

# Extracción por sorción con barras magnéticas (SBSE) acoplada a la desorción térmica (TD) de un GC-MS para determinar en niveles ultra-trazas compuestos en muestras acuosas

Nobuo Ochiai, Sadao Nakamura

## Introducción

En el decenio pasado, la miniaturización y las técnicas preparativas sin solventes basadas en la extracción por sorción, como la microextracción en fase sólida (SPME), han demostrado ser alternativas simples, rápidas y no perjudiciales para el medio ambiente frente a la extracción líquido/líquido (LLE), manteniendo al mismo tiempo la sensibilidad e, incluso, mejorándola. En el año 1999 fue desarrollada por Baltussen et.al. [1] la nueva técnica conocida como extracción por sorción con barras magnéticas (SBSE), utilizando una barra magnética recubierta con 50-300  $\mu\text{L}$  de polidimetilsiloxano (PDMS). La ventaja de la SBSE es un enriquecimiento más alto en combinación con el rango de aplicación y el método de extracción del SPME. La finalidad de este trabajo es aplicar la SBSE acoplada a la desorción térmica TD-GC-MS para determinar compuestos a niveles ultra-trazas (sub-ng/L) en muestras acuosas.

## Parte experimental

Se ha utilizado una barra magnética (Twister™; Gerstel GmbH) cubierta con 24  $\mu\text{L}$  de PDMS para la SBSE. Las muestras acuosas y las barras pre-

acondicionadas fueron ubicadas en viales de Headspace de 10-40 mL. La SBSE se realizó simultáneamente por 60-120 min. a 25°C, agitando a 1000 rpm. Tras la extracción, las barras magnéticas fueron extraídas, enjuaguadas con agua destilada, secadas con un paño libre de hilachas e insertado en un tubo de vidrio de TD. El análisis TD-GC-MS se realizó con un GERSTEL TDS-2/A equipado con un inyector CIS-4 y un Agilent 6890 GC con un 5973 N MSD. La separación fue realizada con un HP-5MS (30 m x 0,25 mm diámetro interno, 0,25  $\mu\text{m}$  espesor). El espectrómetro de masas fue operado en el modo SIM.

## Resultados y discusión

Como la SBSE, por su naturaleza, es una técnica de equilibrio, la extracción de solutos de la fase acuosa hacia la fase PDMS es controlada por los coeficientes de partición. Estudios recientes han correlacionado este coeficiente de partición con la constante de distribución octano-agua ( $K_{ow}$ ) [1]. El método SBSE permite límites de detección (LODs) al nivel sub-ng/L, particularmente para compuestos que tienen características más hidro-

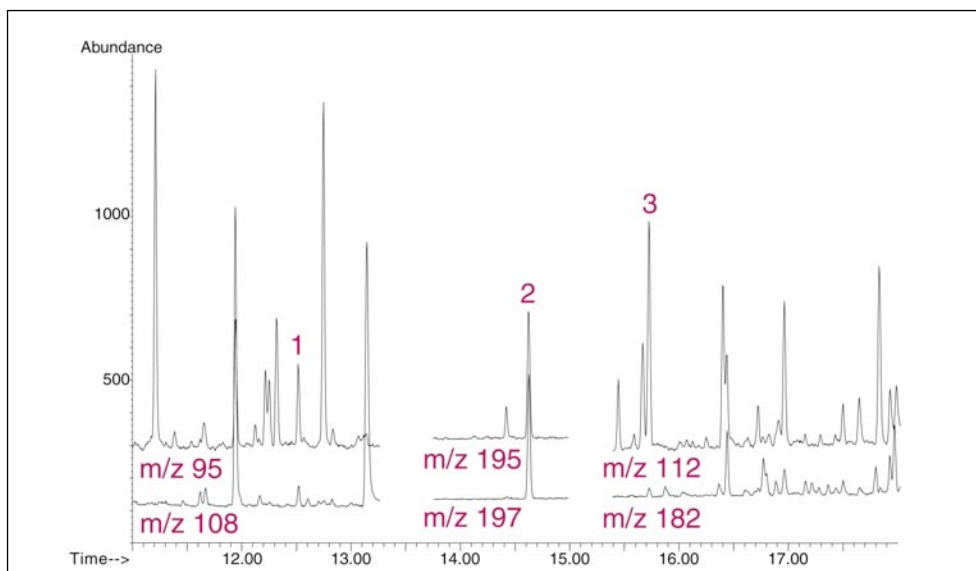
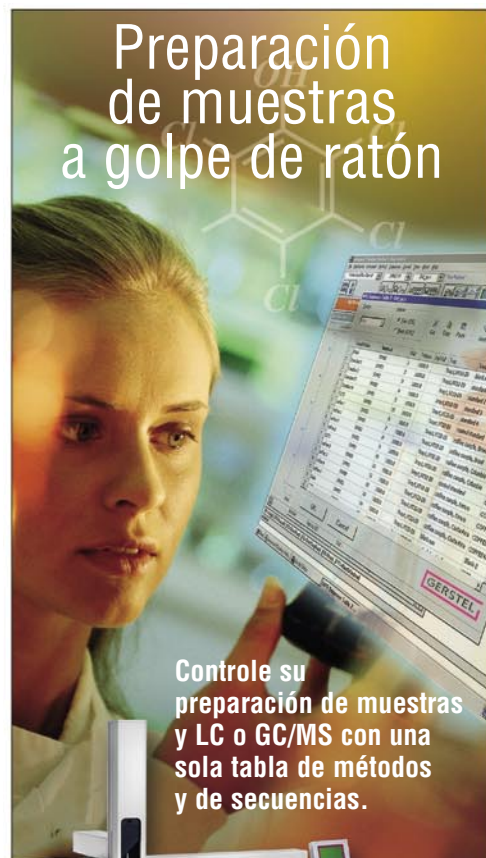


Figura 1: Cromatogramas SIM obtenidos por SBSE-TD-GC-MS con agua natural fortificada con 1 ng/L. 1: MIB; 2: TCA; 3: Geosina.



Controle su preparación de muestras y LC o GC/MS con una sola tabla de métodos y de secuencias.

Software GERSTEL MAESTRO:  
Integrando las soluciones de GERSTEL

- Derivatización y adición estándar
- Headspace, SPME y líquido
- Desorción térmica
- Liner EXchange ALEX automático
- Análisis SBSE Twister
- GC rápida y multidimensional

Alta productividad  
- mediante un clic de ratón

Pregúntenos cómo la tecnología GERSTEL puede darle beneficio.



GERSTEL GmbH & Co. KG – ALEMANIA  
D-45473 Mülheim an der Ruhr  
+49 (208) 7 65 03-0  
E-mail: gerstel@gerstel.com  
GERSTEL, Inc. – E.E.U.U.  
GERSTEL AG – SUIZA  
GERSTEL K.K. – JAPÓN

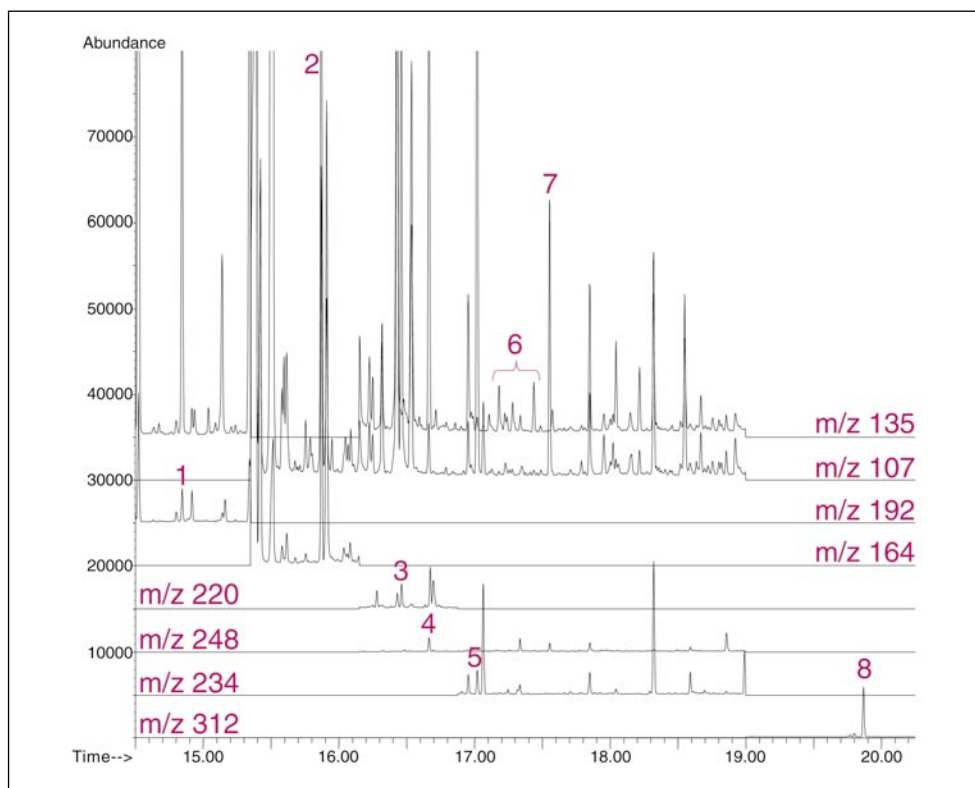
www.gerstel.com

fóbicas y con valores altos de  $K_{o/w}$ . Esto fue ilustrado mediante el análisis de compuestos de mal sabor (off-flavor), p.ej. 2-metilisborneol (MIB), geosmina y 2,4,6-tricloroanisole (TCA), en muestras de agua potable. Se determinaron valores  $\log K_{o/w}$  entre 3,31; 3,57; y 4,00 para MIB, geosmina y TCA respectivamente. La figura 1 muestra los cromatogramas SIM obtenidos por TD-GC-MS después de 120 min SBSE de una muestra de

agua natural (40 mL), fortificada con 1 ng/L. El método muestra una buena linealidad (0,2-100 ng/L,  $r^2 > 0,9987$ ), recuperación (93-104%, fortificado a 1 ng/L) y precisión (RSD: 0,80-2,8%,  $n=6$ ). Los LODs fueron calculados a ser 0,052-0,15 ng/L con seis análisis replicados del estándar de calibración del nivel más bajo, basado en 3,36 veces de la desviación estándar de los resultados de la determinación. El método permite la deter-

minación de niveles de sub-ng/L ó ng/L de los compuestos off-flavor en agua natural y potable con bajos valores de RSDs (0,18-7,4 %,  $n = 6$ ).

La SBSE también puede ser aplicada al análisis ultra-trazas de alquilfenol y bisfenol A en agua fluvial. Para el estudio por SBSE presente se realizó una derivatización in-situ (acetilación), utilizando carbonato de potasio anhídrico ( $K_2CO_3$ ) y anhídrido acético. La conversión de compuestos fenólicos a derivados acetílicos puede mejorar, no sólo el análisis cromatográfico, sino también enriquecer la muestra en la fase PDMS debido a un incremento en el valor  $\log K_{o/w}$  (3,74 – 6,28). La figura 2 muestra los cromatogramas SIM obtenidos por TD-GC-MS después de 60 min SBSE, con una acetilación in-situ de una muestra de agua natural (10 mL), y fortificada con 50 ng/L. El método ha demostrado una buena linealidad (1-1000 ng/L,  $r^2 > 0,9981$ ), recuperación (85-106 %, fortificado a 10 ng/L) y precisión (RSD: 3,0-11 %,  $n=6$ ). Los LODs fueron calculados a ser 0,11-3,6 ng/L por 6 análisis replicados de muestras de agua natural fortificadas con 0,2-10 ng/L, basados en 3,36 veces la desviación estándar de los resultados determinados. El método permite la determinación de niveles de ng/L de 4-ter-octilfenol, nonilfenol y bisfenol A en agua fluvial.



**Figura 2:** Cromatogramas SIM obtenidos por SBSE con acetilación in-situ y TD-GC-MS con agua natural fortificada con 50 ng/L. 1: 4-ter-butilfenol, 2: 4-n-pentilfenol, 3: 4-n-hexilfenol, 4: 4-ter-octilfenol, 5: 4-n-heptilfenol, 6: isómeros del nonilfenol, 7: 4-n-octilfenol, 8: bisfenol A.

#### Referencia:

[1] E. Baltussen, P. Sandra, F. David, C. Cramers, J. Microcol. Sep. 11, 737-747 (1999).

Anote el 206-302

Nobuo Ochiai, GERSTEL K.K., Japan  
Sadao Nakamura, Yokogawa Analytical Systems Inc. Japan