

Miniaturized solid phase extraction (μ -SPE) for PAH determination in seawater samples

Luis A. García Ortega¹, Guacimara Sánchez Almeida¹, Daura Vega-Moreno¹, M.J. Rueda²

¹ Technologies, Management and Environmental Biogeochemistry. University of Las Palmas de Gran Canaria (ULPGC)

² Oceanic Platform of the Canary Islands (PLOCAN)

RESUMEN

La extracción en fase sólida (SPE) es una técnica consolidada para la determinación de contaminantes en muestras de origen marino. La tendencia actual es a la miniaturización de los sistemas de extracción y determinación de contaminantes, de forma que permita reducir el uso de disolventes, manteniendo los niveles de calidad en la determinación. Por ello se ha desarrollado un sistema SPE a microescala (μ -SPE) de forma que además de reducir los volúmenes de muestra y disolventes requeridos en el laboratorio, y la cantidad de sorbente sólido utilizado para ello, permita además su posterior automatización y robotización en tecnologías marinas como vehículos submarinos o boyas oceanográficas. Este sistema se ha optimizado y validado para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) en agua de mar.

INTRODUCCIÓN

La extracción de contaminantes desde muestras marinas utilizando extracción en fase sólida (SPE) es una técnica consolidada, tanto para muestras líquidas como sólidas y para multitud de tipos de contaminantes [1, 2].

La tendencia en estas técnicas analíticas de extracción y determinación es la miniaturización de los sistemas de forma que permita reducir volúmenes de muestra y el uso de disolventes, muchos de ellos también contaminantes [3]; siempre que se mantenga la robustez del método y reproducibilidad a un coste sostenible.

Además el potencial de estas técnicas para muestras marinas radica en la posibilidad de automatizarlas y robotizarlas, acoplando estos sistemas a vehículos submarinos o boyas oceanográficas que de forma autónoma muestreen, retengan y preconcentren los analitos de interés sin tener que trasladar la muestra de agua al laboratorio, sino solamente la muestra sólida (μ -SPE) ya preconcentrada, o en incluso en un futuro su determinación *in-situ*.

Este sistema permite su aplicación directa y muestreo *in-situ* para la extracción de contaminantes de origen antropogénico presentes en agua de mar. Para ello se ha realizado la optimización del sistema de extracción μ -SPE en el laboratorio, pero con tecnología y equipamiento exportable al medio marino.

MATERIAL Y MÉTODOS

La metodología desarrollada se basa en un sistema cerrado donde la muestra se bombea directamente del medio marino o de un reservorio a través de una pequeña bomba peristáltica de 13 cm de lado y peso 1,2 kg, transportable para la monitorización *in-situ* (ISMATEC[®], modelo ISM 846) acoplado a un cartucho μ -SPE de fabricación propia a

través de tubos de 1 mm de diámetro interno. La composición del relleno de los cartuchos utilizada fue ENVI-18 de Supelco[®], Hypersep SCX Thermo[®] scientific y UPTI-CLEAN de Interchim[®]. Las muestras fueron prefiltradas para eliminar material particulado y sedimento a través de un filtro Whatman GF/C de 47 mm de diámetro (poro 1,2 μ m).

Los patrones de hidrocarburos utilizados fueron: Acenaphthylene, Fluorene, Phenantrene, Anthracene, Fluoranthene, Benzo(a)anthracene-7,12-dione, Chrysene y Benzo(b)fluoranthene de Sigma-Aldrich[®] y Benzo(a)pyrene de Supelco[®]. Todos ellos sólidos, disueltos posteriormente en acetonitrilo y metanol (Panreac[®]).

Las muestras se desorben en 1 mL de metanol (Panreac[®]) y se analizan por cromatografía líquida de alta presión (HPLC), con una columna cromatográfica Varian[®] 4.6x150 mm Microsorb-MV 100-5 C₁₈.

Los PAH se analizaron a 254 nm para el detector UV-visible y un rango entre 264 nm para excitación y 407 nm la emisión con el detector de fluorescencia especificado para cada analito. Para la determinación de concentraciones individuales de cada compuesto se utilizaron estándares de PAH obtenidos en Sigma-Aldrich[®] y Supelco[®].

-Experimental:

El análisis cromatográfico se hizo en gradiente con un cromatograma de 16 minutos de duración, con 100% metanol para la fase móvil B y 80-20% metanol-agua para A, empezando 100%A y aumentando en gradiente lineal hasta 100% B a los 14,5 min.

Respecto a la extracción μ -SPE se optimizaron de los siguientes parámetros:

9. Diámetros de tubo de bomba peristáltica y caudal, para evaluar el flujo de agua de mar que transcurre a través de los cartuchos.
10. Selección de la composición óptima del relleno SPE.
11. Optimización del gramaje de relleno utilizado entre 0.5 g y 0.1 g.
12. Volumen y concentración de muestra.
13. Reproducibilidad y Límites de Detección.

Una vez optimizados todos los parámetros y validada la reproducibilidad del método, se aplicó a diversas muestras reales de la costa de Gran Canaria, principalmente regiones cercanas a zonas portuarias.



Fig. 1. Cartuchos μ -SPE desarrollados y su acoplamiento a la bomba peristáltica.

AGRADECIMIENTOS

Parte de los experimentos desarrollados en este trabajo están incluidos en el Programa de Prácticas Externas de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria de dos alumnos en el curso académico 2015/2016 bajo la tutela de D. Vega-Moreno. Además los resultados forman parte del Trabajo de Fin de Grado de los dos alumnos (primer y segundo autor) en colaboración entre las titulaciones de Ciencias del Mar e Ingeniería Química de la ULPGC.

REFERENCIAS

- 1 - D. V. Moreno, Z. S. Ferrera, and J. J. S. Rodríguez, "SPME and SPE comparative study for coupling with microwave-assisted micellar extraction in the analysis of organochlorine pesticides residues in seaweed samples," *Microchem. J.*, vol. 87, no. 2, pp. 139–146, Dec. 2007.
- 2 - A. Filipkowska, L. Lubecki, and G. Kowalewska, "Polycyclic aromatic hydrocarbon analysis in different matrices of the marine environment," *Anal. Chim. Acta*, vol. 547, no. 2, pp. 243–254, 2005.
- 3 - M. Padrón, C. Afonso-Olivares, Z. Sosa-Ferrera, and J. Santana-Rodríguez, "Microextraction Techniques Coupled to Liquid Chromatography with Mass Spectrometry for the Determination of Organic Micropollutants in Environmental Water Samples," *Molecules*, vol. 19, no. 7, pp. 10320–10349, 2014.