

ده اصل آماده‌سازی سبز نمونه: از مبانی نظری تا افق‌های پایداری در شیمی تجزیه

لیلا حیدری^{۱*}، نازنین عزیزی^۲، امین بدیعی^۲، اکبر عسگریور^۲

۱- مدرس و مدیر دپارتمان مهندسی صنایع شیمیایی، ایران، تهران، دانشگاه جامع علمی کاربردی، مرکز آموزش شرکت تولیدی و صنعتی آذین خودرو

۲- دانشجوی کارشناسی مهندسی فناوری صنایع شیمیایی، ایران، تهران، دانشگاه جامع علمی کاربردی، مرکز آموزش شرکت تولیدی و صنعتی آذین خودرو

چکیده

ده اصل آماده‌سازی سبز نمونه با هدف ارائه یک نقشه راه برای توسعه روش‌های کلی سبزتر در شیمی تجزیه ارائه شده‌اند. در این اصول، جنبه‌های اساسی مرتبط با سبزشازی آماده‌سازی نمونه و ارتباطات میان آن‌ها شناسایی و مورد بحث قرار گرفته است. این موارد شامل استفاده از حلال‌ها و معرف‌های ایمن، و همچنین موادی است که تجدیدپذیر، بازیافت‌پذیر و قابل استفاده مجدد باشند؛ به حداقل رساندن تولید پسماند و نیاز انرژی؛ و نیز امکان‌پذیر ساختن افزایش توان عملیاتی نمونه‌ها، کوچک‌سازی، ساده‌سازی و خودکارسازی فرایندها، و ارتقای ایمنی اپراتور است. افزون بر این، بر اهمیت به‌کارگیری شاخص‌های سبز برای ارزیابی میزان سبز بودن روش‌های آماده‌سازی نمونه تأکید شده است، در کنار نقش GSP در دستیابی به هدف گسترده‌تر پایداری. آماده‌سازی سبز نمونه همان آماده‌سازی نمونه است. این مفهوم یک زیرشاخه جدید از آماده‌سازی نمونه محسوب نمی‌شود، بلکه یک اصل راهنما است که توسعه پایدار را از طریق به‌کارگیری روش‌های آماده‌سازی نمونه سازگار با محیط زیست ترویج می‌دهد.

کلمات کلیدی: آماده‌سازی نمونه سبز، شیمی تحلیلی سبز، توسعه پایدار، کاهش پسماند، شیمی تجزیه.

- مقدمه

شیمی سبز در دهه ۱۹۹۰ به عنوان رویکردی مطرح شد که طی آن مهارت‌ها، دانش و توانمندی‌های شیمی‌دانان می‌تواند برای جلوگیری از تهدیدهای ناشی از فرآیندهای شیمیایی بر سلامت انسان و محیط‌زیست در انواع مختلف فرآیندهای شیمیایی به کار گرفته شود [۱]. یک سال پس از معرفی این مفهوم، پل آناستاس^۱ نقش کلیدی توسعه روش‌های آنالیز را مورد تأکید قرار داد و شیمی تجزیه سبز^۲ را به عنوان یکی از حوزه‌های نوظهور در شیمی سبز معرفی کرد که هم در حوزه تحقیقاتی و هم در بخش تجاری کاربرد دارد [۲]. شیمی تجزیه در چارچوب شیمی سبز دارای دو نقش متمایز و در عین حال متناقض است، این حوزه از یک سو با ارزیابی اثرات فعالیت‌های شیمیایی به حفاظت از محیط‌زیست کمک می‌کند و از سوی دیگر، می‌تواند خود به ایجاد مشکلات زیست‌محیطی بیشتر منجر شود؛ عمدتاً به دلیل مقادیر مواد خطرناک مورد استفاده یا تولیدشده در طول یک فرایند آنالیزی و همچنین نیاز بالای انرژی. هدف شیمی تجزیه سبز بازتعریف و بازنگری روش‌های آنالیزی از طریق توجه به ایمنی حلال‌ها و معرف‌ها، کاهش تولید پسماندهای آزمایشگاهی سمی، ایمنی کارکنان و بهره‌وری انرژی بوده است.

یک فرایند اندازه‌گیری شیمیایی شامل چندین مرحله است که به‌طور خلاصه شامل نمونه‌برداری، آماده‌سازی نمونه، اندازه‌گیری آنالیتیکی و ارزیابی داده‌ها می‌شود. در مرحله آماده‌سازی نمونه، نمونه‌ها اغلب به شکلی تبدیل می‌شوند که با دستگاه مورد استفاده در آنالیز سازگار باشند، یا از ترکیبات مزاحم ماتریکس پاک‌سازی می‌شوند. در برخی موارد دیگر، آماده‌سازی نمونه شامل غنی‌سازی آنالیت برای دستیابی به حساسیت مورد نیاز روش آنالیزی است [۳]. روش‌های اولیه آماده‌سازی نمونه اغلب وقت‌گیر، خسته‌کننده و مهم‌تر از آن، مصرف‌کننده مقادیر زیادی منابع بودند که در نتیجه منجر به تولید پسماندهای خطرناک آزمایشگاهی می‌شدند.

در آن زمان، آماده‌سازی نمونه به عنوان یکی از منابع اصلی اثرات منفی کلی روش‌های آنالیتیکی بر محیط‌زیست تلقی می‌شد و از این رو، برای دستیابی به اهداف شیمی سبز نقشی محوری داشت. برای روشن شدن این موضوع، در نخستین گزارش ارائه شده توسط پل آناستاس^۳ [۲] که نقش توسعه روش‌های آنالیتیکی را در شیمی سبز توصیف می‌کرد، سه مثال تشریحی ارائه شد که دو مورد از آن‌ها بر اثرات منفی روش‌های سنتی آماده‌سازی نمونه بر میزان «سبز بودن» کل روش آنالیتیکی تمرکز داشتند. با این حال، همان گزارش بهبودهای حاصل از جایگزینی این روش‌ها با روش‌های نوین را نیز مورد بحث قرار داد. اهمیت آماده‌سازی نمونه در توسعه روش‌های آنالیتیکی سبزتر در مطالعات بعدی نیز ادامه یافت [۴-۶] تا اینکه در سال ۲۰۱۳، گالوسزکا و همکاران [۷] دوازده اصل را به عنوان دستورالعمل‌های کلی برای سبزسازی روش‌های تجزیه‌ای پیشنهاد کردند.

در این رویکرد، نخستین اصل پیشنهادی بر به‌کارگیری تکنیک‌های آنالیتیکی مستقیم برای حذف مرحله آماده‌سازی نمونه تأکید داشت. علاوه بر این، همان گزارش نتیجه‌گیری کرد که هر اقدام «سبز» در مرحله آماده‌سازی نمونه (مانند حداقل‌سازی مصرف انرژی، ایمنی اپراتور، استفاده از معرف‌های غیرسمی یا معرف‌های حاصل از منابع تجدیدپذیر) به‌طور منفی بر دقت، صحت، گزینش‌پذیری، حساسیت و حد تشخیص فرایند آنالیتیکی اثر می‌گذارد [۷].

^۱ Paul Anastas^۲ Green Analytical Chemistry (GAC)^۳ Paul Anastas

برای مثال، استخراج میکرواستخراج فاز جامد^۴، به عنوان یک روش آماده سازی نمونه بدون حلال و بدون معرف، عملکردی به مراتب بهتر از تکنیک های تجزیه ای مستقیم نشان داد و همچنین قابلیت استفاده برای نمونه برداری از نمونه های پیچیده را نیز داشت [۸].

اصل نخست GAC معمولاً به اشتباه تفسیر می شود و این تصور نادرست را ایجاد می کند که حذف مرحله آماده سازی نمونه یک رویکرد سبز است، در حالی که پیشرفت های فناوریانه «سبز» در این حوزه به طور کامل نادیده گرفته می شوند. همچنین این اصل مواردی را در نظر نمی گیرد که در آن ها آنالیز مستقیم امکان پذیر نیست و تبدیل نمونه به شکلی مناسب برای آنالیز ضروری است (برای مثال نمونه های جامد و سایر نمونه های پیچیده مانند مواد غذایی یا نمونه های زیستی). پیشرفت های فناوریانه کنونی در ابزارهای آنالیتیکی تا حدی می توانند مشکلات مربوط به حساسیت و اثر ماتریکس ناشی از آنالیز مستقیم را برطرف کنند [۹-۱۱]. با این حال، این رویکرد معمولاً نیازمند استفاده از دستگاه های گران قیمت است که در بسیاری از آزمایشگاه های روتین به راحتی در دسترس نیستند. بنابراین، اصل نخست GAC در بسیاری از کاربردها قابل تحقق نیست، زیرا آماده سازی نمونه برای موارد زیر ضروری است: ۱. استخراج گزینشی آنالیت (های) هدف از ماتریکس های پیچیده؛ ۲. پیش تغلیظ آنالیت (ها) برای دستیابی به حساسیت مورد نیاز در روش های آنالیتیکی؛ ۳. تبدیل نمونه به شکلی که برای تکنیک اندازه گیری مناسب باشد؛ و ۴. پاک سازی^۵ نمونه.

حذف مرحله آماده سازی نمونه از شیمی تجزیه سبز یک خلأ ایجاد کرد؛ به جای نادیده گرفتن این مرحله، تلاش ها باید معطوف به تعریف کامل آن در چارچوب شیمی سبز و رویکرد GAC می شد. در نهایت، شیمی سبز هرگز به معنای متوقف کردن فعالیت ها نبوده است، بلکه همواره بر نوآوری و انجام بهتر امور تأکید داشته است. امروزه، دانشمندان و متخصصان شیمی تجزیه با مسائل پیچیده تر و به هم پیوسته تری، چه در محل نمونه برداری و چه در آزمایشگاه، مواجه هستند و از این رو، مرحله آماده سازی نمونه در اغلب موارد ضروری است. در عین حال، چالش های زیست محیطی جهانی کنونی که بشر با آن ها روبه رو است، گذار به سمت شیوه های سبز را ضروری می سازد. در این راستا، تعریف آماده سازی نمونه در چارچوب شیمی سبز و GAC با هدف پرداختن به مسائل پایداری و ترویج رویکرد آماده سازی سبز نمونه^۶ بیش از هر زمان دیگری اهمیت یافته است.

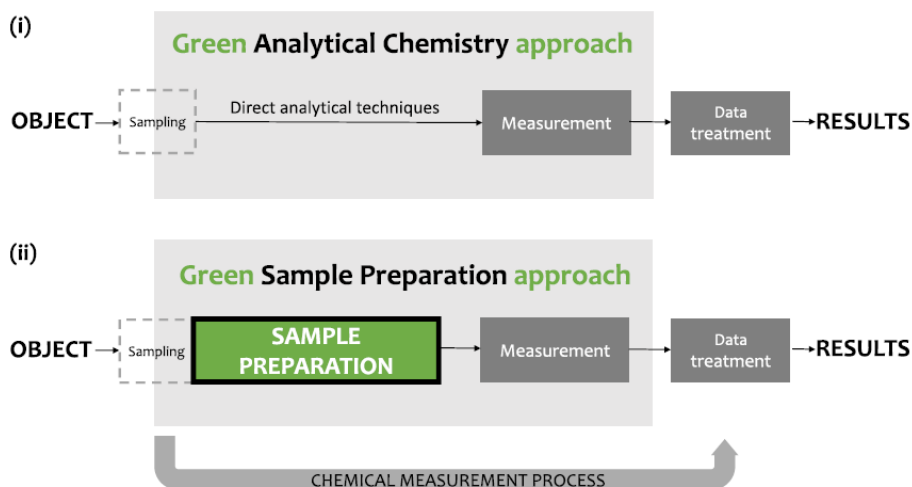
۲- ده اصل در آماده سازی سبز نمونه

رویکرد GSP دستورالعمل های روشن و مؤثری را برای بهبود جامع و نظام مند میزان سبز بودن روش های آماده سازی نمونه و در نهایت روش های تجزیه ای ارائه می دهد. تفاوت بنیادی میان مفاهیم GSP و GAC در این است که رویکرد GSP بر پایه آماده سازی نمونه شکل گرفته است، در حالی که GAC بار معنایی منفی به آماده سازی نمونه نسبت می دهد و بر مرحله اندازه گیری تمرکز دارد (شکل ۱).

^۴ Solid-Phase Microextraction (SPME)

^۵ Clean-up

^۶ Green Sample Preparation



شکل ۱- عناصر مفهومی رویکردهای GAC (i) و GSP (ii)

ده اصل GSP در شکل ۲ ارائه شده‌اند. تمامی این اصول به‌طور مستقیم به آماده‌سازی نمونه مرتبط هستند و گستره رویکرد GSP را توصیف می‌کنند؛ امری که در رویکرد GAC به این صورت وجود ندارد. این اصول، چارچوب طراحی لازم برای دستیابی به سبز بودن در آماده‌سازی نمونه را در بر می‌گیرند و با ارائه دستورالعمل‌هایی در زمینه حلال‌ها و معرف‌ها، مواد، تولید پسماند، مصرف انرژی، سرعت، کوچک‌سازی، ساده‌سازی و خودکارسازی فرایندها و ایمنی اپراتور، اثرات زیست‌محیطی و انسانی را به حداقل می‌رسانند. در عین حال، رویکرد GSP آماده‌سازی نمونه را به‌عنوان یک مرحله در کل فرایند شیمی تجزیه در نظر می‌گیرد و آن را به مراحل نمونه‌برداری و اندازه‌گیری متصل می‌سازد.

ده اصل آماده‌سازی نمونه در شیمی سبز

آماده‌سازی نمونه در محل را ترجیح دهید

از حلال‌ها و معرف‌های ایمن‌تر استفاده کنید

مواد پایدار، قابل استفاده مجدد و تجدیدپذیر را هدف قرار دهید

به حداقل رساندن ضایعات

به حداقل رساندن مقدار نمونه، مواد شیمیایی و مواد

به حداکثر رساندن توان عملیاتی نمونه

ادغام مراحل و ترویج اتوماسیون

به حداقل رساندن مصرف انرژی

سبزترین پیکربندی ممکن برای آماده‌سازی پس از نمونه را برای تجزیه انتخاب کنید



از رویه‌های ایمن برای اپراتور اطمینان حاصل کنید

شکل ۲- ده اصل آماده‌سازی نمونه سبز

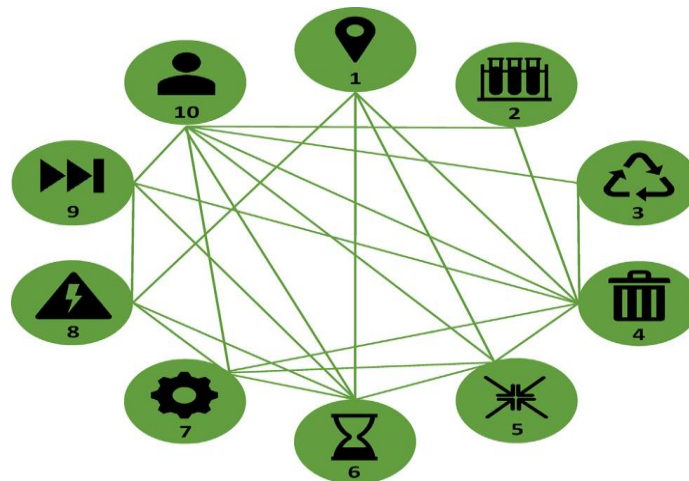
رویکرد GSP اهدافی را تعیین می‌کند که در برخی موارد با GAC مشترک هستند، اما در عین حال دارای ویژگی‌های متمایز متعددی نیز می‌باشند. در مقایسه با رویکرد GAC، GSP برای نخستین بار اصل «توان عملیاتی نمونه را معرفی می‌کند که به تعداد نمونه‌های آماده‌سازی شده در واحد زمان (اصل ۶)، یعنی سرعت پردازش نمونه‌ها، مربوط است. رویکرد GSP همچنین این نکته را در نظر می‌گیرد که آماده‌سازی نمونه اغلب شامل استفاده از مواد جامد (مانند جاذب‌ها در فرآیندهای استخراج (میکرو)) است و اصلی (اصل ۳) را مطرح می‌کند که بر اساس آن، سبز بودن روش به پایداری این مواد، منشأ تجدیدپذیر آن‌ها و همچنین قابلیت استفاده مجدد^۷ آن‌ها وابسته است. در مقابل، رویکرد GAC تنها سبز بودن معرف‌ها (مانند حلال‌ها، عوامل مشتق‌سازی، و نشانگرهای pH و اکسایش-کاهش) را در نظر می‌گیرد که در GSP در قالب اصل ۲ بیان شده است. اصل ۱ در GSP که به آماده‌سازی نمونه در محل^۸ می‌پردازد نیز با تعریف ارائه‌شده در رویکرد GAC متفاوت است. در GAC، اندازه‌گیری در محل^۹ به نمونه‌برداری و اندازه‌گیری مرتبط است و مرحله آماده‌سازی نمونه را مستثنا می‌کند. در مقابل، GSP آماده‌سازی نمونه در محل را در نظر می‌گیرد و آن را به نمونه‌برداری و اندازه‌گیری در محل متصل می‌سازد. علاوه بر این، GSP بر آماده‌سازی نمونه تمرکز دارد و در عین حال آن را به عنوان یک مرحله در کل فرایند شیمی تجزیه در نظر می‌گیرد. در این چارچوب، علاوه بر رویکردهای در محل، GSP همچنین سبز بودن پیکربندی پس از آماده‌سازی نمونه برای آنالیز را نیز مدنظر قرار می‌دهد (اصل ۹). سایر اصول (اصول ۲، ۴، ۵، ۷، ۸ و ۱۰) جنبه‌های مشابهی با رویکرد GAC را پوشش می‌دهند، با این تفاوت مهم که در رویکرد GSP این ویژگی‌ها به طور واضح با نیازها و الزامات آماده‌سازی نمونه تطبیق داده شده‌اند. برای سهولت، ده اصل به صورت ترتیبی و عددی در متن ارائه شده‌اند. با این حال، لازم است توجه شود که این اصول نیازی به بررسی به صورت ترتیبی و گام‌به‌گام ندارند، همان‌طور که از ارتباطات متقابل میان آن‌ها قابل استنباط است. همچنین اهمیت

^۷ Reusability

^۸ In situ

^۹ In situ measurement

دارد که ده اصل GSP به صورت مجزا و مستقل عمل نمی کنند، بلکه همانند GAC و شیمی سبز، یک نظام طراحی یکپارچه را تشکیل می دهند (شکل ۳). بنابراین، بهبودهای حاصل در چارچوب GSP از طریق رعایت الزامات مربوط به هر اصل مشخص، می تواند به صورت هم افزا^{۱۰} به کاهش کاستی های مرتبط با سایر اصول به هم پیوسته کمک کند. عناصر کلیدی GSP در ادامه به طور خلاصه ارائه و با مثال توضیح داده می شوند، با تأکید بر ویژگی ها و طراحی هایی که برای سبزشازی آماده سازی نمونه ضروری هستند. ارتباطات میان اصول (شکل ۳) نیز از اطلاعات ارائه شده به وضوح قابل استنباط است. به منظور سادگی و جلوگیری از تکرار، ارتباطات متقابل در داخل پرانتز و با ذکر شماره اصل مرتبط با اصل مورد بحث مشخص شده اند.



شکل ۳. سیستم یکپارچه GSP که ارتباطات بین ده اصل را نشان می دهد.

اصل ۱- ترجیح آماده سازی نمونه در محل

نخستین اصل GSP بر آماده سازی نمونه در محل تأکید دارد و با قابلیت حمل^{۱۱} روش مرتبط است که همچنین به کوچک سازی (اصل ۵) نیز مرتبط می شود. استفاده از دستگاه ها/مواد برای انجام بخشی یا تمام مراحل آماده سازی نمونه در محل، موجب صرفه جویی در زمان و انرژی (اصول ۶ و ۸) می شود و همچنین مقدار نمونه/مواد قابل انتقال به آزمایشگاه برای انجام آنالیز را کاهش می دهد و در نتیجه، میزان پسماند تولیدی را نیز به حداقل می رساند (اصل ۴). از آنجا که محل های نمونه برداری اغلب در فاصله زیادی از آزمایشگاه قرار دارند، در صورت عدم نگهداری مناسب، نمونه ها ممکن است در طول حمل و نقل دچار تخریب شوند و انجام آماده سازی نمونه در محل همچنین احتمال وقوع این نوع تجزیه را به حداقل می رساند [۱۲]. یکی از گزینه ها برای انجام آماده سازی نمونه در محل، نصب دائمی دستگاه بر روی شی مورد بررسی است، به طوری که کل عملیات معمولاً به صورت کاملاً خودکار انجام می شود [۱۳، ۱۴]. در موارد دیگر، آماده سازی نمونه در محل، نمونه برداری و آماده سازی نمونه را با هم یکپارچه می کند و در این حالت، عصاره ها برای انجام آنالیز به آزمایشگاه منتقل می شوند [۱۲]. این فرایندها همچنین ممکن است شامل آماده سازی نمونه درون تنی^{۱۲} با

^{۱۰} Synergistically

^{۱۱} Portability

^{۱۲} In vivo

حداقل تهاجم یا حتی بدون تهاجم باشند که غیرکشنده بوده و نیاز به خارج کردن موجودات زنده از زیستگاهشان را از بین می برد [۱۷-۱۵].

اصل ۲- بهره گیری از حلال ها و معرف های ایمن

ماهیت حلال ها و معرف های مورد استفاده در آماده سازی نمونه، نقشی تعیین کننده در میزان سبزیگی^{۱۳} روش های تحلیلی ایفا کرده و اغلب به عنوان یکی از عوامل محدود کننده در این حوزه شناخته می شود. اصل دوم GSP بر جایگزینی یا حذف حلال ها و معرف های مخاطره آمیز برای سلامت انسان و محیط زیست تأکید دارد؛ رویکردی استراتژیک که افزون بر ارتقای ایمنی اپراتورها (اصل ۱۰)، با کاهش تولید پسماندهای شیمیایی (اصل ۴) هم افزایی مستقیم دارد. در این راستا، اولویت بندی با روش های بدون حلال یا کم حلال است. همچنین، بهره گیری از حلال های جایگزین و سازگار با محیط زیست، از جمله سیال های فوق بحرانی (SCFs)، حلال های یوتکتیک عمیق (DES)، گازهای مایع شده، و برخی مایعات یونی یا حلال های زیست پایه به عنوان راهکارهایی نوین در دستور کار قرار دارد [۲۷-۲۵]. در این میان، سورفکتانت ها و حلال های میسلار به دلیل سمیت بسیار ناچیز، فراریت کم، عدم اشتعال پذیری و همچنین صرفه اقتصادی، به عنوان جایگزین هایی ایده آل برای حلال های آلی خطرناک مطرح هستند [۲۸]. علاوه بر این، بهره گیری از آب به عنوان عامل استخراج کننده [۲۹]، از منظر GSP، رویکردی بسیار نویدبخش محسوب می شود؛ برای نمونه، استفاده از آب در شرایط زیر بحرانی^{۱۴} نمونه ای بارز از این پارادایم است. با این حال، ضرورت دارد که سبزیگی حلال ها به صورت موردی و تفکیک شده ارزیابی شود؛ چراکه لزوماً تمامی اعضای یک خانواده شیمیایی، ویژگی های زیست محیطی یکسانی ندارند. برای مثال، برخی از مایعات یونی [۳۰] و حلال های زیست پایه (مانند ترپن ها)، ممکن است علی رغم ماهیت زیستی یا یونی خود، در مقایسه با حلال های متعارف، از نظر پارامترهای شیمی سبز (مانند زیست تخریب پذیری یا سمیت) عملکرد مطلوب یا برتری مشخصی ارائه ندهند [۳۱].

علاوه بر ماهیت حلال ها، فرآیندهای سنتی مشتق سازی و تبدیل های شیمیایی نیز که به منظور سازگاری نمونه با شرایط دستگاهی انجام می شوند، اغلب با استفاده از معرف های پرخطر همراه هستند. این فرآیندها ممکن است منجر به تشکیل واسطه های شیمیایی بسیار واکنش پذیر یا واکنش های شدید گرمازا شوند که هم ایمنی اپراتور و هم پایداری نمونه را به خطر می اندازند؛ از این رو، اجتناب از این روش های کلاسیک و جایگزینی آن ها با رویکردهای سبزتر در اولویت قرار دارد. در این راستا، سبزی سازی فرآیندهای مشتق سازی و همچنین بهینه سازی روش های هضم از اهمیت ویژه ای برخوردار است [۳۲]. علاوه بر این، به کارگیری انرژی فراصوت می تواند با افزایش کارایی انتقال جرم، امکان استفاده از معرف های با غلظت پایین تر را میسر سازد. راهبردهای نوین دیگری مانند هضم مرطوب در سیستم های جریان، هضم UV با کمک مایکروویو و احتراق ناشی از مایکروویو، می توانند مزایای پایداری داشته باشند [۳۳].

اصل ۳- هدف گذاری بر مواد پایدار، قابل استفاده مجدد و تجدیدپذیر

رویکرد GSP بر استفاده از مواد پایدار، تجدیدپذیر و قابل استفاده مجدد در آماده سازی نمونه تأکید دارد که این موضوع با کاهش تولید پسماند و حفاظت از اپراتور نیز مرتبط است (اصول ۴ و ۱۰). یکی از حوزه های پژوهشی بسیار مهم در زمینه آماده سازی نمونه، بر سنتز و به کارگیری موادی با خواص مطلوب برای فرآیندهای (میکرو) استخراج متمرکز است. از جمله نمونه های شاخص می توان به گرافن و اکسید گرافن، نانوذرات (NPs) با ماهیت های مختلف، چارچوب های فلز-

^{۱۳} Greenness

^{۱۴} Subcritical water extraction

آلی پلیمرهای قالب‌گیری شده مولکولی^{۱۵} و موادی که در استخراج فازی جاذب پارچه‌ای^{۱۶} به کار می‌روند اشاره کرد [۳۴-۴۱]. افزایش ظرفیت جذب و گزینش‌پذیری، بهبود پایداری مکانیکی و یا حرارتی و قابلیت استفاده مجدد از جمله مزایای این مواد هستند. به‌طور خاص، اصل سوم GSP استفاده از مواد قابل استفاده مجدد را بر مواد یک‌بارمصرف ترجیح می‌دهد، زیرا باززنده‌سازی مواد و استفاده چندباره از آن‌ها موجب کاهش تولید پسماند شده و عموماً منجر به روش‌های کم‌هزینه‌تر می‌شود. از جمله نمونه‌های شاخص می‌توان به جاذب‌های جامد مورد استفاده در میکرواستخراج اشاره کرد که پس از واجذب حرارتی یا مایع آنالیت، قابلیت استفاده مجدد دارند.

استفاده از موادی که در ساخت آن‌ها از معرف‌ها و حلال‌هایی با مشکلات قابل توجه زیست‌محیطی، بهداشتی و ایمنی استفاده می‌شود باید اجتناب گردد. در عوض، تلاش‌ها باید بر جایگزینی، در صورت امکان، مواد شیمیایی مشتق از نفت (مانند مواد پلیمری نفت‌پایه) با جایگزین‌های زیست‌پایه متمرکز شود تا وابستگی به منابع فسیلی کاهش یابد و در کنار آن، پتانسیل زیست‌تخریب‌پذیری افزایش یابد (مانند پلی‌استرهای آلیفاتیک و پلی‌کربنات‌ها) [۴۲]. در این زمینه، مواد مشتق از منابع زیستی توانایی و کاربرد خود را در آماده‌سازی نمونه نشان داده‌اند [۴۳-۴۶] و بسیاری از آن‌ها می‌توانند در قالب‌های مینیاتوری شده به‌طور مکرر استفاده شوند، در حالی که عملکردی مشابه یا حتی بهتر از مواد مرسوم دارند [۴۷]. اصل ۳ همچنین استفاده از مواد تجدیدپذیر را ترویج می‌کند. از جمله نمونه‌ها می‌توان به مواد مبتنی بر طبیعت مانند کاغذ [۴۸] و مواد لیگنوسلولزی (مانند پنبه [۴۹، ۵۰] یا نوک‌های چوبی [۵۱]) اشاره کرد. همچنین شایان ذکر است که استفاده از پسماندهای جامد به‌عنوان جاذب در آماده‌سازی نمونه نیز مورد تشویق قرار می‌گیرد، زیرا این امر موجب افزایش چرخه عمر آن‌ها می‌شود [۵۲-۵۴].

اصل ۴- حداقل‌سازی پسماند^{۱۷}

رویکرد GSP در نهایت به دنبال حذف تولید پسماند است و تمامی اقدامات مرتبط را به‌عنوان عناصر کلیدی و جدایی‌ناپذیر از روش‌های سازگار با محیط‌زیست در نظر می‌گیرد. این هدف صفر پسماند^{۱۸} بسیار بلندپروازانه است و تاکنون در اکثر فرایندهای آماده‌سازی نمونه به‌طور کامل محقق نشده است. بر اساس رویکرد شاخص AGREE که برای ارزیابی میزان سبز بودن یک فرایند آنالیتیکی به کار می‌رود، بیشترین امتیاز ممکن (یعنی بالاترین سطح سبز بودن) در معیار مربوط به تولید پسماند زمانی حاصل می‌شود که مقدار پسماند برابر یا کمتر از ۰/۱ g (mL) باشد. در مقایسه، تولید ۱۰۰ g (mL) پسماند تنها ۱۰ درصد از حداکثر امتیاز این معیار را به خود اختصاص می‌دهد [۵۵]. ابزار ارزیابی AGREE تمامی معرف‌های مایع یا جامد، حلال‌ها، اسیدها یا بازهای مصرف‌شده را به‌عنوان پسماند در نظر می‌گیرد و همچنین تمام مواد مصرفی و دستگاه‌های غیرقابل استفاده مجدد را نیز لحاظ می‌کند. علاوه بر این، جرم/حجم نمونه نیز در صورتی که خطرناک باشد یا به حالت خطرناک تبدیل شود، در این ارزیابی لحاظ می‌گردد. لازم است بر اثرات زیست‌محیطی پلاستیک‌های یک‌بارمصرف مورد استفاده در آماده‌سازی نمونه تأکید شود، زیرا برخی از روش‌ها به‌طور قابل توجهی به این نوع مواد/دستگاه‌ها وابسته هستند. رویکرد GSP کاهش استفاده از آن‌ها را ترویج می‌کند و در صورت امکان، جایگزینی آن‌ها با گزینه‌های سبزتر (مانند استفاده از ظروف و ابزارهای شیشه‌ای یا استفاده مجدد از آن‌ها را پیشنهاد می‌دهد. حلال‌ها و سایر مواد شیمیایی (مانند اسیدها، بازها و عوامل مشتق‌سازی) که در مراحل مختلفی مانند

^{۱۵} Molecularly imprinted polymers

^{۱۶} Fabric phase sorptive extraction

^{۱۷} Waste Minimization

^{۱۸} Zero-waste

استخراج، هضم و/یا مشتق‌سازی به کار می‌روند، از منابع اصلی تولید پسماند شیمیایی در آماده‌سازی نمونه هستند (اصل ۲). حذف یا کاهش مصرف حلال‌ها از طریق روش‌هایی مانند استفاده از مواد ایمن (اصل ۳) به جای حلال‌ها برای استخراج آنالیت‌ها یا به‌کارگیری روش‌های مبتنی بر میکرواستخراج (اصل ۵) امکان‌پذیر است. برای مثال، میکرواستخراج فاز جامد (SPME) در صورت اتصال به واجذب حرارتی می‌تواند به‌عنوان یک روش بدون حلال در نظر گرفته شود [۵۶]. علاوه بر این، روش‌های خودکار یا قابل حمل آماده‌سازی نمونه (اصول ۱ و ۷) مصرف حلال‌ها را کاهش داده و در نتیجه تولید پسماند را کم می‌کنند و به‌طور همزمان مواجهه اپراتور با مواد شیمیایی را نیز به حداقل می‌رسانند (اصل ۱۰). راهبرد جایگزین دیگر برای کاهش پسماند، استفاده بهینه از منابع از طریق طراحی دقیق آزمایش‌ها به‌منظور کاهش قابل توجه تعداد آزمایش‌های مورد نیاز است [۵۷-۶۰].

لازم است تأکید شود که علاوه بر هدف کاهش پسماند، تصفیه و دفع مناسب پسماندهای تولیدشده همواره باید مورد توجه قرار گیرد. طبقه‌بندی و مدیریت مناسب پسماندها در کنار بازیافت صحیح مواد و ترکیبات، یک ضرورت محسوب می‌شود. همچنین سیستم‌های خودکار آماده‌سازی نمونه می‌توانند امکان تصفیه و بازیافت برخط پسماند را فراهم کرده و عمر حلال‌ها و معرف‌ها را افزایش دهند. تصفیه برخط پسماندهای آنالیتیکی از طریق روش‌هایی مانند بازیافت حلال، تجزیه ترکیبات سمی و غیرفعال‌سازی عناصر کم‌مقدار باید به‌جای تصفیه خارج از خط مورد توجه قرار گیرد [۶]. در نهایت، همان‌طور که در اصل ۹ بحث خواهد شد، انتخاب پیکربندی پس از آماده‌سازی نمونه برای آنالیز می‌تواند بر مقدار پسماند تولیدشده در کل فرایند آنالیتیکی تأثیر بگذارد.

اصل ۵- حداقل‌سازی مقدار نمونه، مواد شیمیایی و مواد مصرفی

سبز بودن روش‌های آماده‌سازی نمونه همچنین با اندازه/حجم نمونه و مقادیر مورد نیاز مواد شیمیایی مرتبط است، زیرا این عوامل به‌طور کلی بر مقدار پسماند تولیدی اثرگذار هستند (اصل ۴). در این راستا، پیشرفت‌های قابل توجهی در جهت کوچک‌سازی^{۱۹} مراحل مختلف فرایند آنالیتیکی حاصل شده است و این تلاش‌ها به‌ویژه در حوزه آماده‌سازی نمونه بسیار گسترده بوده‌اند [۶۱،۶۲].

در مقایسه با روش‌های سنتی، روش‌های آماده‌سازی نمونه کوچک‌مقیاس^{۲۰} پتانسیل بیشتری برای قابل حمل شدن یا خودکارسازی دارند (اصول ۱ و ۷) و به‌طور کلی منجر به فرایندهای سریع‌تر می‌شوند (اصل ۶) که در نتیجه، خطر مواجهه اپراتور با مواد شیمیایی را نیز کاهش می‌دهند (اصل ۱۰). در برخی کاربردها، استفاده از حجم‌های کوچک نمونه ضروری است (برای مثال نمونه‌های خون)، اما در مواردی دیگر نمونه‌ها نه گران‌قیمت هستند و نه کمیاب. باید توجه داشت که کاهش بیش از حد اندازه نمونه ممکن است ویژگی‌های تحلیلی روش را تضعیف کند، بدون آن‌که بهبود قابل توجهی در میزان سبز بودن روش ایجاد نماید. همچنین باید در نظر داشت که نمایندگی‌پذیری^{۲۱} نمونه همواره باید تضمین شود و این شرط می‌تواند در صورت کاهش شدید مقدار نمونه با چالش مواجه گردد [۶۳،۶۴]. همان‌طور که اشاره شد، استفاده نکردن یا استفاده از مقادیر کاهش‌یافته از مواد شیمیایی و مواد مصرفی در آماده‌سازی نمونه، موجب ارتقای سبز بودن روش‌های آنالیتیکی می‌شود. این هدف معمولاً زمانی محقق می‌شود که رویکردهای مینیاتوری‌شده و یا تکنیک‌های آماده‌سازی نمونه بدون معرف^{۲۲} به کار گرفته شوند. با این حال، کاهش چشمگیر مقدار مواد شیمیایی مورد استفاده

^{۱۹} Miniaturization

^{۲۰} Downscaled

^{۲۱} Representativeness

^{۲۲} Reagent-less

لزوماً به معنای سبز بودن روش آماده‌سازی نمونه نیست، به‌ویژه زمانی که مواد شیمیایی مورد استفاده سمی باشند [۶۵]. در برخی روش‌های میکرواستخراج فاز مایع رایج بوده است. به‌طور کلی پذیرفته شده است که در فرآیند سبزشازی آماده‌سازی نمونه باید توالی «حذف- جایگزینی- کاهش» در خصوص نوع و مقدار مواد شیمیایی مورد استفاده به‌کار گرفته شود.

اصل ۶. پیشینه‌سازی توان عملیاتی نمونه^{۲۳}

پردازش تعداد بالای نمونه‌ها در واحد زمان، منجر به کاهش مصرف انرژی (اصل ۸)، کاهش خطرات مواجهه (اصل ۱۰) و کاهش هزینه‌های آنالیز می‌شود. دو راه برای پیشینه‌سازی توان عملیاتی نمونه وجود دارد: ۱. تسریع مرحله آماده‌سازی نمونه و در بسیاری موارد هماهنگ‌سازی آن با زمان مورد نیاز برای آنالیز دستگاهی (مرتبط با اصل ۹)، و ۲. پردازش هم‌زمان چندین نمونه به‌صورت موازی، بهره‌گیری از قالب‌های استاندارد، به‌ویژه در تکنیک‌هایی نظیر استخراج الکتروممبران موازی [۶۶] یا SPME [۶۷]، انقلابی در افزایش توان عملیاتی ایجاد کرده است. در این رویکرد، حتی اگر زمان مورد نیاز برای آماده‌سازی یک نمونه به‌تنهایی طولانی باشد، پردازش هم‌زمان تعداد زیادی نمونه در یک چرخه کاری، زمان کلی گردش نمونه^{۲۴} را به‌شدت بهبود می‌بخشد. این راهبرد با توزیع هزینه‌های انرژی در میان تعداد زیادی از نمونه‌ها، عملاً بهره‌وری انرژی و پایداری کل سیستم را ارتقا می‌دهد.

راهبردهای مختلفی برای تسریع انتقال جرم در آماده‌سازی نمونه وجود دارد [۶۸] که شامل موارد زیر است: ۱. اعمال میدان کمکی، ۲. استفاده از افزودنی‌ها برای تسهیل انتقال فاز بر اساس جذب یا توزیع، طبقه‌بندی براساس اندازه با استفاده از غشاها و یا تبدیل شیمیایی، ۳. کاهش اندازه نمونه (اصل ۵)، و ۴. یکپارچه‌سازی مراحل و استفاده از فرایندهای خودکار (اصل ۷). لازم به یادآوری است که آماده‌سازی نمونه در محل نیز زمان کلی پردازش نمونه را کاهش می‌دهد (اصل ۱). در خصوص استفاده از میدان کمکی برای تسریع مرحله آماده‌سازی نمونه، رویکردهای مختلفی گزارش شده‌اند که همگی مزیت اضافی کاهش مصرف انرژی را نیز دارند. این میدان‌های کمکی شامل فراصوت [۶۹] یا مایکروویو [۷۰] برای تسریع استخراج‌ها و فرایندهای میکرواستخراج و افزایش کارایی روش هستند. گزینه‌های دیگر شامل استفاده از میدان الکتریکی در استخراج الکتروممبرانی [۷۱، ۷۲]، هم‌زدن و گردابه‌ای^{۲۵} [۷۳] و ترکیب چندین میدان کمکی [۷۴] می‌باشد.

اصل ۷- یکپارچه‌سازی مراحل و ترویج خودکارسازی

روش‌های آماده‌سازی نمونه معمولاً شامل فرایندهای چندمرحله‌ای هستند که می‌توانند زمان بر بوده و منجر به اتلاف مواد و افزایش مصرف انرژی و مواد شیمیایی شوند. در عین حال، روش‌های چندمرحله‌ای آماده‌سازی نمونه ممکن است اثرات منفی بر دقت و صحت یک روش داشته باشند، به‌ویژه هنگام کار با نمونه‌های پیچیده. هدف از یکپارچه‌سازی مراحل در فرایندهای آماده‌سازی نمونه، دستیابی به سادگی عملیاتی، افزایش توان عملیاتی نمونه و نیز مزایای اضافی مرتبط با کاهش مصرف مواد شیمیایی، مواد مصرفی و انرژی، کاهش تولید پسماند (اصول ۴، ۵، ۶ و ۸) و کاهش خطر آلودگی است [۷۵]. نمونه‌های متعددی از روش‌های آنالیتیکی که شامل مراحل یکپارچه هستند (مانند استخراج، مشتق‌سازی و پاک‌سازی، یا استخراج و تزریق) در منابع دیگر گزارش شده‌اند [۷۶-۷۸]. خودکارسازی آماده‌سازی نمونه

^{۲۳} Sample Throughput

^{۲۴} Sample turnaround time

^{۲۵} Vortex mixing

(برای مثال، سیستم‌های مبتنی بر جریان که امکان آماده‌سازی نمونه به صورت برخط را فراهم می‌کنند [۷۹-۸۲]) از نظر شیمی سبز، شیمی تجزیه سبز (GAC) و کارکردی، مزایای قابل توجهی دارد. در سیستم‌های خودکار، مزایایی مانند افزایش توان عملیاتی نمونه، کاهش مصرف معرف‌ها و حلال‌ها و در نتیجه کاهش تولید پسماند (اصول ۴، ۵، ۶ و ۸) قابل شناسایی است. علاوه بر این، دخالت انسانی به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد و در نتیجه خطاهای عملیاتی حذف شده، مواجهه اپراتور با مواد شیمیایی و خطر وقوع حوادث نیز کاهش می‌یابد (اصل ۱۰).

اصل ۸- حداقل سازی مصرف انرژی

رویکرد GSP در راستای اهداف پایداری حرکت می‌کند و هدف آن کاهش مصرف انرژی در فرایندهای آماده‌سازی نمونه است. این اصل با اصول ۱، ۶، ۷ و ۹، همان طور که در توضیحات آن‌ها اشاره شد، مرتبط است. یک نمونه شاخص از حداقل سازی نیاز انرژی مربوط به استفاده گسترده از سیستم‌های گرمایش همرفتی^{۲۶} شامل گرادیان‌های دمایی برای تسریع و یا افزایش انتقال آنالیت است (برای مثال، استخراج سوکسله ترکیبات آلی از خاک). چنین سیستم‌هایی نیازمند گرم کردن نمونه برای مدت‌زمان‌های طولانی در دماهای بالا و در حضور حلال‌ها هستند. این نوع آماده‌سازی نمونه باید با روش‌های مدرن استخراج بدون حلال جایگزین شود که در آن‌ها گرمایش برای مدت‌زمان بسیار کوتاه‌تری اعمال می‌شود یا حتی می‌تواند با روش‌های دیگری مانند گرمایش مایکروویو [۷۰]، فراصوت (sonication) [۸۳] یا نمونه‌برداری تحت خلأ در مواردی که نمونه‌برداری (میکرو) استخراج فاز گازی انجام می‌شود، جایگزین گردد [۸۴]. لازم به ذکر است که در صورت امکان، آزمایشگاه‌ها باید به سمت استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر حرکت کنند، زیرا این منابع دارای ردپای کربنی کمتری هستند. در برخی فرایندهای آماده‌سازی نمونه، بخشی از انرژی مورد نیاز صرف فرایندهای جداسازی می‌شود که شامل جداسازی فاز استخراج‌کننده از ماتریکس نمونه (مانند شکستن امولسیون)، خالص سازی و برخی انواع شست‌وشو است. سیستم‌هایی که برای تسهیل جداسازی خودبه‌خودی^{۲۷} طراحی شده‌اند، در صورت توسعه مناسب می‌توانند مصرف انرژی و مواد را کاهش دهند [۸۵]. برای مثال، جاذب‌های جامد یا مایع دارای خواص مغناطیسی را می‌توان پس از اتمام استخراج با اعمال میدان مغناطیسی به راحتی جدا کرد [۸۶، ۸۷].

اصل ۹- انتخاب سبزترین پیکربندی پس از آماده‌سازی نمونه برای آنالیز

آماده‌سازی نمونه بخشی از مجموعه‌ای از مراحل در کل فرایند آنالیتیکی است. در بسیاری از موارد، روش‌های آنالیتیکی ابزاری چندآنالیتی^{۲۸} مورد نیاز هستند (برای مثال در کاربردهای محیط‌زیستی و آنالیز مواد غذایی). در برخی موارد دیگر، امکان استفاده از ابزارهای آنالیتیکی «سبز» مانند اسپکتروفتومترها وجود دارد که دارای مصرف انرژی پایین و تولید پسماند کم هستند (اصول ۴ و ۸)، هر چند که این نوع آنالیزها ممکن است با مشکلاتی مانند تکرارپذیری پایین، حساسیت و گزینش‌پذیری ضعیف و اثرات ماتریکسی همراه باشند. در عین حال، روش‌های آماده‌سازی نمونه از نظر تنوع بسیار انعطاف‌پذیر هستند، به طوری که معمولاً می‌توان از چندین روش آنالیتیکی و ابزاری مختلف برای آنالیز عصاره نهایی استفاده کرد. برای مثال، در استخراج جذب سطحی با میله همزن^{۲۹} (SBSE)، آنالیت‌ها می‌توانند به صورت واجذب حرارتی یا واجذب مایع آزاد شوند [۸۸]. در حالت اول، استفاده از واحد ترمودزورپشن متصل به کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی (GC-MS) منجر به یک روش آنالیتیکی با مصرف انرژی بالا می‌شود [۵۵]. در حالت دوم، واجذب آنالیت‌ها از

^{۲۶} Convective heating

^{۲۷} Self-separation

^{۲۸} Multi-analytical approaches

^{۲۹} Stir Bar Sorptive Extraction

طریق استخراج کمک گرفته از فراصوت (که بخشی از آماده سازی نمونه است) انجام شده و سپس جداسازی با کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) و آشکارسازی UV صورت می گیرد. در این حالت، HPLC تکنیکی با مصرف انرژی کمتر است، با این حال استفاده از حلال و تولید پسماند همچنان اجتناب ناپذیر است (اصل ۴). سبز بودن یک روش آماده سازی نمونه به طور جدایی ناپذیری با کاهش استفاده از حلال های ناپایمن و مواد شیمیایی مضر در یک فرایند اندازه گیری شیمیایی مرتبط است. همچنین این مفهوم شامل انتخاب صحیح پیکربندی پس از آماده سازی نمونه برای آنالیز می شود که با هدف کاربرد مشخص سازگار باشد و موجب صرفه جویی در مواد و انرژی گردد (اصل ۸)، و در عین حال خطرات بهداشتی و ایمنی برای تحلیل گر و محیط زیست را نیز کاهش دهد (اصل ۱۰). انتخاب ابزار مورد استفاده برای آنالیز معمولاً به نیازهای کاربر (مانند حد تشخیص و دقت مورد نیاز برای آنالیت مشخص) یا صرفاً در دسترس بودن تجهیزات بستگی دارد. با این حال، انتخاب تکنیک ابزاری برای استفاده در تحلیل نهایی، نقش بسیار مهمی در ارزیابی کلی سبز بودن روش آنالیتیکی دارد و تحلیلگران باید گزینه سبزتر را با دقت انتخاب کنند.

اصل ۱۰- تضمین ایمنی روش ها برای اپراتور

رویکرد GSP به دنبال کاهش اثرات زیست محیطی روش های آماده سازی نمونه بوده و در عین حال، حفاظت از اپراتورها در برابر آسیب های احتمالی را نیز مدنظر قرار می دهد. برای دستیابی به هدف دوم، روش های آماده سازی نمونه باید بازنگری شوند تا خطرات شیمیایی و میزان مواجهه با آن ها به حداقل رسیده یا حذف شود، همان طور که پیش تر نیز اشاره شد. برای تحقق این الزام می توان از رویکرد چندجانبه استفاده کرد که شامل موارد زیر است:

۱. اطمینان از به کارگیری مواد شیمیایی طبیعی کم خطرتر یا غیرسمی در فرایند، به منظور کاهش خطر مواجهه اپراتور (مرتبط با اصول ۲، ۳ و ۴)، و ۲. استفاده از روش های سریع، خودکار یا مینیاتوری شده آماده سازی نمونه با مراحل یکپارچه که موجب کاهش تماس مستقیم و مواجهه اپراتور می شوند (اصول ۵، ۶، ۷ و ۹).

به طور کلی، ریسک را می توان به صورت حاصل ضرب «مواجهه» و «خطر» بیان کرد؛ از این رو کاهش هر یک از این دو عامل (یا هر دو) اهمیت اساسی در دستیابی به روش های ایمن تر برای اپراتور دارد. خطرات عملیاتی تنها به خطرات شیمیایی محدود نمی شوند و شامل خطرات الکتریکی، فیزیکی و زیستی نیز هستند که باید از آن ها اجتناب شود. خطرات الکتریکی معمولاً در آزمایشگاه ها نسبت به سایر محیط های کاری ریسک سلامت و ایمنی بالاتری دارند. این خطرات شامل (اما نه محدود به) قرارگیری تجهیزات الکتریکی در نزدیکی مایعات یا استفاده مستقیم از واحدهای الکتریکی در کنار دستگاه های آماده سازی نمونه است [۹۰].

خطرات فیزیکی نیز یکی از نگرانی های اصلی مدیران آزمایشگاه است، زیرا اعضای تیم در صورت عدم رعایت دستورالعمل های ایمنی ممکن است دچار آسیب های جسمی شوند. نمونه های شاخص شامل خطرات حرارتی، مواجهه با تابش، کار با گازهای فشرده و تجهیزات تحت فشار هستند. در نهایت، انجام آماده سازی نمونه روی نمونه های زیستی می تواند خطرات زیستی ایجاد کند، زیرا این نمونه ها ممکن است حامل بیماری ها یا آلرژن های خطرناک باشند که اپراتور را در معرض خطر قرار می دهند. نگهداری و حفاظت مناسب برای جلوگیری از بروز چنین حوادث زیستی در طول فرایندهای آماده سازی نمونه ضروری است.

۳- معیارهای سبز و آماده سازی پایدار نمونه^{۳۰}

^{۳۰} Green Metrics and the Transition to Sustainable Sample Preparation

رویکرد GSP با ارائه اصول راهنما برای سازگارتر کردن فرایندهای آماده‌سازی نمونه با محیط‌زیست، از توسعه پایدار در آزمایشگاه‌ها حمایت می‌کند. اگرچه ده اصل ارائه‌شده در اینجا به‌طور واضح تعریف شده‌اند، اما آن‌ها عملکرد زیست‌محیطی روش‌های آماده‌سازی نمونه را اندازه‌گیری نمی‌کنند و همچنین امکان مقایسه عینی میان دو فرایند متفاوت را فراهم نمی‌سازند [۹۱-۹۳]. در شیمی تجزیه سبز، معیارهای سبز^{۳۱} برای حل مشکل روش‌های «خوداظهاری سبز» معرفی شدند؛ روش‌هایی که صرفاً بر بهبود یکی از اصول GAC تمرکز می‌کردند و سایر جنبه‌ها را نادیده می‌گرفتند. در واقع، معیارهای سبز داده‌هایی درباره اثر واقعی زیست‌محیطی روش‌های آنالیتیکی ارائه می‌دهند و به اثبات ادعای پایداری یک روش، هماهنگ‌سازی روش‌های موجود با روش‌های جدید، و حتی شناسایی جنبه‌های قابل بهبود در یک روش در حال توسعه کمک می‌کنند [۹۳].

این ابزارها بر اساس مجموعه‌ای از معیارهای برگرفته از دیدگاه GAC طراحی شده‌اند و معمولاً به‌صورت پیکتوگرام‌های قابل فهم، میزان انطباق روش با معیارهای ارزیابی‌شده را نشان می‌دهند. هدف از به‌کارگیری معیارها این است که انتظار می‌رود کمی‌سازی بهبودهای فنی و زیست‌محیطی بتواند مزایای فناوری‌های جدید را ملموس‌تر، قابل درک‌تر و قابل‌تصورتر سازد. با وجود اهمیت بالای این ابزارها، معیارهای سبز در شیمی تجزیه به‌ندرت مورد استفاده قرار می‌گرفتند [۹۳] و تنها در سال‌های اخیر توجه شایسته‌ای به آن‌ها معطوف شده است. بدیهی است که اغلب نادیده گرفته می‌شود که برای ادعای «سبز بودن» یک روش، ارزیابی سبز بودن آن ضروری است و باید ارائه شود. چه در بهینه‌سازی و چه در به‌کارگیری یک روش آنالیتیکی، استفاده از معیارهای سبز حیاتی است و باید پیش از هرگونه کاربرد عملی، از جمله در آماده‌سازی نمونه، مورد استفاده قرار گیرد. ابزارهای معیارسنجی سبز عمدتاً تحت سلطه ارزیابی اثرات زیست‌محیطی روش‌ها قرار دارند. با این حال، برای اینکه یک توسعه واقعاً پایدار باشد، لازم است جنبه‌های دیگری نیز در نظر گرفته شوند. راه‌های مختلفی برای تفسیر مفهوم توسعه پایدار وجود دارد، اما هسته اصلی آن رویکردی به توسعه است که میان نیازهای مختلف و اغلب متعارض و آگاهی از محدودیت‌های زیست‌محیطی، اجتماعی و اقتصادی جامعه تعادل برقرار می‌کند. شیمی پایدار باید از منابع، از جمله انرژی، با نرخی استفاده کند که امکان جایگزینی طبیعی آن‌ها وجود داشته باشد و تولید پسماند نیز نباید سریع‌تر از نرخ تصفیه و پالایش آن باشد [۴۲]. در واقع، شیمی زمانی پایدار تعریف می‌شود که به‌طور پایدار به پایداری کمک کند. رویکرد GSP با دیدگاه گسترده‌تر نسبت به نقش بنیادی شیمی در جهت ایجاد جامعه‌ای پایدار ارتباط تنگاتنگ دارد [۹۱]. جنبه‌های زیست‌محیطی آماده‌سازی نمونه تاکنون به‌طور گسترده مورد بحث قرار گرفته‌اند و برای اینکه آماده‌سازی نمونه پایدار باشد، لازم است جنبه‌های اقتصادی و اجتماعی نیز مدنظر قرار گیرند. در این راستا، روش‌های آماده‌سازی نمونه باید از نظر هزینه کارآمد باشند که این امر اغلب با سیستم‌های خودکار با توان عملیاتی بالا یا دستگاه‌های قابل حمل مرتبط است. در عمل، پیشرفت‌های حاصل‌شده در آماده‌سازی نمونه طی دهه‌های گذشته شامل تلاش‌هایی در جهت ساده‌سازی مراحل، کوچک‌سازی و خودکارسازی، و همچنین توسعه ابزارهای کم‌هزینه بوده است که در نتیجه، هزینه روش‌ها را کاهش داده و امکان پیشرفت اقتصادی پایدار در این حوزه را فراهم کرده‌اند. علاوه بر این، مجموعه‌ای از مواد و جاذب‌های کم‌هزینه، در دسترس و تجدیدپذیر معرفی شده یا در حال بررسی هستند [۴۸،۴۹،۵۱]. استفاده از چنین موادی نه تنها هزینه‌های زیست‌محیطی و مالی آماده‌سازی نمونه را کاهش می‌دهد، بلکه اقتصاد چرخشی^{۳۲} را نیز تقویت کرده و به آینده‌ای پایدارتر کمک می‌کند. هم‌زمان، حلال‌ها و معرف‌های ایمن‌تر مورد

^{۳۱} Green metrics^{۳۲} Circular economy

استفاده قرار گرفته و به‌طور مداوم معرفی می‌شوند با هدف کاهش تولید پسماند و در نتیجه کاهش هزینه‌های مرتبط با تصفیه آن‌ها. در عمل، آماده‌سازی نمونه اغلب به‌عنوان یک فعالیت تحلیلی کم‌هزینه در نظر گرفته می‌شود و این موضوع به‌عنوان محرکی برای انجام تحقیقات گسترده در دانشگاه‌ها و مؤسسات علمی در کشورهای توسعه‌یافته و در حال توسعه عمل کرده است. در مقایسه با سایر زیرشاخه‌های شیمی تجزیه، آماده‌سازی نمونه نیازمند استفاده از تجهیزات آنالیتیکی گران‌قیمت نیست و بنابراین الزاماً حوزه‌ای متعلق به آزمایشگاه‌های ثروتمند و قدرتمند نیست؛ بلکه با نوعی برابری علمی مرتبط است. به‌طور کلی پذیرفته شده است که افزایش آگاهی نسبت به اهمیت آماده‌سازی نمونه در یک فرایند آنالیتیکی، فرصت‌هایی برای ایجاد مشاغل و کسب‌وکارهای جدید فراهم می‌کند و از این طریق، ارتباط آن را با جامعه افزایش می‌دهد. در واقع، جنبه‌های اجتماعی آماده‌سازی نمونه پایدار بسیار متنوع‌تر بوده و با جنبه‌های شیمی تجزیه پایدار هم‌راستا هستند. برآورده کردن نیازهای جامعه مستلزم توسعه این حوزه در زمینه‌هایی است که دارای اهمیت اجتماعی قابل توجه هستند. این امر می‌تواند شامل مواردی از جمله تعیین اثرات زیست‌محیطی مواد نوظهور (مانند نانوذرات در محیط‌های دریایی) یا ارزیابی در محل واکنش‌ها در سیستم‌های مهندسی باشد [۹۳]. در واقع، آماده‌سازی نمونه چالش‌های مرتبط با آنالیز (مانند اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم مواد شیمیایی در ماتریکس‌های پیچیده) را برطرف می‌کند؛ چالش‌هایی که به‌طور مستقیم با مسائل حیاتی مانند امنیت غذایی و کیفیت خاک، هوا و آب مرتبط هستند. شایان ذکر است که بسیاری از این مسائل پژوهشی نیازمند رویکردهای میان‌رشته‌ای هستند که در بسیاری از موارد خود به‌عنوان یک چالش مطرح می‌شود. رویکرد GSP با توسعه پایدار هم‌خوانی دارد و سبب‌سازی پروتکل‌های آماده‌سازی نمونه به‌طور مستقیم یا غیرمستقیم در دستیابی به اهداف توسعه پایدار تعیین‌شده در دستور کار ۲۰۳۰ سازمان ملل متحد نقش دارد. هم‌پوشانی‌های فناورانه میان اهداف توسعه پایدار و آماده‌سازی نمونه سبز- پایدار به‌راحتی قابل شناسایی هستند، زیرا آماده‌سازی نمونه در طیف گسترده‌ای از موضوعات کاربرد دارد. بر این اساس، GSP می‌تواند در تحقق هدف سلامت و رفاه نقش داشته باشد، زیرا مقدار مواد شیمیایی خطرناک آزادشده در محیط کاهش می‌یابد و روش‌های ایمن‌تر برای اپراتورها دنبال می‌شود؛ موضوعی که با بهبود شرایط کار نیز مرتبط است. حذف حلال‌ها و معرف‌های سمی تأثیر مثبتی بر کیفیت آب، حفاظت از حیات در آب و حیات در خشکی خواهد داشت. اجرای آماده‌سازی نمونه پایدار، شامل کاهش تولید پسماند، استفاده از جاذب‌های طبیعی و تجدیدپذیر برای استخراج، و بازیافت و استفاده مجدد از مواد، با هدف مصرف و تولید مسئولانه مرتبط است. علاوه بر این، استفاده از مواد تجدیدپذیر و مصرف انرژی پایین با انرژی پاک و مقرون‌به‌صرفه در ارتباط است. استفاده بهینه از انرژی، کاهش ابعاد و کاهش یا حذف پسماند به شهرها و جوامع پایدار کمک می‌کند. در نهایت، به‌کارگیری اصول GSP در راستای هدف مقابله با تغییرات اقلیمی نیز قرار دارد. در واقع، حرکت آزمایشگاه‌ها به سمت خنثی‌سازی کربنی می‌تواند به کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای کمک کرده و اجرای برنامه‌های اقلیمی ملی را تسهیل کند. در این راستا، حداقل‌سازی مصرف انرژی و انتشار آلاینده‌ها همچنین با بسته «Fit for ۵۵» ارائه‌شده توسط کمیسیون اروپا در ۱۴ ژوئیه ۲۰۲۱ هم‌راستا است؛ این برنامه به هدف کاهش حداقل ۵۵ درصدی انتشار گازهای گلخانه‌ای تا سال ۲۰۳۰ اشاره دارد و با هدف کلی اقلیمی و انرژی اتحادیه اروپا در این افق زمانی هماهنگ است.

۴- نتیجه‌گیری

اصل نخست GAC حذف مرحله آماده‌سازی نمونه را پیشنهاد می‌کند. با این حال، حذف این مرحله در عمل برای نمونه‌های پیچیده و در شرایطی که حساسیت بالا مورد نیاز است، امکان‌پذیر نیست. بنابراین، به‌جای حذف یا نادیده

گرفتن این مرحله، باید تلاش‌ها بر اتخاذ یک چارچوب برای آماده‌سازی سبز نمونه متمرکز شود. در این مقاله، ده اصل GSP به صورت شفاف و صریح ارائه شده‌اند تا به عنوان یک نقشه راه برای توسعه نظام‌مند روش‌های آماده‌سازی نمونه سبزتر مورد استفاده قرار گیرند. در این چارچوب، جنبه‌های مهم مختلفی با هدف کاهش اثرات زیست‌محیطی روش‌های آماده‌سازی نمونه در نظر گرفته شده‌اند؛ از جمله ترویج آماده‌سازی نمونه در محل به جای خارج از محل، حذف، جایگزینی یا کاهش استفاده از حلال‌ها و معرف‌های مضر، ترویج استفاده از مواد پایدار و تجدیدپذیر قابل استفاده مجدد، و حفاظت از اپراتور. رویکرد GSP همچنین به دنبال افزایش توان عملیاتی نمونه، کاهش مصرف انرژی و تولید پسماند، و استفاده از کمترین مقدار ممکن منابع برای دستیابی به اطلاعات تحلیلی به موقع است. علاوه بر کوچک‌سازی، این رویکرد استفاده از قابلیت حمل، خودکارسازی و یکپارچه‌سازی مراحل را نیز به عنوان راهبردهای توانمندساز ترویج می‌دهد. در هر زمان، تحلیلگران باید نسبت به منابع، محصولات، فرایندها و سیستم‌های خطرناک و/یا غیرپایدار مورد استفاده آگاه باشند و تلاش کنند آن‌ها را به حداقل برسانند. درک ویژگی‌ها و خواص فیزیکوشیمیایی مواد شیمیایی، مواد، آنالیت‌ها و ماتریکس نیز برای تنظیم شرایط آزمایش به صورت پایدار ضروری است. برای مثال، در روش‌های مبتنی بر میکرواستخراج، آنالیت‌هایی که تمایل بالایی به فاز استخراج‌کننده دارند، به طور مؤثر استخراج می‌شوند بدون آنکه منابع هدر بروند (مانند زمان طولانی نمونه‌برداری یا گرم کردن نمونه). تأکید می‌شود که انتخاب شرایط آزمایش به مسئله تحلیلی خاص بستگی دارد و بنابراین شرایط بهینه لزوماً در همه موارد آن‌هایی نیستند که بیشترین پاسخ تحلیلی را ایجاد می‌کنند. در این معنا، راه‌حل‌های سازشی^{۳۳} می‌توانند تعیین شوند تا ضمن تأمین حساسیت و گزینش‌پذیری مورد نیاز، حداقل میزان منابع مصرف شود. برای مثال، گرم کردن نمونه می‌تواند حساسیت یک روش را افزایش دهد، اما اگر این سطح از حساسیت مورد نیاز نباشد، چنین اقدامی منجر به اتلاف منابع خواهد شد.

بر اساس پیشرفت‌های حاصل‌شده در آماده‌سازی نمونه، طیف گسترده‌ای از روش‌ها فرصت‌هایی را برای توسعه روش‌های سبزتر آماده‌سازی نمونه فراهم می‌کنند، در حالی که عملکرد تحلیلی بالا نیز تضمین می‌شود. بر این اساس، به کارگیری اصول GSP می‌تواند ویژگی‌های تحلیلی کل روش آنالیتیکی را نیز بهبود دهد. این موضوع در تضاد با GAC است که با چالش یافتن مصالحه‌ای میان کاهش اثرات زیست‌محیطی روش‌ها و عدم تأثیر منفی بر کارایی تحلیلی مواجه است؛ یعنی بر حساسیت، گزینش‌پذیری، دقت، صحت، پایداری و در نتیجه کیفیت اطلاعات تحلیلی به دست آمده است.

در آماده‌سازی نمونه، پیشرفت‌های متعدد و معناداری معرفی شده‌اند و شیمیدانان تجزیه طیف وسیعی از روش‌های آماده‌سازی نمونه را برای انتخاب در اختیار دارند. انتخاب ابزار مناسب برای کار مناسب یک اصل پایه‌ای در آماده‌سازی نمونه و به طور کلی در روش‌های آنالیتیکی است. در حال حاضر، تصمیم‌گیری درباره روش‌ها عمدتاً بر اساس عملکرد روش و هزینه انجام می‌شود. این تصمیم‌گیری‌ها باید با یک عامل پایداری نیز تکمیل شوند؛ عاملی که میزان سبز بودن روش را نشان می‌دهد. در این چارچوب، تحلیلگران باید همواره فناوری‌های آماده‌سازی نمونه‌ای را انتخاب کنند که برای مسئله مورد نظر مناسب هستند و همچنین با استفاده از معیارهای کمی، شواهدی ارائه دهند که نشان دهد روش انتخاب‌شده سبزترین گزینه با حداقل اثر بر محیط‌زیست و سلامت انسان است. تاکنون، میزان سبز بودن روش‌های آماده‌سازی نمونه با استفاده از ابزارهای معیارسنجی مبتنی بر ۱۲ اصل شیمی تجزیه سبز (GAC) ارزیابی شده است. با این حال، اذعان می‌شود که فلسفه رویکرد GAC این ابزارهای معیارسنجی را برای ارائه سطوح کافی از دقت و اختصاصیت ناکافی می‌سازد و در نتیجه، امکان سنجش پیشرفت واقعی در مسیر سبزسازی آماده‌سازی نمونه را محدود

^{۳۳} Compromise solutions

می‌کند. دامنه گسترده پارامترهایی که بر سبز بودن آماده‌سازی نمونه تأثیر می‌گذارند، نیاز به توسعه یک سیستم معیارسنجی اختصاصی برای آماده‌سازی نمونه را ایجاد می‌کند؛ موضوعی که محور تحقیقات جاری نویسندگان است. چالش‌ها و فشارهای جهانی کنونی، فوریت پرداختن به مسائل پایداری را برجسته می‌سازند. به‌کارگیری روش‌های آماده‌سازی نمونه سازگار با محیط‌زیست یکی از مسئولیت‌های اجتماعی تحلیلگران است، زیرا با کاهش آلودگی و اصول توسعه پایدار هم‌راستا می‌باشد. از این رو، کاهش اثرات زیست‌محیطی روش‌های آماده‌سازی نمونه باید برای تمامی پژوهشگران، متخصصان و تحلیلگران روتین به‌عنوان یک اولویت در نظر گرفته شود؛ به‌منظور بهره‌مندی محیط‌زیست، سلامت انسان و جامعه. آماده‌سازی سبز نمونه، همان آماده‌سازی نمونه است. این مفهوم یک زیرشاخه جدید در آماده‌سازی نمونه نیست، بلکه یک اصل راهنما در جهت پایداری محسوب می‌شود. ایجاد فهرستی از هم‌پوشانی‌های فناوریانه میان اهداف توسعه پایدار (SDGs) و آماده‌سازی نمونه سبز- پایدار، در واقع کاری نسبتاً ساده بود. مسئله کمتر آشکار، جنبه‌های غیرتکنیکی پایداری است. اگر آماده‌سازی نمونه قصد دارد در تحقق قدرت و ظرفیت شیمی تجزیه برای دستیابی به اهداف توسعه پایدار مشارکت کند، لازم است مجموعه‌ای از چالش‌ها در آینده در تمامی ابعاد اقتصاد، جامعه، سیاست، تعاملات میان‌رشته‌ای، عدالت، آموزش، مقررات، معیارسنجی و آگاهی مورد توجه قرار گیرند [۱۰۴]. GSP به‌تنهایی، هرچند دارای گستره و اثر قابل توجهی باشد، تنها یکی از اجزای دستیابی به توسعه پایدار است. با این حال، توانمندسازی و تقویت اجرا و اثرگذاری GSP به‌طور مستقیم به ایجاد آینده‌ای پایدارتر برای همگان کمک می‌کند.

۵- منابع

- [۱] P.T. Anastas, J.C. Warner, Green chemistry: theory and practice, Oxford University Press, New York, ۱۹۹۸.
- [۲] P.T. Anastas, Green chemistry and the role of analytical methodology development, Crit. Rev. Anal. Chem. ۲۹ (۱۹۹۹) ۱۶۷e۱۷۵. <https://doi.org/10.1080/10408349891199306>.
- [۳] S. Mitra, Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, ۲۰۰۳. <https://doi.org/10.1002/0471457817>.
- [۴] S. Armenta, S. Garrigues, M. de la Guardia, Green analytical chemistry, TrAC Trends Anal. Chem. (Reference Ed.) ۲۷ (۲۰۰۸) ۴۹۷e۵۱۱. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.05.003>.
- [۵] M. de la Guardia, S. Armenta, Greening sample treatments, Compr. Anal. Chem. ۵۷ (۲۰۱۱) ۸۷e۱۲۰. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53709-6.0005-7>.
- [۶] S. Garrigues, S. Armenta, M. de la Guardia, Green strategies for decontamination of analytical wastes, TrAC Trends Anal. Chem. (Reference Ed.) ۲۹ (۲۰۱۰) ۵۹۲e۶۰۱. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.03.009>.
- [۷] A. Gahuska, Z. Migaszewski, J. Namiesnik, The ۱۲ principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices, TrAC Trends Anal. Chem. (Reference Ed.) ۵۰ (۲۰۱۳) ۷۸e۸۴. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.04.010>.
- [۸] H. Lord, J. Pawliszyn, Evolution of solid-phase microextraction technology, J. Chromatogr., A ۸۸۵ (۲۰۰۰) ۱۵۳e۱۹۳. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00350-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00350-5). <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10941672>.

- [۹] K. Deventer, O.J. Pozo, A.G. Verstraete, P. Van Eenoo, Dilute-and-shoot-liquid chromatography-mass spectrometry for urine analysis in doping control and analytical toxicology, *TrAC Trends Anal. Chem.* (Reference Ed.) ۵۵ (۲۰۱۴) ۱۴۱۳. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2013.10.012>.
- [۱۰] B. Greer, O. Chevallier, B. Quinn, L.M. Botana, C.T. Elliott, Redefining dilute and shoot: the evolution of the technique and its application in the analysis of foods and biological matrices by liquid chromatography mass spectrometry, *TrAC Trends Anal. Chem.* (Reference Ed.) ۱۴۱ (۲۰۲۱) ۱۱۶۲۸۴. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2021.116284>.
- [۱۱] A. Wojtowicz, R. Wietecha-Posluszny, DESI-MS analysis of human fluids and tissues for forensic applications, *Appl. Phys. A* ۱۲۵ (۲۰۱۹) ۳۱۲. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-20664-2>.
- [۱۲] J. Namiesnik, B. Zabiegała, A. Kot-Wasik, M. Partyka, A. Wasik, Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review, *Anal. Bioanal. Chem.* ۳۸۱ (۲۰۰۵) ۲۷۹۳۰۱. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2830-8>.
- [۱۳] P.C. Stark, E. Zurek, J.V. Wheat, J.M. Dunbar, J.A. Olivares, L.H. García-Rubio, M.D. Ward, Portable sample preparation and analysis for micron and sub micron particle characterization using light scattering and absorption spectroscopy, ۲۰۰۹. US ۲۰۰۹/۰۱۰۳۰۸۶ A۱.
- [۱۴] T. Sukaew, H. Chang, G. Serrano, E.T. Zellers, Multi-stage preconcentrator/ focuser module designed to enable trace level determinations of trichloro ethylene in indoor air with a microfabricated gas chromatograph, *Analyst* ۱۳۶ (۲۰۱۱) ۱۶۶۴e۱۶۷۴. <https://doi.org/10.1039/c0an00780c>.
- [۱۵] G. Ouyang, K.D. Oakes, L. Bragg, S. Wang, H. Liu, S. Cui, M.R. Servos, D.G. Dixon, J. Pawliszyn, Sampling-rate calibration for rapid and nonlethal monitoring of organic contaminants in fish muscle by solid-phase micro extraction, *Environ. Sci. Technol.* ۴۵ (۲۰۱۱) ۷۷۹۲e۷۷۹۸. <https://doi.org/10.1021/es201709j>.
- [۱۶] S. Risticvic, E.A. Souza-Silva, E. Gionfriddo, J.R. DeEll, J. Cochran, W.S. Hopkins, J. Pawliszyn, Application of in vivo solid phase microextraction (SPME) in capturing metabolome of apple (*Malus domestica* Borkh.) fruit, *Sci. Rep.* ۱۰ (۲۰۲۰) ۶۷۲۴. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-63817-8>.
- [۱۷] J.R.B. de Souza, F.F.G. Dias, J.D. Caliman, F. Augusto, L.W. Hantao, Opportunities for green microextractions in comprehensive two-dimensional gas chromatography/mass spectrometry-based metabolomics: a review, *Anal. Chim. Acta* ۱۰۴۰ (۲۰۱۸) ۱۴۱۸. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2018.08.034>.
- [۱۸] C. Bicchi, C. Cordero, E. Liberto, P. Rubiolo, B. Sgorbini, P. Sandra, Sorptive tape extraction in the analysis of the volatile fraction emitted from biological solid matrices, *J. Chromatogr., A* ۱۱۴۸ (۲۰۰۷) ۱۳۷e۱۴۴. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2007.03.007>.
- [۱۹] S. Liu, Y. Huang, J. Liu, C. Chen, G. Ouyang, In vivo contaminant monitoring and metabolomic profiling in plants exposed to carbamates via a novel microextraction fiber, *Environ. Sci. Technol.* ۵۵ (۲۰۲۱) ۱۲۴۴۹e۱۲۴۵۸. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04368>.

- [۲۰] A. Napylov, N. Reyes-Garces, G. Gomez-Rios, M. Olkowicz, S. Lendor, C. Monnin, B. Bojko, C. Hamani, J. Pawliszyn, D. Vuckovic, In vivo Solid-phase Microextraction for Sampling of Oxylipins in Brain of Awake, Moving Rats, *Angew. Chem. Int. Ed.* ۵۹ (۲۰۲۰) ۲۳۹۲e۲۳۹۸. <https://doi.org/10.1002/anie.201909430>.
- [۲۱] Z.-C. Yuan, W. Li, L. Wu, D. Huang, M. Wu, B. Hu, Solid-phase microextraction fiber in face mask for in vivo sampling and direct mass spectrometry analysis of exhaled breath aerosol, *Anal. Chem.* ۹۲ (۲۰۲۰) ۱۱۵۴۳e۱۱۵۴۷. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c01118>.
- [۲۲] N. Reyes-Garces, E. Gionfriddo, G.A. Gomez-Ríos, M.N. Alam, E. Boyacı, B. Bojko, V. Singh, J. Grandy, J. Pawliszyn, Advances in solid phase micro extraction and perspective on future directions, *Anal. Chem.* ۹۰ (۲۰۱۸) ۳۰۲e۳۶۰. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04502>.
- [۲۳] B. Bojko, B. Onat, E. Boyaci, E. Psillakis, T. Dailianis, J. Pawliszyn, Application of in situ solid-phase microextraction on mediterranean sponges for untar geted exometabolome screening and environmental monitoring, *Front. Mar. Sci.* ۶ (۲۰۱۹) ۱e۱۳. <https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00632>.
- [۲۴] N. Ratola, J.M. Amigo, S. Lacorte, D. Barcelo, E. Psillakis, A. Alves, Comparison of PAH levels and sources in pine needles from Portugal, Spain, and Greece, *Anal. Lett.* ۴۵ (۲۰۱۲) ۵۰۸e۵۲۵. <https://doi.org/10.1080/0003719.2011.649452>.
- [۲۵] M. Vian, C. Breil, L. Vernes, E. Chaabani, F. Chemat, Green solvents for sample preparation in analytical chemistry, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* ۵ (۲۰۱۷) ۴۴e۴۸. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.03.010>.
- [۲۶] M. Bazargan, F. Ghaemi, A. Amiri, M. Mirzaei, Metaleorganic framework based sorbents in analytical sample preparation, *Coord. Chem. Rev.* ۴۴۵ (۲۰۲۱) ۲۱۴۱۰۷. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2021.214107>.
- [۲۷] I. Pacheco-Fernandez, V. Pino, Green solvents in analytical chemistry, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* ۱۸ (۲۰۱۹) ۴۲e۵۰. <https://doi.org/10.1016/J.COGLSC.2018.12.010>.
- [۲۸] D.Y. Pharr, Green analytical chemistry e the use of surfactants as a replacement of organic solvents in spectroscopy, *Phys. Sci. Rev.* ۲ (۲۰۱۷). <https://doi.org/10.1010/psr-2017-0006>.
- [۲۹] M. Castro-Puyana, M.L. Marina, M. Plaza, Water as green extraction solvent: principles and reasons for its use, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* ۵ (۲۰۱۷) ۳۱e۳۶. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.03.009>.
- [۳۰] M. Bystrzanowska, F. Pena-Pereira, Ł. Marcinkowski, M. Tobiszewski, How green are ionic liquids? e a multicriteria decision analysis approach, *Eco toxicol. Environ. Saf.* ۱۷۴ (۲۰۱۹) ۴۵۵e۴۵۸. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.03.014>.
- [۳۱] M. Tobiszewski, S. Tsakovski, V. Simeonov, J. Namiesnik, F. Pena-Pereira, A solvent selection guide based on chemometrics and multicriteria decision analysis,, *Green Chem.* ۱۷ (۲۰۱۵) ۴۷۷۳e۴۷۸۵. <https://doi.org/10.1039/C5GC01610K>.
- [۳۲] S. Cerutti, P.H. Pacheco, R. Gil, L.D. Martinez, Green sample preparation strategies for organic/inorganic compounds in environmental samples, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* ۱۹ (۲۰۱۹) ۷۶e۸۶. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.08.007>.

- [۳۳] C.A. Bizzi, M.F. Pedrotti, J.S. Silva, J.S. Barin, J.A. Nobrega, E.M.M. Flores, Microwave-assisted digestion methods: towards greener approaches for plasma-based analytical techniques, *J. Anal. At. Spectrom* ۳۲ (۲۰۱۷) ۱۴۴۸e۱۴۶۶. <https://doi.org/10.1039/C7JA00108H>.
- [۳۴] J. Gonzalez-Salamo, B. Socas-Rodríguez, J. Hernandez-Borges, M.A. Rodríguez-Delgado, Nanomaterials as sorbents for food sample analysis, *TrAC Trends Anal. Chem.* (Reference Ed.) ۸۵ (۲۰۱۶) ۲۰۳e۲۲۰. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2016.09.009>.
- [۳۵] P. Rocío-Bautista, I. Pacheco-Fernandez, J. Pasan, V. Pino, Are metal-organic frameworks able to provide a new generation of solid-phase micro extraction coatings? e a review, *Anal. Chim. Acta* ۹۳۹ (۲۰۱۶) ۲۶e۴۱. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2016.07.047>.
- [۳۶] M.J. Trujillo-Rodríguez, J.L. Anderson, S.J.B. Dunham, V.L. Noad, D.B. Cardin, Vacuum-assisted sorbent extraction: an analytical methodology for the determination of ultraviolet filters in environmental samples, *Talanta* ۲۰۸ (۲۰۲۰) ۱۲۰۳۹۰. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.12.039>.
- [۳۷] Z.-Y. Gu, C.-X. Yang, N. Chang, X.-P. Yan, Metaleorganic frameworks for analytical chemistry: from sample collection to chromatographic separation, *Acc. Chem. Res.* ۴۵ (۲۰۱۲) ۷۳۴e۷۴۵. <https://doi.org/10.1021/ar200209g>.
- [۳۸] F.G. Tamayo, E. Turiel, A. Martín-Esteban, Molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction and solid-phase microextraction: recent developments and future trends, *J. Chromatogr., A* ۱۱۵۲ (۲۰۰۷) ۳۲e۴۰. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2006.08.090>.
- [۳۹] V. Pichon, Selective sample treatment using molecularly imprinted polymers, *J. Chromatogr., A* ۱۱۵۲ (۲۰۰۷) ۴۱e۵۳. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2007.02.109>.
- [۴۰] P. Rocío-Bautista, I. Taima-Mancera, J. Pasan, V. Pino, Metal-organic frameworks in green analytical chemistry, *Separations* ۶ (۲۰۱۹) ۳۳. <https://doi.org/10.3390/separations603033>.
- [۴۱] A. Kabir, R. Mesa, J. Jurmain, K. Furton, Fabric phase sorptive extraction explained, *Separations* ۴ (۲۰۱۷) ۲۱. <https://doi.org/10.3390/separations402021>.
- [۴۲] I.T. Horvath, Introduction: sustainable chemistry, *Chem. Rev.* ۱۱۸ (۲۰۱۸) ۳۶۹e۳۷۱. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00721>.
- [۴۳] O. Claux, C. Santerre, M. Abert-Vian, D. Touboul, N. Vallet, F. Chemat, Alternative and sustainable solvents for green analytical chemistry, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem* ۳۱ (۲۰۲۱) ۱۰۰۵۱۰. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100510>.
- [۴۴] A. Santana-Mayor, R. Rodríguez-Ramos, A.V. Herrera-Herrera, B. Socas-Rodríguez, M.A. Rodríguez-Delgado, Deep eutectic solvents. The new generation of green solvents in analytical chemistry, *TrAC Trends Anal. Chem.* (Reference Ed.) ۱۳۴ (۲۰۲۱) ۱۱۶۱۰۸. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116108>.
- [۴۵] N.H. Godage, E. Gionfriddo, Use of natural sorbents as alternative and green extractive materials: a critical review, *Anal. Chim. Acta* ۱۱۲۵ (۲۰۲۰) ۱۸۷e۲۰۰. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.05.040>.

- [۴۶] G. Mafra, M.T. García-Valverde, J. Millan-Santiago, E. Carasek, R. Lucena, S. Cardenas, Returning to nature for the design of sorptive phases in solid phase microextraction, *Separations* ۷ (۲۰۲۰) ۱۰۲۲. <https://doi.org/10.3390/separations7010022>.
- [۴۷] F. Pena-Pereira, I. Lavilla, C. Bendicho, Greening sample preparation: an overview of cutting-edge contributions, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem* ۳۰ (۲۰۲۱) ۱۰۰۴۸۱. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100481>.
- [۴۸] M.C. Díaz-Liñan, R. Lucena, S. Cardenas, A.I. Lopez-Lorente, Unmodified cellulose filter paper, a sustainable and affordable sorbent for the isolation of biogenic amines from beer samples, *J. Chromatogr., A* ۱۶۵۱ (۲۰۲۱) ۴۶۲۲۹۷. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462297>.
- [۴۹] M.T. García-Valverde, M.L. Soriano, R. Lucena, S. Cardenas, Cotton fibers functionalized with b-cyclodextrins as selectivity enhancer for the direct infusion mass spectrometric determination of cocaine and methamphetamine in saliva samples, *Anal. Chim. Acta* ۱۱۲۶ (۲۰۲۰) ۱۳۳۰۱۴۳. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.05.070>.
- [۵۰] J. Feng, S. Han, X. Ji, C. Li, X. Wang, Y. Tian, M. Sun, A green extraction material d natural cotton fiber for in-tube solid-phase microextraction, *J. Separ. Sci.* (۲۰۱۹). <https://doi.org/10.1002/jssc.201801233>.
- [۵۱] J. Millan-Santiago, M.T. García-Valverde, R. Lucena, S. Cardenas, Polyamide coated wooden tips coupled to direct infusion mass spectrometry, a high throughput alternative for the determination of methadone, cocaine and methamphetamine in oral fluid, *Microchem. J.* ۱۶۲ (۲۰۲۱) ۱۰۵۸۴۳. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105843>.
- [۵۲] K. Karkanorachaki, S. Kiparissis, G.C. Kalogerakis, E. Yiantzi, E. Psillakis, N. Kalogerakis, Plastic pellets, meso- and microplastics on the coastline of Northern Crete: distribution and organic pollution, *Mar. Pollut. Bull.* ۱۳۳ (۲۰۱۸). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.06.011>.
- [۵۳] Y. Ogata, H. Takada, K. Mizukawa, H. Hirai, S. Iwasa, S. Endo, Y. Mato, M. Saha, K. Okuda, A. Nakashima, M. Murakami, N. Zurcher, R. Booyatumanondo, M. Pauzi, L. Quang, M. Gordon, C. Miguez, S. Suzuki, C. Moore, H.K. Karapanagioti, S. Weerts, T. McClurg, E. Burres, W. Smith, M. Van Velkenburg, J. Selby, R.C. Lang, D. Laursen, B. Danner, N. Stewardson, R.C. Thompson, International Pellet Watch: global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. ۱. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs, *Mar. Pollut. Bull.* ۵۸ (۲۰۰۹) ۱۴۳۷-۱۴۴۶. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.06.014>.
- [۵۴] N. Kirschner, A.N. Dias, D. Budziak, C.B. da Silveira, J. Merib, E. Carasek, Novel approach to high-throughput determination of endocrine disruptors using recycled diatomaceous earth as a green sorbent phase for thin-film solid phase microextraction combined with ۹۶-well plate system, *Anal. Chim. Acta* ۹۹۶ (۲۰۱۷) ۲۹۰۳۷. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.09.047>.
- [۵۵] F. Pena-Pereira, W. Wojnowski, M. Tobiszewski, AGREEdanalytical GREENness metric approach and software, *Anal. Chem.* ۹۲ (۲۰۲۰) ۱۰۰۷۶۱۰۰۸۲. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c18847>

- [۵۶] Z. Zhang, M.J. Yang, J. Pawliszyn, Solid-phase microextraction. A solvent-free alternative for sample preparation, *Anal. Chem.* ۶۶ (۱۹۹۴) ۸۴۴Ae۸۵۳A. <https://doi.org/10.1021/ac00089a001>.
- [۵۷] G. Marrubini, S. Dugheri, G. Cappelli, G. Arcangeli, N. Mucci, P. Appelblad, C. Melzi, A. Speltini, Experimental designs for solid-phase microextraction method development in bioanalysis: a review, *Anal. Chim. Acta* ۱۱۱۹ (۲۰۲۰) ۷۷e۱۰۰. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.04.012>.
- [۵۸] C. Stalikas, Y. Fiamegos, V. Sakkas, T. Albanis, Developments on chemometric approaches to optimize and evaluate microextraction, *J. Chromatogr., A* ۱۲۱۶ (۲۰۰۹) ۱۷۵e۱۸۹. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.11.060>.
- [۵۹] L. Mousavi, Z. Tamiji, M.R. Khoshayand, Applications and opportunities of experimental design for the dispersive liquid-liquid microextraction method: a review, *Talanta* ۱۹۰ (۲۰۱۸) ۳۳۵e۳۵۶. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.08.002>.
- [۶۰] S. Tortorella, S. Cinti, How can chemometrics support the development of point of need devices? *Anal. Chem.* ۹۳ (۲۰۲۱) ۲۷۱۳e۲۷۲۲. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c04101>.
- [۶۱] F. Pena-Pereira, C. Bendicho, D.M. Pavlovic, A. Martín-Esteban, M. Díaz Alvarez, Y. Pan, J. Cooper, Z. Yang, I. Safarik, K. Pospiskova, M.A. Segundo, E. Psillakis, Miniaturized analytical methods for determination of environmental contaminants of emerging concern: a review, *Anal. Chim. Acta* ۱۱۵۸ (۲۰۲۱). <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.11.040>.
- [۶۲] A. Agrawal, R. Keçili, F. Ghorbani-Bidkorbeh, C.M. Hussain, Green miniaturized technologies in analytical and bioanalytical chemistry, *TrAC Trends Anal. Chem.* (Reference Ed.) ۱۴۳ (۲۰۲۱) ۱۱۶۳۸۳. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116383>.
- [۶۳] M.M. Delgado-Povedano, M.D. Luque de Castro, The 'in medium virtus' assessment of green analytical chemistry, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* ۱۹ (۲۰۱۹) ۸e۱۴. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.02.008>.
- [۶۴] M.D. Luque de Castro, F.P. Capote, Miniaturisation of analytical steps: necessity and snobbism, *Anal. Bioanal. Chem.* ۳۹۰ (۲۰۰۸) ۶۷e۶۹. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1613-4>.
- [۶۵] V.J. Barwick, N.T. Crosby, Impact of key new regulations on analytical chemistry, *Analyst* ۱۲۱ (۱۹۹۶) ۶۹۱e۶۹۴. <https://doi.org/10.1039/AN9966100691>.
- [۶۶] L.E.E. Eibak, K.E. Rasmussen, E.L. Øiestad, S. Pedersen-Bjergaard, A. Gjølstad, Parallel electromembrane extraction in the ۹۶-well format, *Anal. Chim. Acta* ۸۲۸ (۲۰۱۴) ۴۶e۵۲. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2014.04.038>.
- [۶۷] J.P. Hutchinson, L. Setkova, J. Pawliszyn, Automation of solid-phase microextraction on a ۹۶-well plate format, *J. Chromatogr., A* ۱۱۴۹ (۲۰۰۷) ۱۲۷e۱۳۷. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.02.11۷>.
- [۶۸] L. Xia, J. Yang, R. Su, W. Zhou, Y. Zhang, Y. Zhong, S. Huang, Y. Chen, G. Li, Recent progress in fast sample preparation techniques, *Anal. Chem.* ۹۲ (۲۰۲۰) ۳۴e۴۸. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b04۷۳۵>.
- [۶۹] S. Arghavani-Beydokhti, M. Rajabi, A. Asghari, Coupling of two centrifugeless ultrasound-assisted dispersive solid/liquid phase microextractions as a highly selective,

- clean, and efficient method for determination of ultra-trace amounts of non-steroidal anti-inflammatory drugs in complicated matrices, *Anal. Chim. Acta* ۹۹۷ (۲۰۱۸) ۶۷e۷۹. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.10.005>.
- [۷۰] S. Perino, E. Petitcolas, M. dela Guardia, F. Chemat, Portable microwave assisted extraction: an original concept for green analytical chemistry, *J. Chromatogr., A* ۱۳۱۵ (۲۰۱۳) ۲۰۰e۲۰۳. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.09.053>.
- [۷۱] H. Mei, H. Liu, Q. Shang, Y. Dong, S. Pedersen-Bjergaard, C. Huang, X. Shen, Organic-solvent-free electromembrane extraction based on semi interpenetrating polymer networks, *Green Chem.* ۲۳ (۲۰۲۱) ۱۷۸۲e۱۷۹۳. <https://doi.org/10.1039/D1GC00148E>.
- [۷۲] F.A. Hansen, E. Santigosa-Murillo, M. Ramos-Payan, M. Muñoz, E. Leere Øiestad, S. Pedersen-Bjergaard, Electromembrane extraction using deep eutectic solvents as the liquid membrane, *Anal. Chim. Acta* ۱۱۴۳ (۲۰۲۱) ۱۰۹e۱۱۶. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.11.044>.
- [۷۳] E. Psillakis, Vortex-assisted liquid-liquid microextraction revisited, *TrAC Trends Anal. Chem. (Reference Ed.)* ۱۱۳ (۲۰۱۹) ۳۳۲e۳۳۹. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.007>.
- [۷۴] R. Romero-Díez, M. Matos, L. Rodrigues, M.R. Bronze, S. Rodríguez-Rojo, M.J. Cocero, A.A. Matias, Microwave and ultrasound pre-treatments to enhance anthocyanins extraction from different wine lees, *Food Chem.* ۲۷۲ (۲۰۱۹) ۲۵۸e۲۶۶. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.08.016>.
- [۷۵] P.Q. Tranchida, M. Maimone, G. Purcaro, P. Dugo, L. Mondello, The penetration of green sample-preparation techniques in comprehensive two dimensional gas chromatography, *TrAC Trends Anal. Chem. (Reference Ed.)* ۷۱ (۲۰۱۵) ۷۴e۸۴. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2015.03.011>.
- [۷۶] M. Karami, Y. Yamini, On-disc electromembrane extraction-dispersive liquid liquid microextraction: a fast and effective method for extraction and determination of ionic target analytes from complex biofluids by GC/MS, *Anal. Chim. Acta* ۱۱۰۵ (۲۰۲۰) ۹۵e۱۰۴. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.01.024>.
- [۷۷] J. Leipert, A. Tholey, Miniaturized sample preparation on a digital micro fluidics device for sensitive bottom-up microproteomics of mammalian cells using magnetic beads and mass spectrometry-compatible surfactants, *Lab Chip* ۱۹ (۲۰۱۹) ۳۴۹۰e۳۴۹۸. <https://doi.org/10.1039/c9lc00710f>.
- [۷۸] S. Risticvic, H. Lord, T. Gorecki, C.L. Arthur, J. Pawliszyn, Protocol for solid phase microextraction method development, *Nat. Protoc.* ۵ (۲۰۱۰) ۱۲۲e۱۳۹. <https://doi.org/10.1038/nprot.2009.179>.
- [۷۹] D.J. Cocovi-Solberg, P.J. Worsfold, M. Miro, Opportunities for ۳D printed millifluidic platforms incorporating on-line sample handling and separation, *TrAC Trends Anal. Chem. (Reference Ed.)* ۱۰۸ (۲۰۱۸) ۱۳e۲۲. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.08.007>.
- [۸۰] C. Poole, Z. Mester, M. Miro, S. Pedersen-Bjergaard, J. Pawliszyn, Extraction for analytical scale sample preparation (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* ۸۸ (۲۰۱۶) ۶۴۹e۶۸۷. <https://doi.org/10.1010/pac-2015-0705>.

- [۸۱] B. Horstkotte, M. Miro, P. Solich, Where are modern flow techniques heading to? Anal. Bioanal. Chem. ۴۱۰ (۲۰۱۸) ۶۳۶۱e۶۳۷۰. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1280-2>.
- [۸۲] X.Y. Wang, C.F. Xiong, T.T. Ye, J. Ding, Y.Q. Feng, Online polymer monolith microextraction with in-situ derivatization for sensitive detection of endogenous brassinosteroids by LC-MS, Microchem. J. ۱۵۸ (۲۰۲۰) ۱۰۵۶۱. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2020.105611>.
- [۸۳] J. Regueiro, M. Llompart, Ultrasound-assisted emulsification microextraction of phenolic preservatives in water, Talanta ۷۹ (۲۰۰۹) ۱۳۸۷e۱۳۹۷. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.06.015>.
- [۸۴] E. Psillakis, The effect of vacuum: an emerging experimental parameter to consider during headspace microextraction sampling, Anal. Bioanal. Chem. (۲۰۲۰). <https://doi.org/10.1007/s00216-020-2738-x>
- [۸۵] P.T. Anastas, J.B. Zimmerman, The Periodic Table of the Elements of Green and Sustainable Chemistry, Press Zero, Madison, Connecticut USA, ۲۰۱۹.
- [۸۶] K.D. Clark, O. Nacham, J.A. Purslow, S.A. Pierson, J.L. Anderson, Magnetic ionic liquids in analytical chemistry: a review, Anal. Chim. Acta ۹۳۴ (۲۰۱۶) ۹e۲۱. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2016.06.011>.
- [۸۷] C. Herrero-Latorre, J. Barciela-García, S. García-Martín, R.M. Peña-Crecente, J. Otarola-Jimenez, Magnetic solid-phase extraction using carbon nanotubes as sorbents: a review, Anal. Chim. Acta ۸۹۲ (۲۰۱۵) ۱۰e۲۶. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2015.07.046>.
- [۸۸] F. David, N. Ochiai, P. Sandra, Two decades of stir bar sorptive extraction: a retrospective and future outlook, TrAC Trends Anal. Chem. (Reference Ed.) ۱۱۲ (۲۰۱۹) ۱۰۲e۱۱۱. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.12.006>.
- [۸۹] M. Koel, Do we need green analytical chemistry? Green Chem. ۱۸ (۲۰۱۶) ۹۲۳e۹۳۱. <https://doi.org/10.1039/C6GC02106A>.
- [۹۰] R.D. Espy, N.E. Manicke, Z. Ouyang, R.G. Cooks, Rapid analysis of whole blood by paper spray mass spectrometry for point-of-care therapeutic drug monitoring, Analyst ۱۳۷ (۲۰۱۲) ۲۳۴۴. <https://doi.org/10.1039/c2an30082c>.
- [۹۱] K. Kümmerer, Sustainable chemistry: a future guiding principle, Angew. Chem. Int. Ed. ۵۶ (۲۰۱۷) ۱۱۶۴۲e۱۱۶۴۲۱. <https://doi.org/10.1002/anie.201709949>.
- [۹۲] M. Tobiszewski, M. Marc, A. Gałuszka, J. Namiesnik, Green chemistry metrics with special reference to green analytical chemistry, Molecules ۲۰ (۲۰۱۵) ۱۰۹۲۸e۱۰۹۴۶. <https://doi.org/10.3390/molecules200610928>.
- [۹۳] C. Turner, Sustainable analytical chemistry more than just being green, Pure Appl. Chem. ۸۵ (۲۰۱۳) ۲۲۱۷e۲۲۲۹. <https://doi.org/10.1031/pac-con13-02-005>.