

Noves metodologies d'anàlisi de compostos volàtils mitjançant trampes d'agulla. Aplicació a l'anàlisi d'alè, atmosfèrica i d'aigües

New methodologies for the analysis of volatile compounds using needle traps. Applications to breath, atmospheric and water analysis

Mònica Alonso, Anna Godayol, Enriqueta Anticó i Juan M. Sánchez
Universitat de Girona. Departament de Química. Àrea de Química Analítica

Resum: S'ha desenvolupat una nova tècnica de preconcentració per a compostos volàtils basada en trampes d'agulla. Les trampes d'agulla consisteixen en agulles d'acer inoxidable farcides amb un o més adsorbents, cosa que permet la preconcentració dels anàlits que flueixen pel seu interior. S'han estudiat els diferents paràmetres que afecten el procés de sorció/desorció (dimensions de les agulles i de la cambra de vaporització, temperatura de l'injector, temps sense divisió de flux, efecte memòria i estabilitat d'emmagatzematge). En el cas de les mostres líquides, on cal acoblar les trampes d'agulla amb la tècnica d'espai de cap, s'han avaluat quatre modalitats de presa de mostra, tant actives com passives. La metodologia més adequada quant a simplicitat i sensibilitat és la presa de mostra de l'espai de cap emprant diversos cicles de presa de mostra d'un volum petit i fix. Una vegada trobades les millors condicions d'anàlisi, el mètode ha estat validat per a mostres tant gasoses com líquides. Els resultats obtinguts indiquen que les trampes d'agulla són una nova metodologia vàlida per a l'anàlisi de mostres gasoses (per exemple, alè i ambientals) i líquides.

Paraules clau: Trampes d'agulla, espai de cap, anàlisi d'alè, anàlisi atmosfèrica, anàlisi d'aigües.

Abstract: A new preconcentration technique has been developed for the analysis of volatile compounds based on the use of needle traps. These traps are made of stainless steel needles filled with one or more adsorbents, allowing the preconcentration of the analytes inside the trap by passing a gas flow through the needle. The parameters affecting the sorption/desorption process have been assessed (e. g. needle and liner dimensions, injector temperature, splitless time, memory effects, and stability inside the needle). For liquid samples, four different passive and active sampling methodologies were studied. The best results in terms of simplicity and sensitivity are obtained by sampling the headspace with various cycles of small fixed volume. Once the best analysis conditions of analysis were determined, the method was validated for gas and liquid samples. The results show that needle traps are a good methodology for analysing breath, atmospheric and liquid samples.

Keywords: Needle traps, headspace, breath analysis, atmospheric analysis, water analysis.

Introducció

Els compostos orgànics volàtils, coneguts habitualment amb la sigla COV, són una de les principals famílies de contaminants atmosfèrics. La determinació de la contaminació ambiental per COV ha destacat durant anys per l'efecte que presenten com a precursors de la generació d'ozó, conjuntament amb els òxids de nitrogen.

Avui dia, és àmpliament reconegut el fet que els COV formen una de les principals famílies de contaminants atmosfèrics i són components clau en mostres ambientals, industrials i bio-

lògiques.¹⁻⁴ Aquests compostos són nocius per a la salut humana i la principal problemàtica que presenten és que els mecanismes pels quals s'incorporen a l'organisme i actuen de forma nociva són poc coneguts. Es coneixen efectes neurotòxics, organotòxics i carcinogènics a nivells d'exposició alts.⁵ A nivells d'exposició mitjans i baixos, es poden produir irritacions sensorials. No obstant això, a nivells d'exposició baixos, els efectes són pràcticament desconeguts, a causa de la baixa concentració dels compostos i de la dificultat de ser analitzats.⁶ Tot i la falta d'evidències de risc per a la salut als nivells habitualment detectats en ambients no industrials, alguns COV són carcinogènics (per exemple, el benzè), genotòxics o poden ser al·lèrgics, per la qual cosa poden tenir efectes negatius sobre la salut humana.⁷ En general, els riscos per a la salut associats a l'exposició a COV han anat augmentant a mesura que s'ha incrementat el consum de productes derivats del petroli.

Correspondència: Juan M. Sánchez
Universitat de Girona. Departament de Química
Campus de Montilivi, s/n. 17071 Girona
Tel.: +34 972 418 276. Fax: +34 972 418 150
A/e: juanma.sanchez@udg.edu

La majoria de les metodologies analítiques actuals per a l'anàlisi de COV han estat desenvolupades per analitzar la contaminació en ambients exteriors i no són adequades per determinar la pol·lució en ambients interiors a causa del seu cost, de la mida i de la quantitat d'aire que desplacen.⁸ Cal desenvolupar noves metodologies analítiques que permetin assolir límits de detecció (LOD) inferiors a $1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.^{5,9} Actualment, encara hi ha pocs estudis en els quals es mesuri directament l'exposició resultant en ambients poc contaminats.^{10,11}

Una de les metodologies més innovadores que s'ha proposat darrerament per suplir aquests dèficits són les trames d'agulla farcides amb adsorbents. La principal característica d'aquestes trames és l'elevat factor de preconcentració que es pot assolir utilitzant un volum de mostra molt reduït.¹¹ Els principals avantatges de les trames d'agulla són que es tracta d'una tècnica lliure de solvents, que els temps de presa de mostra i anàlisi són reduïts, que tenen un gran potencial com a tècnica de cribatge (*screening*), que són robustes, que el procés de presa de mostra i desorció és simple (no es requereix cap instrumentació addicional), que són fàcils d'automatitzar i que tenen capacitat per realitzar la presa de mostra *on-site*. Tot i això, també presenten alguns inconvenients, com són ara la limitada capacitat de mostra, ja que la quantitat d'adsorbent és petita i pot provocar una saturació ràpida de la trampa, i el fet que les zones d'elució són lleugerament disperses.

Els objectius del present estudi són el disseny de trames d'agulla farcides amb adsorbents que permetin obtenir elevats factors de preconcentració dels compostos d'interès i la seva aplicació a mostres d'alè, atmosfèriques (d'ambients tant interiors com exteriors) i d'aigües de depuradores.

Experimental

Materials

Els adsorbents utilitzats són Tenax TA, Carboxen X i Carboxen 1000 (Supelco, Bellefonte, PA, EUA). A la taula 1 es pot veure un resum de les seves principals característiques.

Els compostos avaluats amb les trames d'agulla són els que es mostren a la taula 2. S'ha estudiat un total de vint-i-dos anàlisis en tres tipus diferents de mostres: alè, atmosfèriques i aigües.

Adsorbents	Estructura química	Temperatura límit (°C)	Àrea superficial (m ² /g)	Densitat (g/cm ³)	Mida de malla	Rang de compostos
Tenax TA	Polímer porós	350	35	2,5	60/80	C7-C26
Carboxen X	Carbó negre grafititzat	400	240	0,44	60/80	C3-C5
Carboxen 1000	Tarissos moleculars	400	1.200	0,44	60/80	C2-C5

Trames d'agulla: tipus de suport i preparació

Suport per a les trames

Les agulles per preparar les trames d'adsorció es troben de forma assequible comercialment en diferents formats de diàmetre, tant intern (*i. d.*) com extern (*o. d.*). S'han avaluat agulles de calibre 20 (20G: 0,91 mm *o. d.*, 0,60 mm *i. d.*) i calibre 22 (22G: 0,71 mm *o. d.*, 0,41 mm *i. d.*). Independentment de la

	Compostos	Masses específiques	MOSTRES		
			Alè	Ambiental	Aigües
1	Diclorometà	84, 86			X
2	Cloroform	83, 85			X
3	Benzè	78	X	X	X
4	2,5-dimetilfuram	96	X	X	
5	1,2-diclorpropà	63, 112			X
6	Toluè	91, 92	X	X	X
7	Clorbenzè	112, 114			X
8	Etilbenzè	91, 106	X	X	X
9	<i>p</i> -xilè	91, 106	X	X	X
10	<i>o</i> -xilè	91, 106	X	X	X
11	Estirè	103, 104	X	X	
12	Propilbenzè	91, 120			X
13	2-clorotoluè	91, 126			X
14	4-clorotoluè	91, 126			X
15	Benzaldehid	106	X	X	
16	2-etitoluè	105, 120	X	X	X
17	<i>n</i> -butilbenzè	91, 134			X
18	Acetofenona	105, 120	X	X	
19	1,2-diclorobenzè	146, 148			X
20	1,2,4-triclorobenzè	180, 182			X
21	Naftalè	128			X
22	1,2,3-triclorobenzè	180, 182			X

dimensió de les agulles seleccionades, aquestes poden presentar configuracions diferents pel que fa a la forma de la punxa i la ubicació del forat. S'han seleccionat dos tipus diferents per al seu estudi: les de punta bisellada amb forat a l'extrem (punta de tipus 2) i les de punta cònica amb forat lateral (punta de tipus 5). Totes les agulles van ser obtingudes de Hamilton (Bonaduz, Suïssa), amb una longitud de 51 mm en tots els casos.

Preparació de les trampes

Per a la preparació de les trampes amb agulles de tipus 2, s'introdueix inicialment una espiral metàl·lica que es posiciona al cos de l'agulla a una distància determinada en funció de la quantitat d'adsorbent que s'hagi d'ubicar a l'interior de l'agulla; a continuació, s'introdueixen els adsorbents amb l'ajut d'una bomba de buit; finalment, es col·loca una segona espiral metàl·lica o reïna epoxi a la punta de l'agulla per fixar-ho tot a l'interior. En el cas de les agulles de tipus 5, no s'utilitza reïna epoxi a la punta. A la figura 1 es mostra un esquema d'aquestes agulles.

Anàlisi per GC/MS

La separació cromatogràfica dels components es realitza amb una columna de 30 m de longitud Zebron-5 ms amb 0,25 mm *i. d.* i 0,25 µm de gruix de film (Phenomenex, Torrance, CA, EUA) per a les mostres gasoses, i amb una columna de 30 m de longitud TR-Meta.VOC amb 0,25 mm *i. d.* i 1,5 mm de gruix de film (Teknokroma, Barcelona, Espanya) per a les mostres líquides. S'utilitza un cromatògraf de gasos Focus GC (Thermo Scientific, Waltham, MA, EUA) acoblat a un espectròmetre de masses (DSQ II, Thermo Scientific).

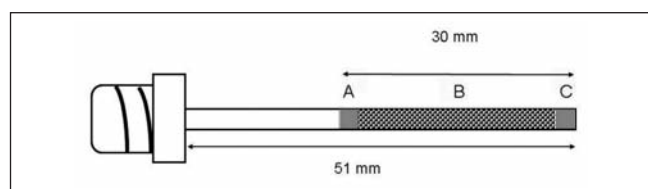


FIGURA 1. Esquema d'una trampa d'agulla. A: espiral metàl·lica; B: sorbents; C: reïna epoxi (agulles de punta 2) o espiral metàl·lica (agulles de punta 5).

Les cambres de vaporització (*liners*) d'1 i 3 mm de diàmetre intern (diàmetre extern de 8,0 mm i 105 mm de longitud) s'obtenen de Restek (Bellefonte, PA, EUA). La temperatura de l'injector es manté a 300 °C per tenir una desorció ràpida i quantitativa dels compostos d'interès.

El programa de temperatures del forn consisteix en una temperatura inicial de 40 °C, que es manté durant 2 min, seguit

d'una rampa de 15 °C/min fins als 250 °C, on es manté durant 2 min (mostres líquides), o bé d'una rampa de 10 °C/min fins als 225 °C, on es manté durant 2 min (mostres gasoses). S'utilitza heli com a gas portador amb un flux a l'entrada constant de 0,8 mL/min. L'anàlisi per espectrometria de masses (MS) es realitza en mode d'escombratge de tots els ions (*full-scan*) en un rang de 40-200 uma. Es va utilitzar ionització d'impacte electrònic a 70 eV i la línia de transferència es va mantenir a 230 °C. La informació cromatogràfica s'adquireix amb el programari Xcalibur (versió 14, Thermo Electron).

Resultats i discussió

Avaluació de diferents materials com a suport per fixar els adsorbents a l'interior de les trampes

Primerament, es va avaluar l'efecte que el tipus de material utilitzat per fixar els adsorbents a l'interior de les agulles té sobre la reproductibilitat dels resultats i els blancs obtinguts. Els primers experiments es van iniciar utilitzant agulles de punta de tipus 2 i reïna epoxi, ja que era la tècnica més àmpliament utilitzada en estudis previs.¹³⁻²⁰ S'ha comprovat que aquest sistema de preparació de les trampes presenta dos inconvenients importants. En primer lloc, la reïna epoxi conté una gran quantitat de compostos semivolàtils en la seva composició que són difícils d'eliminar durant l'etapa de condicionament i que segueixen apareixent en els blancs, fins i tot després de 24 h de condicionament a 300 °C, de manera que poden interferir amb compostos que presentin temps de retenció similars. La segona problemàtica associada a l'ús de reïna epoxi és la dificultat per controlar la quantitat que se'n diposita a l'extrem de l'agulla. Això dona lloc a una variabilitat elevada en els fluxos que es poden obtenir amb les agulles, que aniria des d'un bloqueig total de l'agulla a causa d'una quantitat excessiva de reïna fins a fluxos de 40 ml·min⁻¹.

L'ús d'espiral metàl·lica en els dos extrems del llit d'adsorbents elimina el problema de la contaminació i simplifica el procés de condicionament: 2 h a 300 °C és suficient per condicionar les trampes i obtenir blancs nets. A més, la substitució de les agulles de punta de tipus 2 per les de tipus 5 elimina problemes associats a l'obturació de les agulles provocades per petites peces de sèptum que es poden despendre durant les injeccions al GC i que tenen lloc més sovint en el cas de les agulles amb forat bisellat a l'extrem.

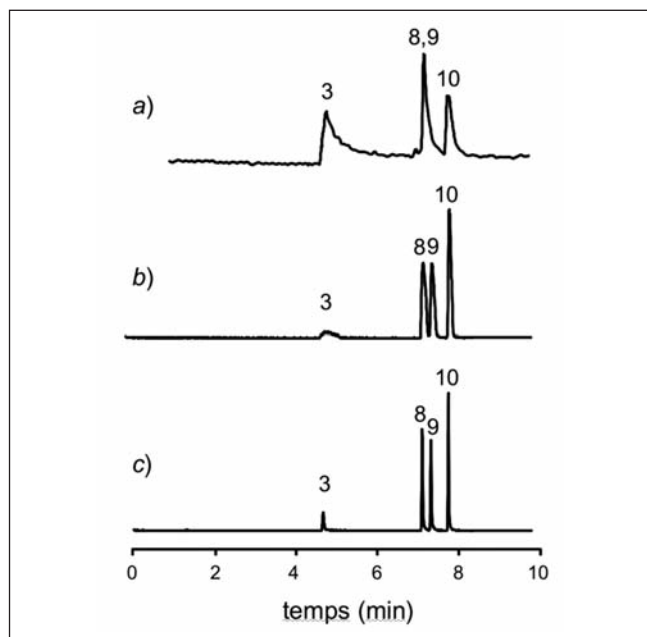


FIGURA 2. Forma dels pics i resolució obtinguda en la determinació de COV utilitzant agulles i cambres de vaporització (*liners*) de diferents dimensions: a) agulla 20G i *liner* de 3 mm *i. d.*, b) agulla 22G i *liner* de 3 mm *i. d.*, c) agulla 22G i *liner* d'1 mm *i. d.* La numeració dels pics correspon als números dels compostos a la taula 2. Condicions experimentals: sorbent, Carboxen X; temperatura injector, 300 °C.

Amb l'ús d'agulles de forat lateral (tipus 5), la variabilitat de fluxos ve donada només pel farciment dels adsorbents a l'interior de les agulles. Tot i que aquest procés és manual i es podria millorar significativament una vegada automatitzat, els fluxos que s'obtenen oscil·len entre els 35 i els 55 ml·min⁻¹, sense que tingui lloc en cap cas l'obturació total de les trampes. Tenint en compte aquestes consideracions, es recomana treballar amb agulles de punta de tipus 5 i evitar l'ús de reïnes epoxi.²¹

Dimensions de les trampes d'agulla i de la cambra de vaporització (*liner*)

S'han avaluat agulles de calibre 20 i 22. Les agulles de calibre 20 tenen l'avantatge que, en presentar un diàmetre intern més gran, l'empaquetament i la preparació de les trampes són més senzills. No obstant això, com més gran és el diàmetre intern, més lenta és la transferència de calor a l'interior de l'agulla cap als adsorbents, cosa que dona lloc a una desorció més lenta dels compostos i a l'obtenció de bandes amples als cromatogrames (figura 2a). Aquest problema no és tan acusat amb les agulles de calibre 22 i les bandes d'injecció

que s'obtenen són prou estretes per obtenir separacions eficients en els cromatogrames (figura 2b).

Un dels grans avantatges de les trampes d'agulla és que el procés de desorció tèrmica és equivalent al que té lloc amb la microextracció en fase sòlida (SPME) i es produeix directament a l'interior de l'injector del GC sense la necessitat de cap instrumentació suplementària. Cal obtenir fluxos linears elevats a l'interior de la cambra de vaporització al voltant de l'agulla per desplaçar ràpidament els compostos desorbitats de l'injector cap a la columna cromatogràfica com una banda d'injecció estreta. Per aconseguir aquest efecte, cal reduir el diàmetre de la cambra de vaporització utilitzada. La utilització de cambres amb 1 mm *i. d.* dona lloc a una millora significativa de les amplades de pic i de la resolució cromatogràfica (figura 2c).²¹

L'expansió del flux de desorció que s'obté en incrementar la temperatura al cos de l'agulla fins a la temperatura de l'injector s'ha demostrat que és suficient per donar lloc a un flux a l'interior de l'agulla que transporta tots els anàlits cap a la columna cromatogràfica.^{16,21} En el cas de les agulles de calibre 20, aquest flux és encara insuficient i és necessari l'ús d'un gas auxiliar per ajudar a transportar ràpidament els compostos desorbitats cap a la columna. Tenint en compte els resultats obtinguts, es recomana treballar amb agulles de calibre 22 i cambres de vaporització d'1 mm *i. d.*

Comportament de les trampes d'agulla

Temperatura de l'injector

S'han avaluat diferents temperatures de treball de l'injector, tot cobrint el rang dels 200 °C als 300 °C (figura 3). A les temperatures més baixes avaluades (fins als 225 °C), s'observa la formació de cues per a tots els compostos a causa d'una desorció lenta que provoca que aquests entrin com a bandes d'injecció excessivament amples a la columna. A partir de temperatures de 250 °C, en el cas del Tenax, i 280 °C, en el cas del Carboxen X i el Carboxen 1000, no s'observa la formació de cues i s'obté una bona separació dels compostos. Tenint en compte aquests resultats, es recomana treballar a una temperatura de desorció màxima de 300 °C. Temperatures més elevades no són adequades perquè els adsorbents polimèrics tenen un límit d'estabilitat tèrmica al voltant d'aquesta temperatura i pel fet que estudis previs han demostrat que la des-

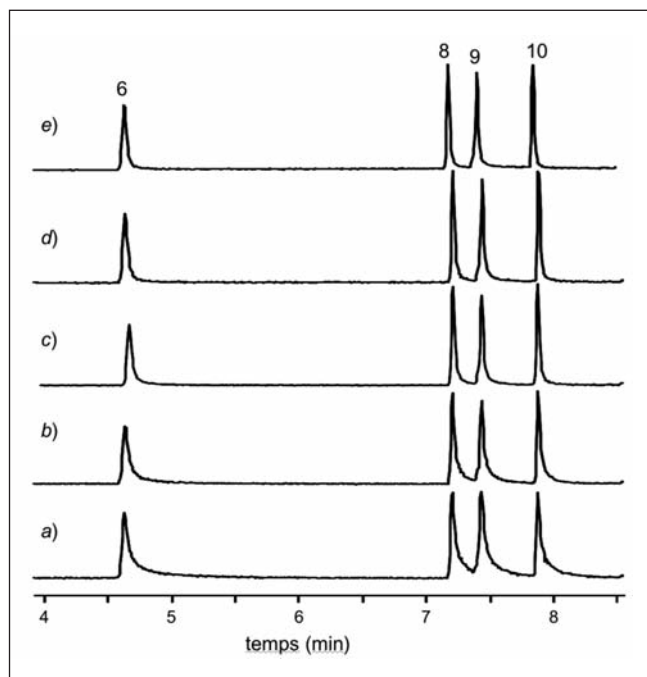


FIGURA 3. Cromatograma mostrant la forma dels pics i la resolució obtinguda a la separació d'una barreja de COV a diferents temperatures de desorció. Les temperatures de l'injector (desorció) van ser 200 °C a), 225 °C b), 250 °C c), 280 °C d) i 300 °C e). La numeració dels pics correspon als números dels compostos a la taula 2. Sorbent: Tenax TA.

composició dels compostos tèrmicament més làbils (principalment, els terpens) no és significativa fins a uns 300 °C, però s'incrementa exponencialment a partir d'aquesta temperatura.^{22,23}

Temps sense divisió de flux (*splitless*)

Igual que en el cas de la SPME, amb les trampes d'agulla cal utilitzar una injecció en mode sense divisió de flux (*splitless*) per assegurar la desorció completa i reproducible dels compostos retinguts a la trampa. S'ha avaluat el temps de *splitless* necessari per evitar una pèrdua considerable dels compostos estudiats. Per als compostos més volàtils estudiats (benzè, 2,5-dimetilfurà i toluè), el temps de *splitless* necessari per obtenir desorcions quantitatives va ser de 15 s. Altres compostos amb volatilitats intermèdies, com l'etilbenzè i els xilens, van requerir temps d'entre 30 i 45 s, mentre que els compostos menys volàtils (2-etiltoluè, benzaldehid i acetofenona) van necessitar un mínim de 60 s. Per tant, es recomana un temps de *splitless* d'1 min per assegurar la completa desorció dels compostos menys volàtils i assegurar que no hi hagi pèrdues.

Flux de presa de mostra

La presa de mostra amb trampes d'agulla es pot realitzar tant de forma manual, acoblant l'agulla a una xeringa, com de forma automàtica, amb una bomba de xeringa o de buit. La presa de mostra automàtica dona una millor precisió que la manual, per la qual cosa és recomanable utilitzar un sistema automàtic quan es treballa amb trampes d'agulla.

Es van avaluar fluxos de presa de mostra d'entre 5 i 53 ml·min⁻¹. Es va observar que, a fluxos >15 ml·min⁻¹, les variabilitats que s'obtenen són excessives (RSD > 20 %). Aquest fet s'associa a una adsorció incompleta dels anàlits a la trampa. Un dels principals inconvenients de les trampes d'agulla és que el seu diàmetre és petit; això comporta que la velocitat de flux lineal a l'interior de la trampa sigui elevada i que el temps de contacte dels anàlits amb els adsorbents sigui baix. Per a un flux de 20 ml·min⁻¹, el corresponent flux lineal a l'interior d'una agulla de calibre 22 és d'uns 250 cm·s⁻¹, que correspon a un temps de residència dels anàlits en una trampa de 10 mm de tan sols 0,004 s. En aquestes condicions, els anàlits no tenen prou temps per quedar completament retinguts i una part d'aquests no es reté a la trampa. Els resultats obtinguts indiquen que calen fluxos de treball <15 ml·min⁻¹ per obtenir coeficients de variació inferiors al 15 %.

Contaminació creuada

Un paràmetre important a tenir en compte quan es treballa amb sorbents és la possibilitat de contaminació creuada a causa de desorcions incompletes en anàlisis prèvies. S'avalua aquest efecte fent passar una quantitat de gas amb estàndards dels anàlits estudiats a través de les trampes d'agulla i analitzant aquesta mostra. Una vegada desorbts els compostos, es guarda la trampa a 4 °C durant 72 h i es torna a analitzar passat aquest temps. Els cromatogrames que s'obtenen són completament nets, i indiquen que en les condicions de treball utilitzades la desorció dels compostos és quantitativa i no dona lloc a un efecte memòria.

Estabilitat d'emmagatzematge

Una de les aplicacions potencials de les trampes d'agulla és com a eina per mostrejar *on-site*. Per poder dur a terme aquesta pràctica, cal determinar prèviament l'estabilitat dels anàlits a les trampes. Es van passar mostres de patrons

de concentració coneguda i es van conservar a 4 °C per períodes de 24 i 48 h. Els resultats obtinguts es van comparar amb els valors que s'obtenen analitzant el mateix patró immediatament després de ser mostrejat. Les recuperacions obtingudes per a tots els compostos i temps d'emmagatzemament van ser d'entre el 91 % i el 110 %, i confirmen que les trampes d'agulla es poden conservar per períodes de fins a 48 h entre la presa de mostra i l'anàlisi.

Validació per a mostres gasoses

El mètode és lineal per a tots els compostos avaluats en el rang dels 0,01 als 10 ng. Els límits de detecció es troben en el rang dels 0,004 als 0,010 ng. Si considerem un volum de mostra d'1 l, els LOD corresponen a concentracions d'entre 4 i 10 ng·m⁻³.

La repetibilitat per a diferents trampes i adsorbents ha donat en tots els casos valors inferiors al 10 %.

Anàlisi de mostres líquides

Per a l'anàlisi de mostres líquides, la millor opció és l'acoblament de les trampes d'agulla amb la tècnica de l'espai de cap (HS, *headspace*), de manera que els compostos volàtils passen a la fase gas a l'interior d'un vial segellat i, posteriorment, són recollits de la fase vapor amb les trampes d'agulla. En aquest treball, es comparen quatre metodologies diferents:

a) HS estàtic recollint un volum de la fase gas amb la trampa d'agulla (HS-NTD). Després de 50 min d'equilibració a 50 °C, es mostregen 4 ml de l'espai de cap a 2 ml·min⁻¹.²⁴

b) HS estàtic amb difusió passiva de la fase gas per la trampa d'agulla (pHS-NTD). Es deixa la trampa d'agulla connectada al vial durant tot el temps d'equilibració, de manera que té lloc una difusió passiva dels compostos volatilitzats per la trampa a causa de la sobrepressió que es va generant dins el vial per l'increment de la temperatura.²⁴

c) HS actiu (purga i trampa, PT) amb la trampa d'agulla (PT-NTD). Es deixa la trampa d'agulla dins el vial i es fa passar una purga de nitrogen a 6 ml·min⁻¹ per afavorir el transport dels compostos de la fase líquida a la fase gas.²⁴

d) HS dinàmic utilitzant diversos cicles de presa de mostra (cHS-NTD). Es col·loca la trampa d'agulla al vial i es mostreja

un volum fix aplicant diversos cicles de presa de mostra. A cada cicle, es fa passar per la trampa 1 ml de la fase gas i es retorna posteriorment el volum de gas extret cap al vial per mantenir les condicions de pressió.¹⁹

HS-NTD

La presa de mostra amb HS-NTD va ser avaluada a dues temperatures diferents (35 °C i 50 °C). A temperatures baixes, la precisió que s'obté és millor, però a temperatures altes, hi ha una millora de la sensibilitat per als compostos estudiats. S'ha de tenir en compte que l'increment de la temperatura pot donar lloc a una retenció no quantitativa per a compostos molt volàtils quan s'utilitzen aquests tipus de sorbents. Per tant, és recomanable realitzar la presa de mostra a la temperatura més baixa possible per tal d'evitar pèrdues, tot i que això comporta un increment en el temps necessari per arribar a l'equilibri entre les dues fases al vial i disminueix el percentatge de compostos que poden difondre cap a la fase gas.

pHS-NTD

La presa de mostra amb pHS-NTD va ser avaluada segons el temps d'equilibri i la temperatura. Aquesta metodologia es basa en la difusió passiva dels compostos volàtils per la trampa d'agulla, que és un procés lent. Els resultats obtinguts mostren que, passats 150 min d'equilibració, encara no s'assoleix l'equilibri. Aquests resultats suggereixen que, tot i la seva simplicitat instrumental, no és un mètode útil, ja que el temps és massa llarg per ser utilitzat en anàlisis rutinàries. A més, l'efecte de la temperatura és encara més acusat que en el cas anterior a causa dels llargs temps de contacte dels compostos amb l'adsorbent. Quan es mostreja a temperatures més elevades, hi ha una desorció lenta dels compostos més volàtils que dona lloc a diversos processos d'adsorció i desorció dins el llit d'adsorbents. En aquestes condicions, s'observen pics amb cua i espatlla per als compostos més volàtils. Aquest efecte és més acusat com més volàtil és el compost.

PT-NTD

Igual que en els casos anteriors, a temperatures elevades, s'obtenen valors de repetibilitat excessius (RSD > 17 %). El gran avantatge d'aquesta metodologia és que els temps de presa de mostra es redueixen significativament, si es compara amb els altres mètodes, a més que la sensibilitat és superior a

les altres opcions avaluades (LOD en el rang de les unitats de pptv). S'ha observat el mateix mecanisme d'adsorció/desorció descrit amb pHS-NTD. Per als compostos més volàtils, s'observa un trencament a temperatures al voltant dels 50 °C. Un inconvenient que presenta aquest sistema és la necessitat de desenvolupar una instrumentació més complexa per reduir la variabilitat causada pel flux de gas de purga.

cHS-NTD

Aquesta metodologia de presa de mostra conjuga la simplicitat instrumental d'HS-NTD amb el fet que es pot combinar amb diferents cicles per poder incrementar el percentatge de compostos extrets. S'ha comprovat que, tot i treballar a temperatures baixes (30 °C), es pot assolir la retenció quantitativa de tots els compostos volàtils presents a la mostra incrementant el número de cicles. S'ha desenvolupat un model matemàtic que permet determinar el percentatge d'anàlit extret en cada cicle i el número de cicles que calen per assolir un percentatge d'extracció determinat (sempre que l'adsorció sigui quantitativa en cada cicle).²⁵ Amb aquesta metodologia, s'obtenen LOD en el rang de les pptv de forma relativament simple.

Tenint en compte totes les consideracions descrites anteriorment, HS-NTD i cHS-NTD són les tècniques més simples i robustes per a l'anàlisi de volàtils en mostres líquides.

Aplicacions de les trampes d'agulla

La metodologia desenvolupada s'ha utilitzat per a l'anàlisi de diversos tipus de mostres: alè, aire ambiental i mostres líquides.

En el cas de les mostres d'alè, s'ha comprovat que les trampes d'agulla són útils per analitzar aquesta matriu i que permeten detectar compostos que es troben a un nivell per sota de ppbv utilitzant poc volum de mostra. S'ha pogut detectar la presència de 2,5-dimetilfuran en fumadors, un compost que s'ha mostrat com un biomarcador molt selectiu i sensible de l'hàbit fumador d'una persona²⁶ (figura 4). Es pot considerar que la nova metodologia de trampes d'agulla millora respecte d'altres ja existents a causa de la seva simplicitat instrumental i portabilitat al lloc de presa de mostra.

El segon tipus de mostres analitzades són mostres ambientals en locals de fumadors i de no-fumadors per tal de com-

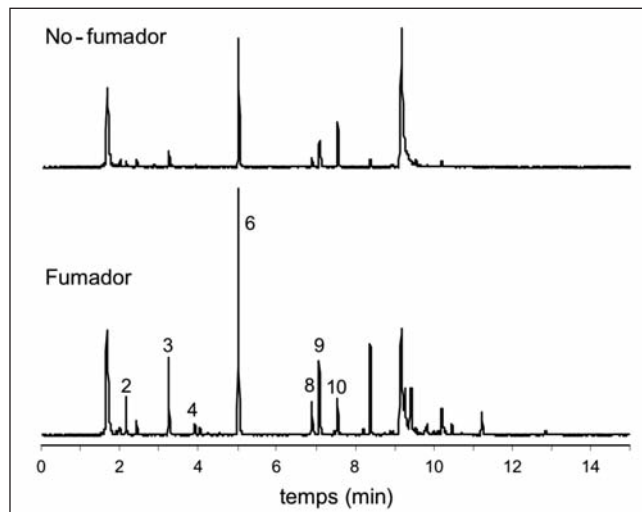


FIGURA 4. Cromatogrames de mostres d'alè d'un fumador i d'un no-fumador. La numeració dels pics correspon als números dels compostos a la taula 2.

provar si s'obtenen resultats equivalents als obtinguts en estudis previs²⁷ i es pot proposar aquesta nova metodologia com a alternativa simple. Igual que en el cas de les mostres d'alè, es pot detectar el 2,5-dimetilfuran en locals de fumadors i es comprova la seva absència en locals de no-fumadors (figura 5).

El darrer grup de mostres analitzades són les d'aigües procedents de plantes depuradores (figura 6). La metodologia de les trampes d'agulla, tot i el seu fonament exhaustiu,¹² permet

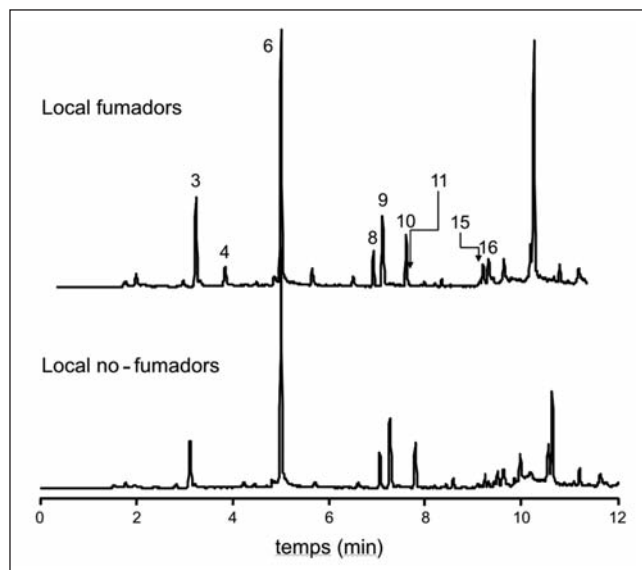


FIGURA 5. Cromatogrames obtinguts a l'anàlisi de l'aire interior d'un local on es permetia fumar i d'un altre de no-fumadors. La numeració dels pics correspon als números dels compostos a la taula 2.

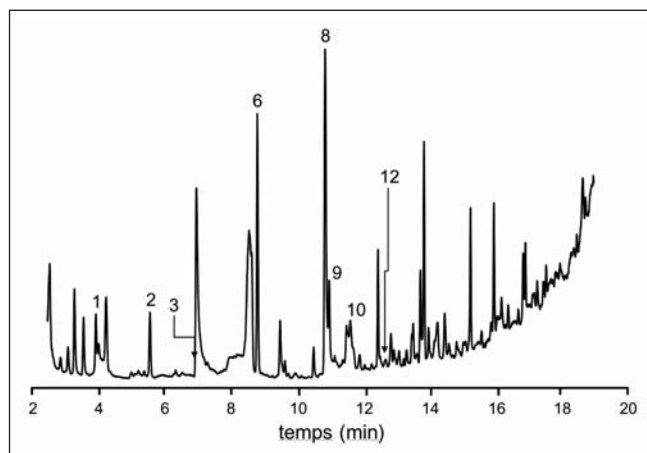


FIGURA 6. Cromatograma d'una mostra d'aigua de depuradora analitzada per la tècnica HS-NTD. La numeració dels pics correspon als números dels compostos a la taula 2.

assolir límits de detecció equivalents als que s'obtenen amb la SPME (metodologia no exhaustiva i que, en principi, s'espera que sigui més adient quan es disposa de pocs volums de mostra). En la comparació amb la SPME,²⁵ s'ha pogut comprovar que les trampes d'agulla ofereixen la mateixa sensibilitat que la SPME, però són més robustes i més adequades quan la presa de mostra s'ha de fer *on-site*.

Conclusions

Els estudis portats a terme amb trampes d'agulla han mostrat que aquesta nova metodologia no només és una alternativa a les metodologies convencionals, com és ara la SPME, sinó que presenten una millor robustesa, un aspecte molt important a tenir en compte per a anàlisis rutinàries, i, a més, que són adequades per a la presa de mostra *on-site*, una de les principals limitacions de la tècnica SPME. El principal inconvenient de les trampes d'agulla rau en les seves restriccions neumàtiques, que limiten els fluxos màxims de presa de mostra que es poden assolir, un aspecte molt important quan es volen analitzar mostres gasoses d'ambients poc contaminats, on es requereix el fet de mostrejar un volum considerable de mostra per assolir els nivells mínims detectables. No obstant això, en aquells casos en els quals no es requereixi un volum gran de mostra, com en l'anàlisi de mostres líquides per espai de cap, les trampes d'agulla són perfectament adients. La simplicitat de presa de mostra permet una anàlisi ràpida i sensible de COV en mostres aquoses, biològiques i ambientals.

Agraïments

Aquest estudi ha estat finançat a través de l'AGAUR, Generalitat de Catalunya (ref. 2009-SGR-1495). Mònica Alonso agraeix al Ministeri d'Educació la seva beca FPU (ref. AP2008-01628). Anna Godayol agraeix a la Generalitat de Catalunya la seva beca FI (ref. 2011FI_B 00020).

Referències i altres fonts

1. Pleil, J. D. *Clin. Chem.* **1997**, *43*, 723.
2. Dewulf, J.; Langenhove, H. van. *J. Chromatogr. A* **1999**, *843*, 163.
3. Edwards, R. D.; Jurvelin, J.; Koistinen, K.; Saarela, K. M.; Jantunen, M. *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 4829.
4. Thrall, K. D.; Weitz, K. K.; Woodstock, A. D. *Toxicol. Sci.* **2002**, *68*, 280.
5. Jones, A. P. *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 4533.
6. Berglund, B.; Brunekreef, B.; Knöppel, H.; Lindvall, T.; Maroni, M.; Molhave, L.; Skov, P. *Indoor Air* **1992**, *2*, 2.
7. *Indoor air quality in the home: Final report on DETR contract EPG 1/5/12* [en línia]. Institute for Environment and Health: s. ll., **2001**. <<http://www.cranfield.ac.uk/health/researchareas/environmenthealth/ieh/ieh%20publications/w7.pdf>> [Consulta: 22/10/2012].
8. Maroni, M.; Seifert, B.; Lindvall, T. (ed.). *Indoor air quality: A comprehensive reference book*. Elsevier: Amsterdam, **1995**.
9. Ott, W. R.; Steinemann, A. C.; Wallace, L. A. (ed.). *Exposure analysis*. CRC Press: Boca Raton, **2007**.
10. Brown, T.; Holmes, P.; Harrison, P. T. C. *Indoor Built Environ.* **2010**, *19*, 311.
11. Bruce, N.; Pérez-Padilla, R.; Albalak, T. *The health effects of indoor air pollution exposure in developing countries*. World Health Organization: Ginebra, **2002**. [Informe WHO/SDE/OEH/02.05]
12. Lord, H. L.; Zhan, W.; Pawliszyn, J. *Anal. Chim. Acta* **2010**, *677*, 3.
13. Gong, Y.; Eom, I. Y.; Lou, D. W.; Hein, D.; Pawliszyn, J. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 7275.
14. Eom, I. Y.; Tugulea, A. M.; Pawliszyn, J. *J. Chromatogr. A* **2008**, *1196-1197*, 3.
15. Wang, A.; Fang, F.; Pawliszyn, J. *J. Chromatogr. A* **2005**, *1072*, 127.
16. Eom, I. Y.; Pawliszyn, J. *J. Sep. Sci.* **2008**, *31*, 2283.

17. Mieth, M.; Kischkel, S.; Schubert, J. K.; Hein, D.; Miekisch, W. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 5851.
18. Mieth, M.; Schubert, J. K.; Gröger, T.; Sabel, B.; Kischkel, S.; Fuchs, P.; Hein, D.; Zimmermann, R.; Miekisch, W. *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 2541.
19. Eom, I. Y.; Niri, V. H.; Pawliszyn, J. *J. Chromatogr. A* **2008**, *1196-1197*, 10.
20. Niri, V. H.; Eom, I. Y.; Kermani, F. R.; Pawliszyn, J. *J. Sep. Sci.* **2009**, *32*, 1075.
21. Alonso, M.; Godayol, A.; Anticó, E.; Sánchez, J. M. *J. Sep. Sci.* **2011**, *34*, 2705.
22. Sánchez, J. M.; Sacks, R. D. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 978.
23. Sánchez, J. M.; Sacks, R. D. *J. Sep. Sci.* **2005**, *28*, 22.
24. Alonso, M.; Cerdan, L.; Godayol, A.; Anticó, E.; Sánchez, J. M. *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 8131.
25. Alonso, M.; Castellanos, M.; Besalú, E.; Sánchez, J. M. *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 4863.
26. Alonso, M.; Castellanos, M.; Sánchez, J. M. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *396*, 2987.
27. Alonso, M.; Godayol, A.; Anticó, E.; Sánchez, J. M. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 8289.

Mònica Alonso és llicenciada en química per la Universitat de Girona (UdG) des de l'any 2008. Va cursar el màster interuniversitari en tècniques cromatogràfiques aplicades (Universitat Jaume I, Universitat Rovira i Virgili, UdG) i, posteriorment, va iniciar estudis de doctorat a la UdG amb una beca FPU. Durant el segon any de doctorat, va fer una estada de recerca de tres mesos a la Universitat de Rostock (Alemanya), dins el grup de recerca de metodologies analítiques per a l'anàlisi d'alè dirigit pels professors Schubert i Miekisch, on va aprofundir en els aspectes clínics de l'anàlisi de l'alè i l'aplicació de les trapes d'agulla en aquest camp. Actualment, es troba en el darrer any de doctorat.

Anna Godayol és llicenciada en química per la Universitat de Girona (UdG) des de l'any 2009. Va cursar el màster interuniversitari en tècniques cromatogràfiques aplicades (Universitat Jaume I, Universitat Rovira i Virgili, UdG). Actualment, es troba cursant els estudis de doctorat a la UdG amb una beca FI. La seva línia de recerca és el desenvolupament de mètodes per a la determinació de compostos orgànics volàtils i fragàncies en aigües de depuradora i l'estudi de la seva contribució a la percepció de males olors.

Enriqueta Anticó és llicenciada en ciències i doctora en química per la Universitat Autònoma de Barcelona. Va realitzar una estada postdoctoral d'un any a la ETH Zürich (Suïssa), on va desenvolupar diferents sistemes de sensors òptics. La seva recerca es focalitza en els camps dels sensors, en l'estudi de sistemes de membrana per al transport selectiu d'espècies metàl·liques i en la caracterització de vins i suros. Darrerament, treballa en el desenvolupament de mètodes de determinació de compostos orgànics volàtils relacionats amb defectes sensorials i males olors. Actualment, és professora titular d'universitat a la Universitat de Girona.

Juan M. Sánchez és llicenciat en ciències per la Universitat Autònoma de Barcelona i doctor en química per la Universitat de Girona (UdG). Va realitzar dues estades postdoctorals: de sis mesos a la Universitat Masarykova de Brno (República Txeca) i de dos anys a la Universitat de Michigan (Ann Arbor, MI, EUA). En aquesta darrera, va iniciar els seus treballs sobre el desenvolupament de noves metodologies d'anàlisi de compostos volàtils basades en microtrapes d'adsorció i l'estudi de l'anàlisi d'alè com a eina per a la diagnòsi clínica i per a l'exposició a contaminants atmosfèrics. Actualment, és professor titular d'universitat a la UdG.