

OR-06 Novel and versatile microextraction approaches

based on dispersion of magnetic materials coating stir bars.

Juan L. Benedé¹, Alberto Chisvert¹, Dimosthenis L. Giokas², Jared L. Anderson³, Amparo Salvador¹

¹Departamento de Química Analítica, Universitat de València (España), ²Department of Chemistry, University of Ioannina (Grecia), ³Department of Chemistry, Iowa State University (EEUU)

El trabajo presentado en esta comunicación oral forma parte de una de las líneas del Grupo de Investigación para el Control Analítico de Productos Cosméticos (GICAPC) de la Universitat de València, en colaboración con el Prof. Giokas y el Prof. Anderson, y que consiste en el desarrollo de nuevas técnicas de microextracción basadas en la dispersión de materiales magnéticos recubriendo barras agitadoras.

Las denominadas técnicas de microextracción desempeñan un papel importante en el campo de la preparación de muestras, ya que permiten la determinación de compuestos a nivel de trazas en muestras complejas. Estas técnicas permiten, por una parte, la preconcentración de los analitos para mejorar sus límites de detección, y por otra la eliminación de posibles sustancias interferentes. Además, presentan interesantes ventajas respecto a las técnicas de extracción convencionales, tales como la mejora de los factores de preconcentración y la reducción del consumo de disolventes, a menudo tóxicos y de elevado coste, ya que sólo se requieren volúmenes de unos pocos microlitros. Cabe señalar que las técnicas de microextracción están en continuo desarrollo con el fin de mejorar su rapidez y versatilidad.

En este sentido, dos de las técnicas de microextracción en fase sólida más empleadas han sido la extracción por sorción sobre barra agitadora (SBSE) [1] y la extracción en fase sólida dispersiva (DSPE) [2]. Además, la incorporación en los últimos años de las nanopartículas magnéticas (MNPs) a los procesos de extracción dispersiva ha ofrecido una gran mejora en los factores de preconcentración debido a la gran proporción superficie-volumen de los sorbentes de tamaño nanométrico. Además, a diferencia de sus análogas no-magnéticas, las propiedades paramagnéticas de estas partículas permiten su eficaz separación de una suspensión mediante el empleo de un campo magnético externo proporcionado por un imán [3]. De esta manera, el sorbente se recupera rápida y cuantitativamente.

Así pues, con el fin de contribuir al desarrollo de nuevas estrategias analíticas, nuestro grupo de investigación ha presentado una nueva técnica de microextracción que combina los principios y ventajas de estas dos técnicas, y a la que denominamos "microextracción dispersiva por sorción sobre barra agitadora (SBSDME)" [4].

Esta técnica consiste en el uso de una barra agitadora de neodimio recubierta inicialmente con el material magnético. A baja velocidad de agitación el material se mantiene retenido en el imán y la extracción se lleva a cabo de manera similar a la realizada por SBSE, mientras que a mayor velocidad el material se dispersa en la disolución acuosa tal como ocurre en DSPE. En este último caso, una vez se detiene la agitación, el fuerte campo magnético del imán permite recuperar el material magnético dispersado, sin necesidad de un campo magnético externo.

A continuación, puede llevarse a cabo la desorción líquida de los analitos. Para ello, la barra agitadora se transfiere y se sumerge en la mínima cantidad de un disolvente apropiado para su posterior inyección en un sistema de cromatografía de líquidos o de cromatografía de gases. Sin embargo, la desorción líquida de los analitos ocasiona una excesiva dilución y, además, sólo se inyecta una porción del extracto, lo que disminuye la sensibilidad del método. El empleo de la desorción térmica permite mejorar la sensibilidad, siendo una etapa de desorción más efectiva y, además, sin necesidad de disolventes. Con esta modalidad de desorción se consigue la introducción directa de la cantidad total de analito extraído en el instrumento de análisis, aumentando así la sensibilidad del método. En la Figura 1 se muestra un esquema general del procedimiento de la técnica.

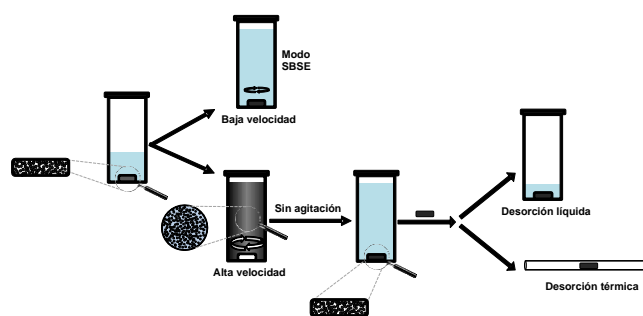


Figura 1. Procedimiento general de SBSDME

Desde el punto de vista experimental, esta novedosa técnica de microextracción ofrece ventajas respecto a la SBSE, como son el menor tiempo de extracción, el aumento de la superficie de contacto entre la fase dadora y la fase de extracción y la posibilidad de elegir el recubrimiento sorbente más adecuado según el analito. Además, también presenta ventajas respecto a la DSPE, ya que la post-extracción es más sencilla, sin la necesidad de

campos magnéticos externos adicionales y reduciendo, de esta forma, la intervención manual.

En cuanto a las aplicaciones de la SBSDME, en la Figura 2 se muestra un esquema de los métodos validados. En este sentido, se ha demostrado su aplicabilidad en la determinación de filtros UV de naturaleza lipofílica [4], empleando MNPs de hierro y cobalto recubiertas de ácido oléico como material sorbente ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@$ ácido oleico) (Figura 3), y cromatografía de líquidos con detector UV/Vis. Se obtuvieron buenos factores de preconcentración, observándose una mayor selectividad para aquellos compuestos menos polares, debido principalmente a la naturaleza lipofílica del material sorbente empleado. Los mismos compuestos fueron determinados siguiendo el procedimiento con desorción térmica acoplada a cromatografía de gases-espectrometría de masas [5], obteniéndose unos mayores factores de preconcentración y, por tanto, reduciendo los límites de detección desde el orden de ng mL^{-1} a ng L^{-1} .

También se ha demostrado la versatilidad de la técnica, aplicándola satisfactoriamente a la determinación de filtros UV de naturaleza hidrofílica en muestras de origen medioambiental de diferente naturaleza [6], empleando en este caso un composite magnético formado por la combinación de nanopartículas de hierro y cobalto recubiertas de sílice combinadas con el polímero nylon ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@$ SiO_2 -nylon6) (Figura 3). Igualmente se ha aplicado con éxito en otro tipo de matrices, como por ejemplo en arena de playa, demostrando así que su aplicabilidad en muestras sólidas. Asimismo, se ha empleado en la determinación de disruptores endocrinos, concretamente el trifenil y difenilfosfato en muestras de orina. En este último caso, se ha empleado MNPs de hierro y cobalto recubiertas con un polímero de intercambio aniónico.

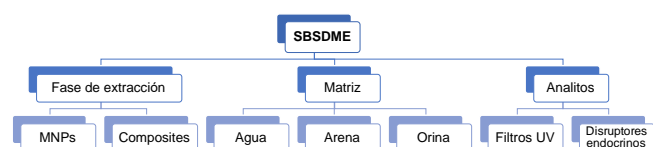


Figura 2. Aplicaciones de SBSDME

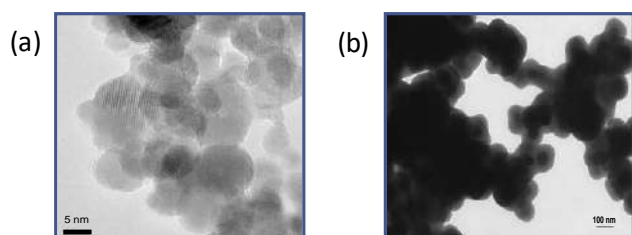


Figura 3. Fotografías mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) de (a) suspensión de MNPs y (b) composite con MNPs embebidas

Paralelamente a estos últimos trabajos, también hemos optado por emplear otro tipo de materiales magnéticos como fase de extracción como son los líquidos iónicos magnéticos (MILs) [7]. Estos compuestos son una subclase especial de líquidos iónicos que exhiben una fuerte susceptibilidad cuando se exponen a un campo magnético externo, debido a la presencia de un átomo paramagnético en su estructura. Dado que, en este caso, la fase extractante no es un sorbente sino un líquido, hemos denominado a esta técnica como "microextracción líquido dispersiva sobre barra agitadora (SBDLME)" [8]. De manera similar a la técnica anterior, el MIL recubre inicialmente la barra agitadora a baja velocidad, pero a alta velocidad de agitación, éste se dispersa en la disolución. Una vez se detiene la agitación, el MIL es de nuevo atraído por la barra agitadora para llevar a cabo la desorción térmica seguida de cromatografía de gases-espectrometría de masas (Figura 4).



Figura 4. Procedimiento general de SBDLME

Desde un punto de vista experimental, esta nueva técnica combina las ventajas de SBSE tales como la facilidad de manipulación y la posibilidad de automatización, las ventajas de la microextracción líquido-líquido dispersiva (DLLME) tales como la elevada superficie de contacto entre las fases dadora y aceptora, y las ventajas del uso de MILs, como son sus propiedades magnéticas y la posibilidad de obtener MILs con diferentes propiedades según el analito objeto de estudio.

En cuanto a las aplicaciones de la SBDLME (Figura 5), se ha demostrado su utilidad analítica en la determinación de filtros UV de naturaleza lipofílica [8] en muestras de agua de origen medioambiental, obteniéndose unos buenos factores de preconcentración, límites de detección del orden de ng L^{-1} y unas recuperaciones que indican la ausencia de efecto matriz. Igualmente se ha demostrado su versatilidad mediante su aplicación en la determinación de hidrocarburos policíclicos aromáticos en aguas medioambientales [9].

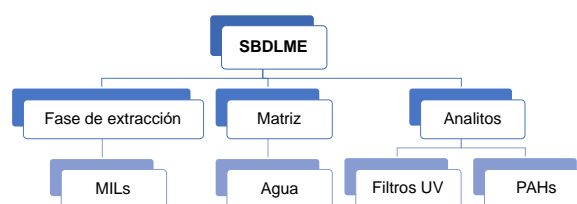


Figura 5. Aplicaciones de SBDLME

XXI SEQA. VALENCIA. SEPTIEMBRE 2017

PREMIO SEQA MEJORES COMUNICACIONES ORALES

Comparando estas dos nuevas técnicas, SBSMDME y SBDLME, con otras técnicas de microextracción empleadas en la determinación de los mismos compuestos (Tabla 1), se obtienen límites de detección similares, pero se consigue una reducción significativa del tiempo de extracción comparado con el de otras técnicas tales como la microextracción en fase sólida (SPME) y la SBSE. Además, la combinación de SBSE y DSPE por un lado y SBSE y DLLME por otro en una única técnica, ofrece una mejora en la versatilidad y selectividad en comparación con la de cada una de ellas por separado. En cuanto a la reutilización de la fase de extracción, cabe indicar que es más limitada en comparación con la de las fases basadas en sorbentes, aunque puede recuperarse si es necesario. En el caso de las MNPs, se demostró que se pueden reutilizar hasta cuatro veces sin pérdida de su eficiencia [4], mientras que los MILs se pueden recuperar sumergiendo la barra agitadora recubierta del MIL en un disolvente apropiado (p.e., acetona o etanol) y eliminando posteriormente el disolvente por evaporación. Alternativamente, el MIL también se puede recuperar y purificar mediante electrodiálisis.

Tabla 1. Comparación de SBSMDME y SBDLME con otras técnicas de microextracción

Técnica de microextracción	LOD	Tiempo de extracción (min)	Versatilidad (técnica de microextracción)	Selectividad (fase de extracción)	Reutilización
SPME	ng L ⁻¹	45-125	+++	+++	+++
SBSE	ng L ⁻¹	120-180	+	++	+++
DLLME	ng L ⁻¹	Inmediato	++	+	-
SBSMDME	ng L ⁻¹	20-30	+++	+++	++
SBDLME	ng L ⁻¹	10	+++	+++	+

Actualmente, nuestra atención se centra en expandir la aplicabilidad de estas dos nuevas técnicas a la determinación de compuestos en otro tipo de matrices, además de modificar las fases de extracción con el fin de dotarles de nuevas propiedades (p.e., interacciones polares), lo que permitirá incrementar la selectividad en función de los analitos a determinar.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Economía, Industria y Competitividad el soporte económico (Proyecto CTQ2015-70301R) y a la Sociedad Española de Química Analítica la concesión de este Premio SEQA 2017.

Referencias

- [1] E. Baltussen, P. Sandra, F. David, C.A. Cramers, J. Microcol. Sep. 11 (1999) 737-747.
- [2] M. Anastassiades, S.J. Lehotay, D. Stajnbaher, F.J. Schenck, J. AOAC Int. 86 (2003) 412-431.
- [3] K. Aguilar-Arteaga, J.A. Rodríguez, E. Barrado, Anal. Chim. Acta 674 (2010) 157-165.

- [4] J.L. Benedé, A. Chisvert, D.L. Giokas, A. Salvador, J. Chromatogr. A 1362 (2014) 25-33.
- [5] J.L. Benedé, A. Chisvert, D.L. Giokas, A. Salvador, Talanta 147 (2016) 246-252.
- [6] J.L. Benedé, A. Chisvert, D.L. Giokas, A. Salvador, Anal. Chim. Acta 926 (2016) 63-71.
- [7] K.D. Clark, O. Nacham, J.A. Purslow, S.A. Pierson, J.L. Anderson, Anal. Chim. Acta 934 (2016) 9-21.
- [8] A. Chisvert, J.L. Benedé, J.L. Anderson, S.A. Pierson, A. Salvador, Anal. Chim. Acta 983 (2017) 130-140.
- [9] J.L. Benedé, J.L. Anderson, A. Chisvert, Talanta 176 (2018) 253-261.

