

Extracción en fase sólida (SPE)

Camila Soto

Departamento de Química Analítica de la Universidad de Valencia

Introducción

¿Qué es la SPE?

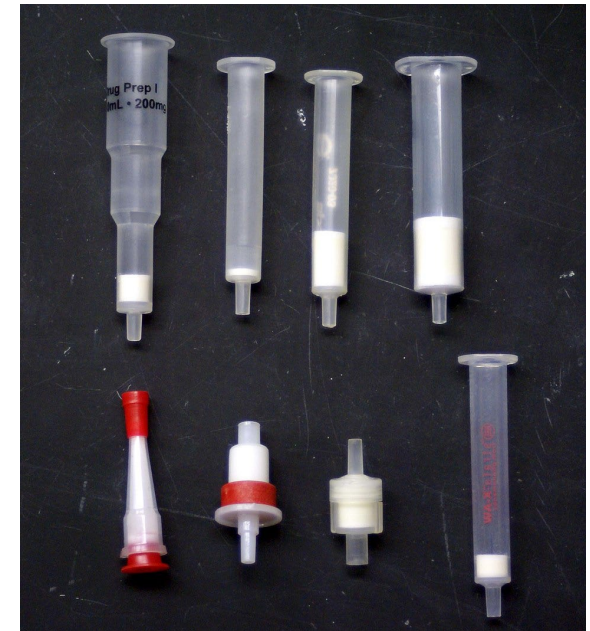
Técnica analítica de preparación de muestras que permite **aislar, purificar, y preconcentrar** los analitos presentes en una matriz.

El principio en el que se basa es la **adsorción selectiva** de los compuestos en una fase sólida y la posterior elución con un disolvente adecuado.

Surge en los años 70 como alternativa a la extracción líquido-líquido buscando reducir el consumo de disolventes orgánicos.

Termina consolidándose en los años 80 y 90 tras la comercialización de cartuchos con **fases extractivas C18**.

En la actualidad es un **estándar** en todo tipo de laboratorios de análisis químico.



Ejemplos de cartuchos de SPE

Etapas de la SPE

1. Acondicionamiento

- Se humedece la fase sólida (generalmente primero con acetonitrilo o metanol y luego agua) activándose los sitios de interacción.

2. Carga de la muestra

- La muestra pasa a través del cartucho reteniéndose los analitos de interés a través de interacciones hidrofóbicas, polares, o iónicas.
- La matriz (e. g. agua, proteínas, sales, etc.) atraviesa el cartucho y se descarta.

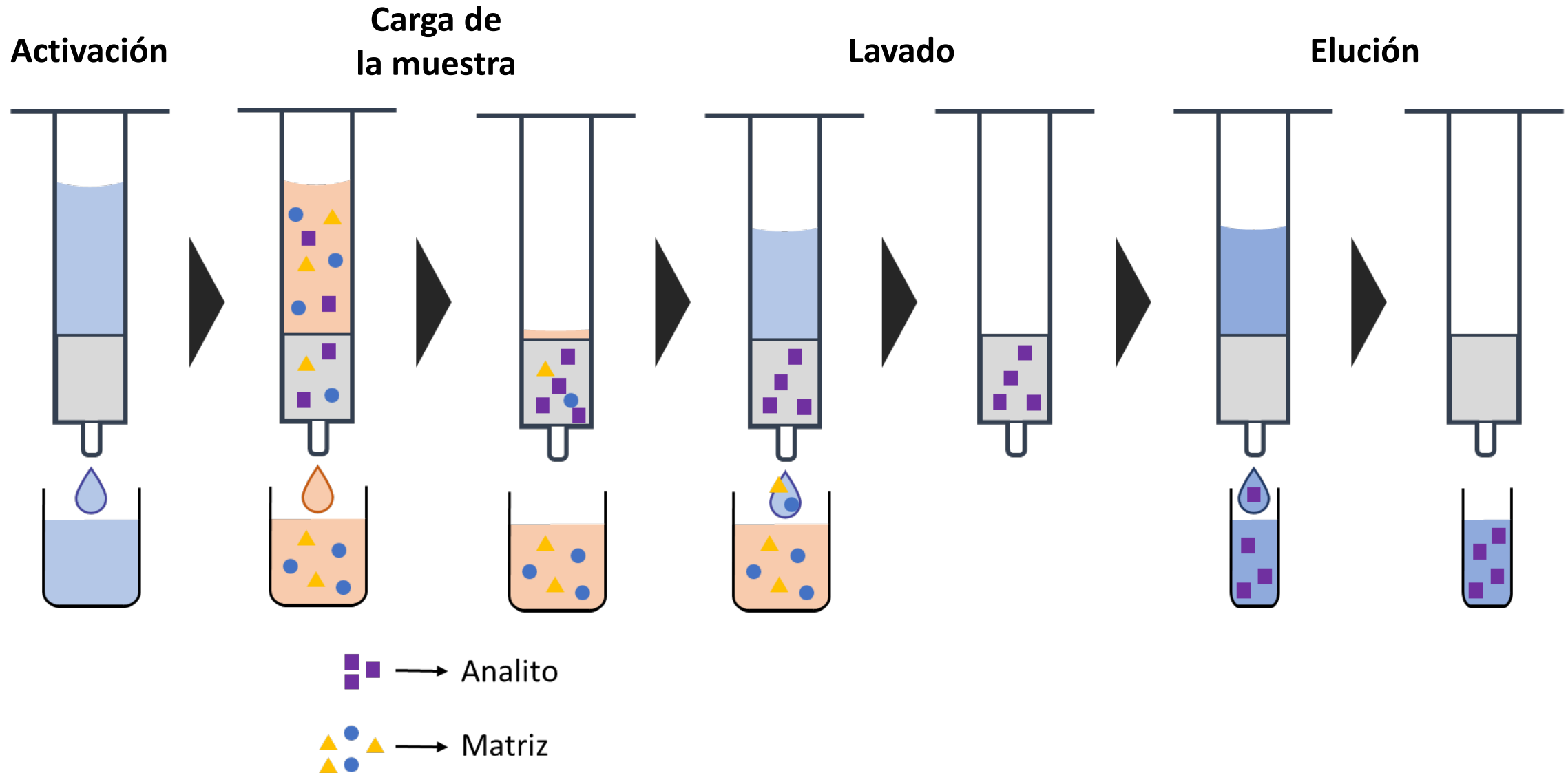
3. Lavado

- Se utiliza un disolvente débil (que no eluya nuestro analito) y que arrastre el resto de la matriz que quede en el cartucho.

4. Elución

- Se utiliza un disolvente fuerte capaz de eluir el analito rompiendo la interacción entre este y la fase sólida.

Etapas de la SPE



Consideraciones prácticas

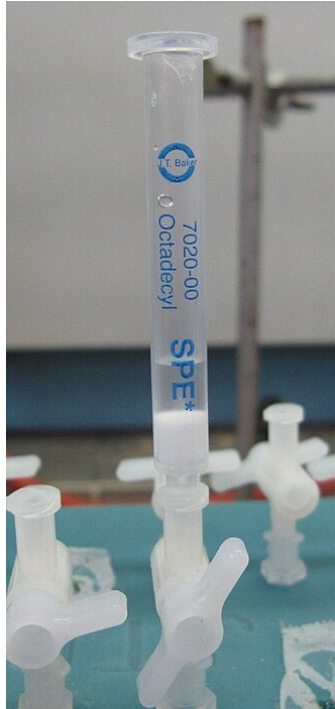
- Durante las etapas de acondicionamiento y carga NO debe secarse la fase sólida (en especial en cartuchos basados en sílice). Si la fase se queda sin disolvente los poros se llenan de aire formándose canales (*channeling*) que reducen la eficiencia de la extracción.
- Durante las etapas de lavado y elución A VECES si conviene un secado para eliminar solventes residuales que pueden diluir el eluyente.
- La velocidad del flujo debe ser controlada. Velocidades muy altas pueden no dar tiempo a que los analitos difundan hacia los sitios activos.
- Los solventes usados para acondicionar, lavar y eluir deben ser miscibles entre sí y compatibles con la técnica analítica posterior (LC, GC, etc.). Un cambio brusco en la polaridad puede desorganizar la interacción del analito con el sorbente o incluso precipitar componentes de la matriz.

Consideraciones prácticas

- El volumen de acondicionamiento, tiempo de contacto y composición de solventes deben controlarse para una buena reproducibilidad. Las isotermas de adsorción son sensibles a concentración y condiciones de equilibrio y cambios pequeños afectan la recuperación.
- Ajustar el pH de la muestra si el analito es iónico o puede protonarse/desprotonarse. La adsorción depende de la forma química del analito y de las cargas del sorbente.
- No sobrecargar el cartucho ya que se pueden saturar los sitios activos reduciendo la eficiencia de retención (e. g. un cartucho C18 con 100 mg de fase retiene como entre 0.5 y 5 mg de analito).
- Tener en cuenta la compatibilidad de la muestra con el sorbente. Evitar matrices muy viscosas o con partículas grandes sin filtrado previo (puede generar un flujo desigual que disminuya la recuperación).

Consideraciones prácticas

- Evitar cambios bruscos de temperatura ya que se puede alterar el equilibrio termodinámico afectando a su vez a la recuperación.
- Si se reutiliza un cartucho, asegurarse de eliminar con el disolvente adecuado los restos de analitos previos que puedan alterar la adsorción de la muestra siguiente.



Montaje de SPE utilizando una bomba de vacío.

Recuperación y factor de preconcentración

- **Recuperación (R)**

Indica qué porcentaje del analito presente en la muestra se logra extraer mediante SPE.

$$R(\%) = \frac{C_f V_f}{C_o V_m}$$

C_f : concentración del analito eluido

V_f : volumen utilizado para eluir el analito

C_o : concentración inicial en la muestra

V_m : Volumen de la muestra

- **Factor de preconcentración (F) y factor de enriquecimiento (FE).**

El factor de preconcentración indica cuanto se ha preconcentrado el analito de interés. El factor de enriquecimiento además tiene en cuenta las pérdidas de analito en el proceso.

$$F = \frac{V_o}{V_f} \quad FE = F \cdot R(\%)$$

Ejercicio

Se realiza una SPE para concentrar clorofenol presente en una muestra de agua potable. Para ello se hace pasar 5 mL de la muestra a través de un cartucho C18 tras acondicionarlo adecuadamente. El cartucho se lava con 2 mL de una mezcla 80:20 H₂O:metanol y finalmente se eluye con 0.5 mL de metanol.

Por otro lado, se prepara un patrón de 20 mg/L de clorofenol en una muestra en la cual su concentración esta por debajo del límite de detección. La concentración tras la SPE se obtiene interpolando en la correspondiente recta de calibrado obteniéndose una concentración de 180 mg/L.

Calcular la recuperación, el factor de preconcentración, y el factor de enriquecimiento.

Ejercicio

$$R(\%) = \frac{C_f V_f}{C_o V_m} = \frac{180 \frac{mg}{L} \cdot 0.5 mL \cdot \frac{1 L}{1000 mL}}{20 \frac{mg}{L} \cdot 5 mL \cdot \frac{1 L}{1000 mL}} \cdot 100 = 90\%$$

$$FP = \frac{V_m}{V_f} = \frac{5 mL}{0.5 mL} = 10$$

$$FE = FP \cdot R(\%) = 10 * \frac{90}{100} = 9$$