

DISPOSITIVOS QUE INTEGRAN MUESTREO AMBIENTAL Y EXTRACCIÓN *IN-SITU*, EL POTENCIAL DE LAS TECNOLOGÍAS ABIERTAS

Francisco A. Casado-Carmona, Rafael Lucena y Soledad Cárdenas
Grupo de investigación en tratamiento de muestra sostenible y asequible (AS₂P).
Departamento de Química Analítica, Universidad de Córdoba.

El gran tamaño de los compartimentos ambientales, así como la heterogénea distribución espacial y temporal de los analitos, suponen retos importantes a la representatividad del muestreo ambiental. Para garantizar un alto nivel de esta propiedad analítica, se prefiere procesar grandes volúmenes de muestra tomados en diferentes localizaciones y a diferentes tiempos [1]. Los muestreadores pasivos, basados en la difusión de los analitos siguiendo la primera ley de Fick [2], se ajustan a estos requerimientos ya que suelen desplegarse en diferentes lugares durante un largo periodo de tiempo (lo que, en definitiva, implica el procesamiento de grandes volúmenes de muestra). Estos muestreadores proporcionan la concentración media ponderada (en inglés, *weighted average concentration*) de un determinado contaminante, que, aunque es una información muy útil no permite detectar fácilmente episodios puntuales de contaminación. En aquellas situaciones, en la que se necesita obtener información más rápida, se prefiere la toma discreta de un volumen adecuado de muestra que se transporta al laboratorio para su análisis. Durante su transporte y almacenamiento, se debe mantener la integridad química de la muestra evitando pérdidas de analito (por evaporación, adsorción, difusión o reactividad) así como la contaminación cruzada entre muestras. Esta estrategia de trabajo, especialmente cuando se toman muestras en diferentes localizaciones para conocer la distribución espacial de un contaminante, complica de forma considerable la logística de trabajo ya que hay que transportar y almacenar un gran número de recipientes. Esta aproximación clásica se ha complementado en las últimas décadas con dos alternativas: el análisis y la extracción *in situ* [3].

Aun siendo la situación ideal, el análisis *in situ* requiere instrumentos portátiles que no siempre están disponibles o que tienen una aplicabilidad (referida a tipo de compuestos) más restringida [4]. Además, este equipamiento tiene prestaciones, fundamentalmente en términos de sensibilidad y selectividad, más limitadas que los instrumentos más sofisticados. En este sentido, la extracción *in situ* aparece como una opción interesante [5] ya que facilita la logística del muestreo permitiendo a su vez el uso de la instrumentación analítica de altas prestaciones. En esta aproximación, la fase extractante conteniendo los analitos, y no la muestra, es la que se transporta al laboratorio para su análisis. Además, los analitos diana suelen ser más estables cuando se encuentran retenidos en una fase extractante [6], especialmente si ésta es un sólido

sorbente, lo que mejora la representatividad durante el proceso analítico. Para su aplicación *in-situ*, una técnica de extracción debe ser miniaturizada y portátil, fácil de aplicar, rápida (permitiendo así el muestreo múltiple), y reproducible. Además, cuando se quieren hacer planes de muestreo ambiciosos, los dispositivos que se emplean deben ser baratos. Aunque las técnicas de extracción clásicas cumplen algunas de las especificaciones, son las técnicas de microextracción las que mejor se adaptan a estos requerimientos.

Las técnicas de microextracción basadas en sorbentes son las más empleadas por diversas razones. Por un lado, existe una gran variabilidad de materiales sorbentes comerciales que pueden cubrir un amplio intervalo de potenciales interacciones químicas con los analitos de interés. Además, estas fases se pueden encontrar con diferentes formas (partículas, membranas, fibras, etc.) y pueden adaptarse a diferentes configuraciones dependiendo del escenario de extracción. Por otro lado, estas fases permiten trabajar en muestreo pasivo, activo e incluso en pasivo dinámico [7].

La microextracción en fase sólida (SPME) se ha empleado *in situ* en análisis ambiental. En este contexto, presenta una ventaja operacional frente a otras técnicas de extracción. Así, cuando el volumen de muestra es muy superior al de la fase sorbente, la cantidad de analito extraído es directamente proporcional a su concentración en la muestra, pero independiente del volumen que se muestrea [8]. Esto simplifica sobremanera el procedimiento ya que puede introducirse directamente la fase sorbente en el compartimento ambiental que se quiere analizar. En cambio, en la extracción en fase sólida miniaturizada (μ SPE), derivada de la extracción en fase sólida convencional, la cantidad de analito extraído depende del volumen de muestra y por tanto éste debe controlarse de forma exacta. La estrategia más simple para resolver este problema consiste en realizar de forma consecutiva e independiente la toma de muestra (controlando el volumen) y la extracción *in situ*. Cuando se desarrollan nuevas técnicas de microextracción *in situ* es difícil conocer a priori cuál de los dos mecanismos (dependiente o independiente del volumen) tiene lugar debido a las condiciones hidrodinámicas de trabajo.

La rapidez de extracción, clave en este tipo de técnicas, puede mejorarse sustancialmente integrando la fase sorbente en un dispositivo de agitación que facilite la transferencia de masa. Así, en 2009, Pawliszyn y

colaboradores propusieron el uso de fases sorbentes planas acopladas a un taladro portátil como sistema de extracción miniaturizado en análisis ambiental [9]. A pesar de su potencial, su aplicación no se extendió rápidamente debido a la baja disponibilidad de fases sorbentes que podían aplicarse en esta metodología. Para mejorar la versatilidad de esta aproximación, nuestro grupo de investigación describió la síntesis de discos de borosilicato modificados con nanocuernos de carbono como fase sorbente para la extracción de un alterador hormonal, la benzofenona 3, de muestras de agua [10]. Como puede verse en la Figura 1, los discos se acoplaron fácilmente a un taladro portátil que permitía agitarlos en el interior de la muestra. Esta agitación mejoraba la difusión de los analitos permitiendo su aislamiento en tiempos cortos facilitando así la toma de muestras en diferentes localizaciones en una única jornada de trabajo. Los discos de carbono proporcionaron muy buenas prestaciones, pero al no ser comerciales, debían sintetizarse en el laboratorio.

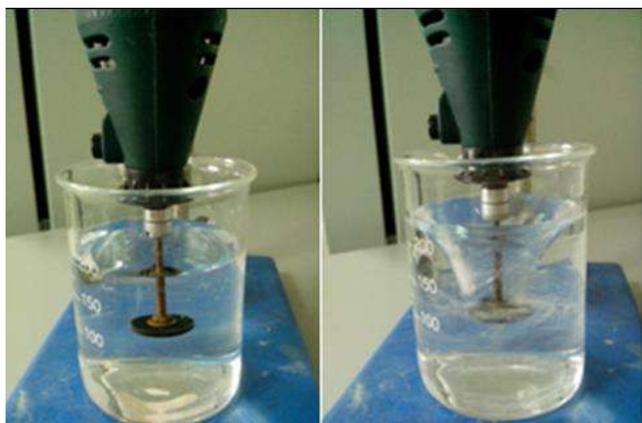


Figura 1. Muestreador basado en discos de borosilicato modificados con nanocuernos de carbono. Imagen reproducida con permiso de Elsevier de la referencia [10].

Con objeto de que esto no limitara la aplicabilidad de la técnica, en 2019 se propuso el uso de membranas poliméricas comerciales como fases sorbentes [1]. Si bien la gran diversidad de membranas comerciales aumentaba considerablemente la aplicabilidad de la técnica para la extracción de diferentes contaminantes, el acoplamiento robusto de estas membranas con los taladros portátiles suponía un reto. Para conseguir esta integración, se planteó el uso de imanes (panel central de la Figura 2) como soportes de extracción. En este caso, las membranas poliméricas se situaban sobre el imán al que quedaban unidas mediante el uso de una arandela metálica. Además, con objeto de mejorar la capacidad de agitación de los dispositivos (lo que puede observarse en los paneles izquierdo y derecho de la Figura 2 en la que se usa arena como trazador) se acoplaron unas aspas a la unidad. Aunque prometedores, los resultados iniciales mostraron que la arandela metálica podía reducir la cinética de la extracción por la creación de una capa de difusión reducida sobre la fase sorbente. Para solucionar esta

última limitación, en 2021 se propuso el uso de membranas magnéticas que podían acoplarse al imán sin ningún tipo de arandela [11].

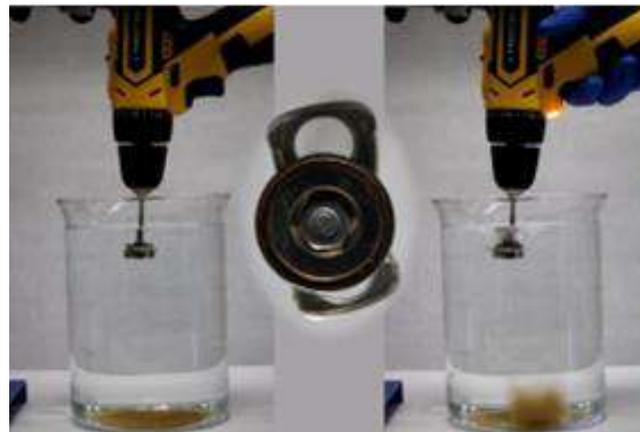


Figura 2. Muestreador basado en membranas poliméricas. Imagen reproducida con permiso de Elsevier de la referencia [1].

La simplicidad es un valor añadido en las técnicas de extracción *in situ* ya que incide de forma directa en el precio de las unidades que se diseñan. En las investigaciones previamente descritas se usaban taladros portátiles para agitar las fases sorbentes. El precio de estos taladros, alrededor de los 50 €, y la necesidad de recargar sus baterías con relativa frecuencia suponen un hándicap importante en el diseño de campañas de muestreo ambiciosas. En el año 2022, evaluamos la sustitución de estos taladros por mini-motores eléctricos [12]. El reducido coste de estos motores (sobre 0.4 € la unidad), abre la posibilidad de fabricar muchos dispositivos de muestreo, aumentando así el número de localizaciones que pueden muestrearse. Además, estos motores operan fácilmente con baterías portátiles de 5V lo que les proporciona un mayor grado de autonomía. En la Figura 3A se muestra la unidad de extracción de estos muestreadores. En la parte superior se encuentra el motor eléctrico que está integrado en un tapón de una botella de vidrio. La unidad de extracción (un imán sobre el que se fija la fase sorbente) se encuentra en la parte inferior de la unidad donde también se sitúa un aspa para mejorar la difusión de los analitos. Ambos elementos, motor e imán, se unen por un eje metálico que transmite el movimiento. El procedimiento de extracción implica varios pasos secuenciales bien definidos. Inicialmente se toma un volumen de muestra en el intervalo de los 2.5 L y se introduce en una botella de vidrio color topacio (Figura 3B). La unidad de extracción se introduce en la muestra simplemente cerrando el tapón que lleva integrado y posteriormente se aplican 5 V sobre el motor para producir la agitación de la fase sorbente en el interior de la muestra. Tras la extracción, la fase sorbente se recupera y se transporta al laboratorio para su análisis final. La evolución de estos sistemas de extracción *in situ* ha venido marcada por el incremento de su sostenibilidad. Por ello, se ha considerado fundamental incluir criterios ambientales en la síntesis de los

materiales sorbentes, así como reducir la demanda energética durante el funcionamiento de los sistemas de muestreo.



Figura 3. Dispositivo de extracción basado en mini-motores eléctricos. A) Unidad de extracción; B) Unidad de extracción acoplada a la botella de muestra. Imagen reproducida con permiso de Elsevier de la referencia [12].

La línea de investigación evoluciona ahora hacia la simplificación y automatización incluyendo las tecnologías abiertas en los desarrollos. Así, hemos propuesto la integración de sensores en los muestreadores que permiten la monitorización de parámetros fisicoquímicos (como la temperatura y la conductividad) durante el proceso de extracción [13]. En esta contribución el muestreador está controlado por una placa de Arduino que es la responsable de actuar el minimotor eléctrico, así como de recoger los datos provenientes de los sensores. Asimismo, la simplificación del proceso analítico para la obtención rápida de información se plantea como un objetivo clave a corto plazo. Para ello el grupo está trabajando en el diseño de fases sorbentes que puedan analizarse de forma directa mediante técnicas espectroscópicas y espectrométricas soslayando, en el caso de que sea posible, la separación cromatográfica.

Agradecimientos

Se agradece la financiación recibida por la Consejería de "Transformación Económica, Industria, Conocimiento y Universidades" de la Junta de Andalucía a través del proyecto PY20_00461.

Referencias

[1] F.A. Casado-Carmona, M. del C. Alcudia-León, R. Lucena, S. Cárdenas, Portable stir membrane device for on-site environmental sampling and extraction, *J. Chromatogr. A.* 1606 (2019) 360359. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.07.013>.
 [2] T. Górecki, J. Namieśnik, Passive sampling, *TrAC Trends Anal. Chem.* 21 (2002) 276–291.

[https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00407-7](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00407-7).
 [3] J. Pawliszyn, Why move analysis from laboratory to on-site?, *TrAC Trends Anal. Chem.* 25 (2006) 633–634. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2006.06.002>.
 [4] C. Duan, J. Li, Y. Zhang, K. Ding, X. Geng, Y. Guan, Portable instruments for on-site analysis of environmental samples, *TrAC Trends Anal. Chem.* 154 (2022) 116653. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116653>.
 [5] C. Duan, Z. Shen, D. Wu, Y. Guan, Recent developments in solid-phase microextraction for on-site sampling and sample preparation, *TrAC Trends Anal. Chem.* 30 (2011) 1568–1574. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.08.005>.
 [6] R. Eisert, S. Jackson, A. Krotzky, Application of on-site solid-phase microextraction in aquatic dissipation studies of profoxydim in rice, *J. Chromatogr. A.* 909 (2001) 29–36. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)01026-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)01026-8).
 [7] S. Asl-Hariri, G.A. Gómez-Ríos, E. Gionfriddo, P. Dawes, J. Pawliszyn, Development of Needle Trap Technology for On-Site Determinations: Active and Passive Sampling, *Anal. Chem.* 86 (2014) 5889–5897. <https://doi.org/10.1021/ac500801v>.
 [8] A. Shahvar, A. Naccarato, M. Saraji, R. Lucena, S. Cárdenas, Solid-phase microextraction, in: *Anal. Sample Prep. Nano- High-Perform. Mater.*, Elsevier, 2021: pp. 33–77. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822139-6.00011-0>.
 [9] Z. Qin, L. Bragg, G. Ouyang, V.H. Niri, J. Pawliszyn, Solid-phase microextraction under controlled agitation conditions for rapid on-site sampling of organic pollutants in water, *J. Chromatogr. A.* 1216 (2009) 6979–6985. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.08.052>.
 [10] M. Roldán-Pijuán, R. Lucena, S. Cárdenas, M. Valcárcel, Micro-solid phase extraction based on oxidized single-walled carbon nanohorns immobilized on a stir borosilicate disk: Application to the preconcentration of the endocrine disruptor benzophenone-3, *Microchem. J.* 115 (2014) 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.02.015>.
 [11] F.A. Casado-Carmona, R. Lucena, S. Cárdenas, Magnetic paper-based sorptive phase for enhanced mass transference in stir membrane environmental samplers, *Talanta.* 228 (2021) 122217. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122217>.
 [12] F.A. Casado-Carmona, J.M. Jiménez-Soto, R. Lucena, S. Cárdenas, Portable stirring device for the on-site extraction of environmental waters using magnetic hydrophilic-lipophilic balance tape, *Anal. Chim. Acta.* 1189 (2022) 339186. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339186>.
 [13] F.A. Casado-Carmona, R. Lucena, S. Cárdenas, Lab in a bottle, open-source technologies for the design of affordable environmental samplers integrating on-site extraction, *J. Environ. Chem. Eng. Rev.* (n.d.).