e independientemente de la modalidad de trabajo) hace uso de disolventes orgánicos convencionales como medio de extracción. Con objeto de convertir esta técnica en un proceso aún más amable con el medio ambiente, se ha propuesto el empleo de disolventes de menor toxicidad que los habituales disolventes orgánicos halogenados. Entre las nuevas propuestas, cabe destacar los ILs y sus derivados, fundamentalmente surfactantes basados en ILs y MILs, por su menor impacto ambiental en lo que respecta a la generación de VOCs [2,14,15], tanto para el análisis de muestras líquidas como sólidas.

La LPME que hace uso de ILs (IL-LPME) también puede llevarse a cabo de diferentes maneras, dependiendo del tipo de analitos y la muestra considerada. Así, por ejemplo, en la modalidad más convencional de IL-DLLME, un IL insoluble en agua (normalmente conteniendo un anión fluorado) se utiliza como disolvente de extracción y se dispersa adecuadamente en la muestra líquida acuosa, para a continuación ser separado (conteniendo los analitos extraídos y preconcentrados) y sometido a la determinación analítica [16]. En un trabajo realizado por nuestro Grupo se abordó la citada estrategia para la

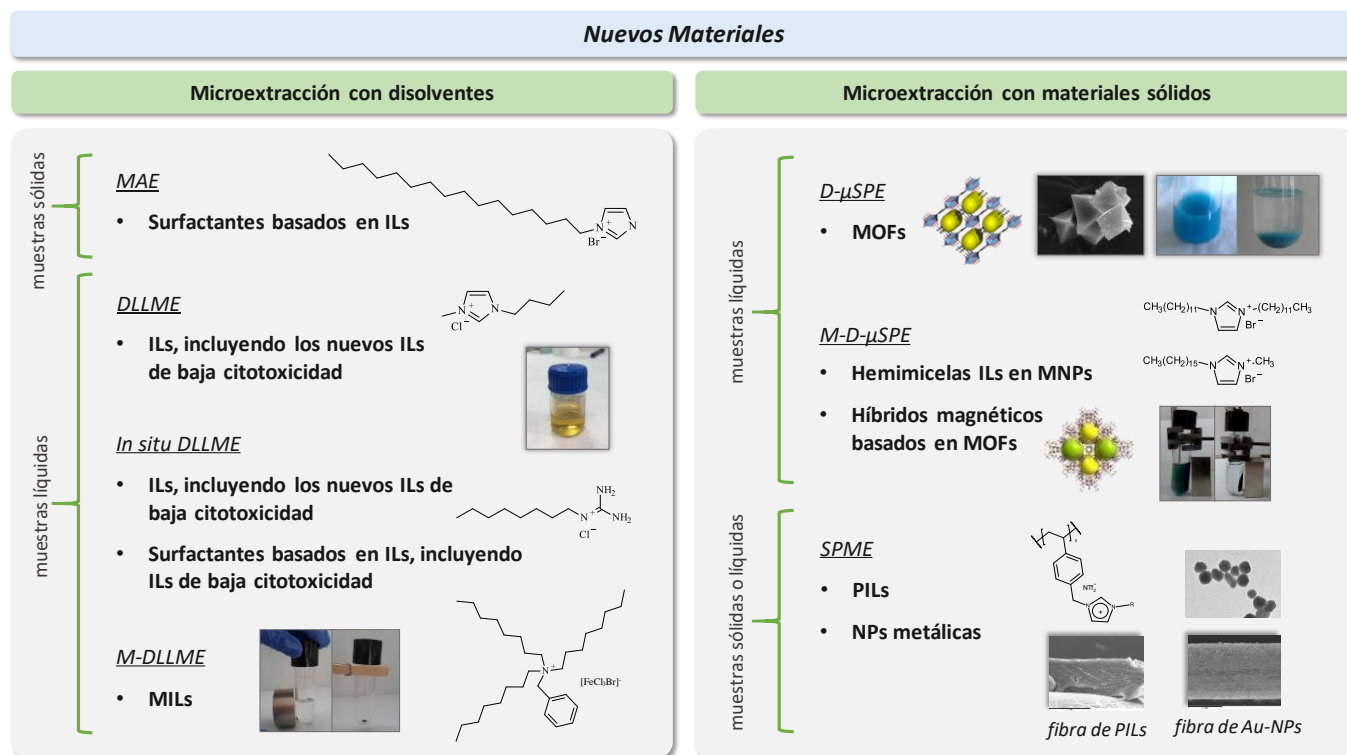


Figura 1. Principales aplicaciones de nuevos materiales en microextracción desarrolladas por el GIN-QAAMA.

determinación de iones metálicos, concretamente Cu en agua mediante IL-DLLME [17], utilizando en este caso el IL hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio ($C_4MIm-PF_6$). En la modalidad conocida como *in situ* IL-DLLME [18,19] se utilizan ILs solubles en agua (normalmente compuestos por aniones de tipo cloruro, bromuro o tetrafluoroborato), los cuales se transforman *in situ* en ILs insolubles en agua mediante una reacción de metátesis haciendo uso de un reactivo de intercambio aniónico adecuado (normalmente sales del tipo $LiNTf_2$ o $NaPF_6$). Nuestro Grupo ha explorado la utilización de diversos ILs solubles en agua en esta estrategia *in situ* IL-DLLME, como el cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ($C_4MIm-Cl$) para la determinación de compuestos fenólicos en agua de mar [20], así como para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) en infusiones de té de fruta y en muestras de agua [21].

Los surfactantes basados en ILs también se han utilizado con éxito en LPME. Estos surfactantes se caracterizan por presentar una concentración micelar crítica (CMC) inferior a la que presentan los surfactantes convencionales con estructuras similares [4,22]. A su vez, los surfactantes basados en ILs multicatiónicos (fundamentalmente di- y tri-catiónicos), presentan valores de CMC inferiores a los de los surfactantes basados en ILs monocatiónicos con estructuras base similares [23]. En este sentido, los surfactantes basados en ILs (mono-, di-, y sobre todo tri-catiónicos) resultan de interés puesto que se necesita una pequeña cantidad de los mismos para aprovechar sus propiedades micelares, y pueden utilizarse no sólo en la extracción de muestras de naturaleza líquida sino también con muestras sólidas de elevada complejidad [24]. Así, los surfactantes basados en ILs se han aplicado con éxito en la extracción de PAHs presentes en muestras ambientales y agroalimentarias, por ejemplo, en sedimentos marinos, y en harinas tostadas de consumo común en las Islas Canarias [25,26]. En estos casos, los analitos presentes en la muestra en cuestión se extraen de un modo simple mediante una extracción asistida por microondas (MAE) utilizando una disolución acuosa del surfactante basado en IL con una concentración próxima a su CMC, utilizando en estas exitosas aplicaciones bromuro de 1-hexadecil-3-metilimidazolio ($C_{16}MIm-Br$) [25] y bromuro de 1-hexadecil-4-butylimidazolio ($C_{16}C_4Im-Br$) [26]. Resulta posible, asimismo, incrementar la sensibilidad de las metodologías desarrolladas para muestras sólidas con surfactantes basados en ILs haciendo uso de un proceso en dos etapas. En primer lugar, una MAE con tales surfactantes, tal y como se acaba de describir, y a continuación un proceso de preconcentración por medio de *in situ* IL-DLLME [27,28], pudiéndose alcanzar sensibilidades del orden de $ng \cdot g^{-1}$ en algunos casos [27].

A pesar de las innegables ventajas que los ILs han aportado a los métodos de LPME desde el punto de vista medioambiental si se comparan con los habituales disolventes orgánicos halogenados, existen diversos estudios que cuestionan seriamente la toxicidad de los ILs

[29]. En aras de mejorar los procedimientos de LPME con disolventes realmente menos tóxicos, en el GIN-QAAMA se ha llevado a cabo el estudio y la síntesis de ILs más respetuosos con el medio ambiente [30]. Estos estudios preliminares señalan la baja citotoxicidad de los surfactantes basados en ILs formados por cationes de guanidinio (cloruro de octilguanidinio, C_8Gu-Cl y cloruro de decilguanidinio, $C_{10}Gu-Cl$), frente a otros surfactantes convencionales o ILs con cationes tipo imidazolio. Con estos novedosos ILs, el Grupo ha desarrollado metodologías de *in situ* DLLME para la determinación de productos de cuidado personal en productos cosméticos (C_8Gu-Cl) [30], así como para la determinación de Cu y Cd en muestras de agua ($C_{10}Gu-Cl$) [31]. Como mejoras adicionales a los procedimientos descritos, y con el fin de evitar la utilización de reactivos fluorados para la insolubilización de los ILs durante la reacción de metátesis, nuestro Grupo ha desarrollado muy recientemente una metodología similar a la *in situ* DLLME en la que se produce la insolubilización del IL (específicamente $C_{10}Gu-Cl$) mediante un simple aumento de la fuerza iónica de la muestra acuosa utilizando perclorato sódico. Esta metodología se ha empleado con éxito para la extracción y preconcentración de PAHs hidroxilados en orina [32].

Por último, una de las últimas innovaciones en el campo de los ILs y la LPME reside en la incorporación de cationes o aniones con características paramagnéticas. La ventaja de estos MILs es que facilitan el proceso de DLLME (M-DLLME) puesto que resulta muy sencilla la separación del IL conteniendo los analitos extraídos mediante la aplicación de un campo magnético externo (un imán), evitando etapas adicionales de filtración y/o centrifugación. Así, nuestro Grupo ha empleado con éxito el MIL bromotricloroferrato de benciltrioctilamonio ($N_{8,8,8,B}-FeCl_3Br$) en M-DLLME para la determinación de PAHs en muestras de aguas [33]. En un trabajo reciente del Grupo, se han utilizado también MILs en la modalidad de espacio en cabeza SDME asistida por vacío, en combinación con cromatografía de gases (GC) y espectrometría de masas (MS) [34]. En la técnica desarrollada, una microgota del tris(hexafluoroacetilacetato)manganato (II) de trihexil(tetradecil)fosfonio ($P_{6,6,6,14}-Mn(hfacac)_3$) se suspende fácilmente de un imán de neodimio (a modo de microjeringa) y se expone al espacio en cabeza de un vial que contiene la muestra, haciendo uso de presiones reducidas. El carácter paramagnético del MIL permite su estabilidad en tales condiciones, aplicándose con éxito la metodología para la determinación de ácidos grasos libres en leche [34]. La utilización de MILs en LPME también se ha descrito en la bibliografía reciente. Así, Vidal y Canals hacen uso la versatilidad de los MILs para aplicaciones de espacio en cabeza y GC-MS [35]. Anderson y Chisvert, por su parte, han planteado la incorporación de MILs en dispositivos miniaturizados para llevar a cabo una microextracción tipo barrita agitadora [36,37].

Cabe resaltar que las metodologías desarrolladas se pueden combinar fácilmente tanto con técnicas cromatográficas [20,21,25-28,30,32-34] como con espectroscopía de absorción atómica en llama [17,31]. En estos casos hay que tener en consideración, por una parte, la compatibilidad del IL (y sus derivados) con las fases móviles en cromatografía líquida (LC), así como los posibles efectos del IL en el sistema de detección empleado [20,21,25-28,30,32,33]. En las combinaciones con GC suele recurrirse al uso de interfaces de desorción térmica [34,35,38].

2. Incorporación de nuevos materiales en métodos de microextracción con materiales sólidos

Los métodos de microextracción que hacen uso de materiales sólidos como medio de extracción también se caracterizan por la existencia de un reparto favorable entre el analito que se encuentra en la muestra y el material seleccionado para la extracción, requiriéndose cantidades inferiores a los 500 mg del mismo para poder calificar al método como microextractivo.

Asimismo, esta estrategia puede llevarse a cabo en multitud de diseños, dependiendo del problema analítico a resolver. Por las connotaciones diferenciadoras entre las modalidades D- μ SPE, M-D- μ SPE y SPME, así como los requerimientos específicos necesarios para los materiales de extracción en cada una de estas técnicas, resulta adecuado desglosar la discusión de las aplicaciones del Grupo atendiendo a dichos modos.

2.1. Nuevos materiales en extracción en fase sólida miniaturizada en la modalidad dispersiva

La D- μ SPE se basa en la dispersión eficaz de un material sólido (insoluble en agua) directamente en una muestra de naturaleza acuosa, seguido de una etapa de separación del material (normalmente filtración y/o centrifugación) y posterior elución de los analitos retenidos en el mismo para proceder a su determinación analítica. Entre las ventajas de la metodología cabe señalar su sencillez, y las altas recuperaciones que se consiguen puesto que el reparto analito-material suele estar muy favorecido gracias al energético contacto que se establece entre los mismos. Los materiales a emplear en D- μ SPE deben caracterizarse por poseer altas áreas superficiales, ser insolubles en agua, y estables para condiciones moderadas (al menos) de pH y salinidad, y alta capacidad de interaccionar con los analitos a través de diferentes mecanismos.

Los MOFs sin duda reúnen muchas de las características señaladas para los materiales de extracción en D- μ SPE [39], siendo nuestro Grupo uno de los pioneros en lo que respecta a su utilización en aplicaciones analíticas microextractivas. Así, por ejemplo, haciendo uso de diversos MOFs convencionales como materiales de extracción en D- μ SPE, se encontró que 150 mg de HKUST-1 resultaban adecuados para llevar a cabo la determinación

de parabenos en muestras de agua de origen medioambiental, cremas cosméticas y orina humana [40]. Más recientemente, un trabajo de nuestro Grupo se ha centrado en tratar de encontrar pautas que permitan facilitar el diseño de los MOFs para aplicaciones concretas. Como primera aproximación, se ha evaluado un grupo de MOFs de los considerados como “convencionales” en la D- μ SPE de un grupo de analitos de naturaleza muy variada [41]. Así, se observó que el entramado molecular del poro del MOF, el tamaño de poro, la presencia de posiciones libres de coordinación en el metal que constituye el MOF, así como la naturaleza del metal, son los parámetros que ejercen una mayor influencia en la capacidad de extracción de los MOFs. Este y otros estudios se están llevando a cabo actualmente en el Grupo para intentar generar mayor información con la que facilitar la adecuada selección *a priori* de un MOF para una aplicación analítica concreta.

2.2. Nuevos materiales en extracción en fase sólida miniaturizada en la modalidad dispersiva asistida por imanes

La incorporación de materiales con propiedades magnéticas en diferentes métodos de extracción ha supuesto un gran avance, ya que simplifica enormemente el proceso de tratamiento de muestra al eliminarse las etapas de centrifugación y/o filtración. Las nanopartículas magnéticas (MNPs) de magnetita (α -Fe₃O₄), funcionalizadas o en combinación con otros materiales con capacidad extractiva, constituyen el principal material de extracción utilizado en la M-D- μ SPE [42]. En esta técnica, se hace uso de un imán (que se ubica en las paredes externas del recipiente donde tuvo lugar la microextracción) para separar el material magnético conteniendo los analitos extraídos del resto de componentes de la matriz de la muestra. A continuación, este se somete a una etapa de elución y posterior determinación analítica.

Entre todos los materiales de extracción que pueden ser empleados en combinación con MNPs en M-D- μ SPE, el GIN-QAAMA ha propuesto el uso de ILs y también de MOFs.

En el caso de los ILs, se han utilizado específicamente sales dobles de surfactantes basados en ILs [43]. Estos surfactantes iónicos son capaces de formar monocapas o bicapas micelares (hemimicelas y admicelas, respectivamente) sobre superficies cargadas a concentraciones ligeramente inferiores a su CMC (lo que reduce aún más los requerimientos de material necesarios). La sal doble más adecuada resultó de la combinación de bromuro de 1,3-didodecilimidazolio (C₁₂C₁₂Im-Br) y C₁₆MIm-Br, que formaron hemimicelas y admicelas sobre MNPs de α -Fe₃O₄ para la determinación de diferentes fenoles, incluyendo bisfenol A y 4-*n*-nonilfenol en diversas muestras ambientales.

El Grupo también ha explorado la preparación de nuevos materiales para M-D- μ SPE basados en MOFs. Así, por

ejemplo, se ha preparado con éxito un material magnético mediante una combinación simple entre HKUST-1 y MNPs de $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ para la extracción de PAHs y su posterior determinación por cromatografía líquida de ultra-alta resolución y detección fluorescente [44]. Más recientemente nuestro Grupo ha propuesto la preparación de un *composite* magnético de naturaleza heterogénea, constituido por MNPs@SiO₂-NH₂-COOH/ZIF-8 [45], caracterizado por presentar una mayor estabilidad química y respuesta paramagnética, permitiendo acelerar el proceso de preparación de muestras. Ambas metodologías se caracterizan por el empleo de pequeñas cantidades de material extractante (<100 mg) y por proporcionar límites de detección del orden de ng·L⁻¹ para el grupo de PAHs estudiados.

Independientemente del interés que suscitan particularmente los MOFs para la preparación de *composites* magnéticos, que puedan tener incluso cierta selectividad, es importante demostrar siempre en las aplicaciones desarrolladas la necesidad de preparar el *composite*. El material resultante debe ser más eficaz que las propias MNPs, y el método debe realmente mejorar los métodos microextractivos facilitados por imanes ya existentes en la bibliografía científica.

2.3. Nuevos materiales en microextracción en fase sólida

La SPME es probablemente una de las metodologías microextractivas más populares dentro del análisis medioambiental, fundamentalmente por su sencillez, facilidad de automatización, y la gran sensibilidad que se alcanza con la misma. Esta técnica de extracción y preconcentración, desarrollada por Pawliszyn en 1989 [46], básicamente consiste en exponer a la muestra un material de extracción en un dispositivo en forma de fibra, bien de forma directa (DI-SPME), o en el espacio en cabeza del vial en el que se encuentra la muestra (HS-SPME). Existen multitud de variantes para la SPME, destacando la modalidad *in tube* SPME, en la cual el material de extracción se encuentra dentro de un capilar [47]. De un modo genérico, en la etapa de extracción/preconcentración los analitos de interés migran desde la matriz de la muestra hasta el recubrimiento de la fibra (de 1 cm de longitud y un grosor de recubrimiento de entre 7 y 100 μm). En la etapa de desorción, los analitos pueden ser desorbidos de la fibra por acción de la temperatura (en el puerto de inyección de un cromatógrafo de gases), siendo esta la combinación más eficiente (y la que realmente asegura la total eliminación del uso de disolventes orgánicos en la preparación de muestras), o se lleva a cabo una desorción mediante disolventes. Independientemente del modo de desorción, el recubrimiento de la fibra debe ser capaz de mantener su integridad para poder ser reutilizado.

Entre las limitaciones de la técnica, cabe señalar el escaso número de recubrimientos comerciales, particularmente teniendo en cuenta que los avances en SPME están más

supeditados a la importancia del desarrollo de materiales que a la geometría en la configuración de la modalidad de SPME [48]. Es por ello que en la última década son numerosos los estudios dirigidos a la síntesis y evaluación de novedosos materiales para el desarrollo de recubrimientos de fibras en SPME.

En este sentido, fundamentalmente PILs [49-57] y más recientemente NPs metálicas [58] han sido objeto de estudio en el GIN-QAAMA como recubrimientos de fibras de SPME, y los estudios en ejecución también se dirigen al empleo de MOFs [8].

Todos los PILs empleados como recubrimientos de SPME en el Grupo, en colaboración con el profesor Anderson, están sintetizados a partir de monómeros basados en imidazolio, con o sin agente de entrecruzamiento. En las primeras investigaciones se evaluó la estabilidad de estos polímeros en aplicaciones de DI-SPME para el análisis de aguas con las fibras poly-bis(trifluorometilsulfonyl) imida de vinilhexadecilimidazolio (poly-ViC₁₆Im-NTf₂) [49,50], y poly-bis(trifluorometilsulfonyl) imida de vinilbenzilhexadecilimidazolio (poly-ViBzC₁₆Im-NTf₂) [51], así como en aplicaciones de HS-SPME para el análisis de muestras complejas como los aromas de café [52]. Además de mostrar su utilidad en estas aplicaciones, el Grupo también ha estudiado la importancia de la naturaleza del anión del PIL en estas fibras, y su particular efecto en la extracción de compuestos polares [53]. En estudios más recientes, se ha mejorado la estabilidad de las fibras en SPME con PILs entrecruzados [54-57], preparados a partir de monómeros de ILs y diversos agentes de entrecruzamiento. Así, por ejemplo, se ha evaluado la eficacia de extracción de compuestos volátiles de muestras de quesos mediante HS-SPME y GC utilizando PILs entrecruzados, compuestos por cloruro de vinilhexilimidazolio (ViC₆Im-Cl) como monómero, y surfactantes dicatiónicos basados en líquidos iónicos, como dibromuro de dodecildivinilimidazolio ((Vilm)₂C₁₂-2Br) o dibromuro de octildivinilimidazolio ((Vilm)₂C₈-2Br), como agentes de entrecruzamiento [54]. Estudios posteriores del Grupo implicaron la mejora de los polímeros por incorporación del anión NTf₂⁻ a los agentes de entrecruzamiento, e incluso la formación de materiales híbridos entre PILs y nanotubos de carbono de pared múltiple para la generación de novedosos recubrimientos de SPME [55]. Además, las fibras de PILs desarrolladas se han podido utilizar recientemente en aplicaciones de LC, por la robustez de los polímeros frente a disolventes como acetonitrilo y metanol [56].

En cuanto a otros tipos de recubrimientos para SPME, en el Grupo recientemente se ha evaluado el empleo de nanopartículas de oro en fibras de SPME [58] y se está trabajando en la aplicabilidad de otras NPs como las de plata.

CONCLUSIONES

El éxito que están teniendo nuevos materiales, como ILS y derivados, MOFs y NPs metálicas, en la mejora e implementación de metodologías de microextracción es innegable. En cualquier caso, e independientemente de las estrategias futuras, es importante aportar racionalidad en el diseño de un material para una aplicación concreta, para que las aportaciones analíticas no impliquen un “simple” estudio de un material en preparación de muestras por el hecho de que es nuevo. El material debe permitir la puesta a punto de nuevos métodos de microextracción o proporcionar mejoras en los ya existentes. Además, la búsqueda de nuevos materiales debe dirigirse a síntesis más amables con el medioambiente, si es posible en medios acuosos, y contribuir a la preparación de materiales con baja toxicidad, y lo más estables y eficaces posibles para la aplicación perseguida. Sin duda, las puertas que abren los nuevos materiales en la mejora de la preparación de muestras son muchas, y la Química Analítica debe abrir tales puertas con racionalidad.

REFERENCIAS

- [1] *Trends Anal. Chem.*, 2015, 71, 9–25.
- [2] *J. Chromatogr. A*, 2017, 1500, 1–23.
- [3] *Analytical Microextraction Techniques*, Ed. Bentham Science Publishers, 2017, chapter 3, 70–133.
- [4] *Ionic Liquid Devices*, The Royal Society of Chemistry, 2018, chapter 3, 53–78.
- [5] *Sep. Sci. Technol.*, 2012, 47, 264–276.
- [6] *Green Chem.*, 2014, 16, 2051–2083.
- [7] *Handbook of Smart Materials in Sample Preparation and Analysis*, Wiley, 2019, chapter 14.
- [8] *Anal. Chim. Acta*, 2016, 939, 26–41.
- [9] *Trends Anal. Chem.*, 2017, 90, 114–134.
- [10] *Advanced Ceramic and Metallic Coating and Thin Film Materials for Energy and Environmental Applications*, Springer, 2018, chapter 7, 217–243.
- [11] *J. Chromatogr. A*, 2006, 1116, 1–9.
- [12] *Talanta*, 2010, 80, 2057–2062.
- [13] *Analytical Separation Science Vol. 5*, Wiley, 2015, chapter 9, 1625–1658.
- [14] *Trends Anal. Chem.*, 2013, 51, 87–106.
- [15] *Scientia Chromatographica*, 2017, 9, 145–154.
- [16] *J. Chromatogr. A*, 2009, 1216, 885–891.
- [17] *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2016, 96, 101–118.
- [18] *Anal. Bioanal. Chem.*, 2009, 395, 1491–1502.
- [19] *Anal. Chim. Acta*, 2009, 634, 186–191.
- [20] *Microchim. Acta*, 2011, 174, 213–222.
- [21] *J. Sep. Sci.*, 2013, 36, 2496–2506.
- [22] *Ionic Liquid-Based Surfactant Science: Formulation, Characterization and Applications*, Wiley, 2015, chapter 23, 475–502.
- [23] *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 2015, 469, 224–234.
- [24] *Trends Anal. Chem.*, 2011, 30, 1598–1619.
- [25] *J. Chromatogr. A*, 2008, 1182, 145–152.
- [26] *Talanta*, 2011, 85, 1199–1206.
- [27] *J. Chromatogr. A*, 2012, 1227, 29–37.
- [28] *Talanta*, 2012, 99, 972–983.
- [29] *Chemosphere*, 2016, 155, 405–414.
- [30] *J. Chromatogr. A*, 2017, In press, doi: 10.1016/j.chroma.2017.04.061.
- [31] *Anal. Methods*, 2018, In press, doi: 10.1039/C8AY00022K.
- [32] *Anal. Bioanal. Chem.*, 2018, In press, doi: 10.1007/s00216-018-0946-5.
- [33] *Anal. Chim. Acta*, 2016, 934, 106–113.
- [34] *Talanta*, 2017, 172, 86–94.
- [35] *Anal. Bioanal. Chem.*, 2017, In press, doi: 10.1007/s00216-017-0755-2.
- [36] *Talanta*, 2018, 176, 253–261.
- [37] *Anal. Chim. Acta*, 2017, 983, 130–140.
- [38] *Anal. Chem.*, 2008, 80, 793–800.
- [39] *Trends Anal. Chem.*, 2017, 90, 114–134.
- [40] *Talanta*, 2015, 139, 13–20.
- [41] *Talanta*, 2018, 179, 775–783.
- [42] *Analytical Separation Science Vol. 5*, Wiley, 2015, chapter 11, 1681–1724.
- [43] *Anal. Bioanal. Chem.*, 2015, 407, 8753–8764.
- [44] *J. Chromatogr. A*, 2016, 1436, 42–50.
- [45] *LCGC North America*, 2018, In press.
- [46] *Anal. Chem.*, 1990, 62, 2145–2148.
- [47] *Trends Anal. Chem.*, 2015, 71, 205–213.
- [48] *Anal. Chim. Acta*, 2017, 984, 42–65.
- [49] *Anal. Chem.*, 2009, 81, 7107–7112.
- [50] *J. Chromatogr. A*, 2010, 1217, 1236–1243.
- [51] *J. Chromatogr. A*, 2010, 1217, 7189–7197.
- [52] *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, 401, 2965–2976.
- [53] *Anal. Chim. Acta*, 2011, 687, 141–149.
- [54] *Talanta*, 2014, 121, 153–162.
- [55] *Anal. Bioanal. Chem.*, 2015, 407, 4615–4627.
- [56] *Talanta*, 2016, 158, 125–133.
- [57] *Environ. Tech.*, 2017, 38, 1897–1904.
- [58] *J. Sep. Sci.*, 2017, 40, 2009–2021.