

# Muestreo en espacio de cabeza dinámico con trampas adsorbentes desechables

Carlos Gil, Oliver Lerch, Jackie A. Whitecavage, John R. Stuff

## Resumen

La inyección de muestras del espacio de cabeza estático (es decir, en equilibrio) suele usarse para la determinación de compuestos volátiles en muestras sólidas y líquidas por GC. La técnica se basa en partir el analito entre la muestra y el espacio de cabeza, mediante un volumen fijo de inyección; esto impide que los límites de detección sean siempre satisfactorios, sobre todo cuando los pesos moleculares o el punto de ebullición son altos.

En este estudio se describe un nuevo analizador automatizado para el análisis por espacio de cabeza dinámico, que utiliza un diseño con dos jeringas para transportar los vapores del espacio de cabeza de recipientes de 10 mL a 1,0 L hacia una trampa adsorbente y desechable. Las trampas adsorbentes limpias se almacenan en un robot muestreador tipo x-y-z, desde donde se los transporta al recipiente de la muestra y luego al desorbedor térmico integrado. Este diseño facilita la optimización automática de las condiciones de concentración y la selección del adsorbente.

El rendimiento del nuevo sistema ha sido evaluado con el empleo de muestras estándar y comparando esta técnica con técnicas de espacio de cabeza estático y SPME optimizado. Por lo general, se lograron límites de detección más bajos con el espacio de cabeza dinámico, manteniendo la reproducibilidad comparable a las otras técnicas.

Se analizaron varios tipos de muestras con una serie de trampas adsorbentes para comprobar la eficacia del nuevo diseño y para seleccionar las condiciones óptimas de adsorción. Se ha construido un automuestreador DHS, un prototipo, para dar cabida a muestras grandes.

**Palabras clave:** espacio de cabeza, cromatografía de gases, desorción térmica

## Introducción

Los principios de la cromatografía de gases por espacio de cabeza estático (HS: *Headspace*) son bien establecidos [1]. Esta técnica se utiliza en una amplia variedad de industrias para detectar compuestos volátiles y semivolátiles, tanto para muestras sólidas como líquidas. Es simple fiable y fácilmente automatizado. Sin embargo, no dispone de un nivel de detección bajo como otras técnicas de extracción, como la microextracción de fase sólida (SPME: *Solid Phase Micro Extraction*), la extracción en el tubo (ITEX: *In-Tube Extraction*) o la extracción dinámica en espacio de cabeza (DHS: *Dynamic Headspace*). Esta nota demuestra la versatilidad del nuevo diseño del automuestreador GERSTEL MPS2 para DHS. Se comparan los resultados obtenidos con esta técnica con los obtenidos mediante las otras: HS, SPME, e ITEX. También se muestran los resultados del prototipo DHS para muestras grandes.

## Parte experimental

**Instrumentación:** Todos los análisis fueron realizados mediante un GC Agilent 6890 con un MS 5975. La extracción e introducción de las muestras fueron totalmente automáticas con el automuestreador Gerstel MPS2, que fue configurado para la

inyección según las técnicas HS, DHS, ITEX o SPME, respectivamente. Se utilizó el módulo DHS y el Gerstel Twister (TDU) para la desorción térmica de la trampa rellena con un adsorbente. Para las muestras grandes se utilizó el prototipo DHS de forma off-line.

**Preparación de muestras:** Las muestras se ubicaron en viales enroscados de 20 mL para la extracción según SPME, SHS, ITEX y DHS. En el caso del café en polvo y del gel de baño, se pesaron 100 mg de muestra; 300 mg en el caso del queso. El queso fue almacenado en una congeladora y triturado antes de ser pesado. El prototipo DHS para muestras grandes se empleó para analizar 50 mL de licor de hierbas, una lámina de tela adhesiva y un clavo de olor entero, que fueron introducidos en un frasco de 500 mL. El clavo de olor fue temperado a 60°C con un manto calefactor de 2 x 1 pulgadas adherido a la superficie exterior del frasco.

**Introducción de las muestras:** Todos los métodos de extracción, con excepción de la extracción de muestras grandes por DHS, fueron realizados con el automuestreador MPS 2.

**En el modo DHS** automatizado, las muestras fueron temperadas y extraídas en el módulo Gerstel DHS. Los analitos fueron concentrados sobre tu-

## Preparación de muestras a golpe de ratón



### Soluciones integradas GERSTEL:

- Análisis SBS Twister
- Headspace **NOVEDAD** dinámico DHS
- SPE automatizada **NOVEDAD**
- Headspace, SPME y líquido
- Liner EXchange ALEX automático
- GC rápida y multidimensional

**Alta productividad – mediante un clic de ratón**

**Pregúntenos cómo la tecnología GERSTEL puede darle beneficio.**



Agilent Technologies  
Premier Solution Partner

**GERSTEL**

**40 YEARS**  
ANALYTICAL SOLUTIONS  
**GERSTEL**

GERSTEL GmbH & Co. KG – ALEMANIA  
D-45473 Mülheim an der Ruhr  
+49 (208) 7 65 03-0  
E-mail: gerstel@gerstel.com

GERSTEL, Inc. – EUA | GERSTEL AG – SUIÇA | GERSTEL K.K. – JAPÃO



**Tabla 1:** %RSD para analitos seleccionados, comparando las cuatro técnicas de extracción.

Producto en análisis	DHS [% RSD]	SPME [% RSD]	ITEX [% RSD]	HS [% RSD]
<b>Café en polvo</b>				
Acetato metílico	11	10	8	ND
2,3-Pentanodiano	5	9	5	21
4-Metiltiazole	3	4	7	10
Furfural	2	2	2	7
Pirrol	2	3	5	6
Pirazinamida	4	2	2	6
2-Metoxifenol	5	2	2	11
<b>Gel de baño</b>				
2-metil-2-propanol	7	6	8	9
$\alpha$ -Pinenol	6	3	3	3
Eucaliptol	3	4	2	6
Linalool	2	1	1	1
Cariofileno	5	6	3	6
Lillial	3	9	3	ND
Piperonal	2	4	2	4
<b>Queso</b>				
Etanol	7	9	12	8
2-Butanol	6	18	16	ND
Disulfuro dimetílico	17	14	14	14
Acetoina	7	14	17	15
Etanol-2-butóxido	6	11	10	ND
Acido 2-metilpropanoico	6	11	5	ND
Fenol	3	6	4	25

**Tabla 2:** %RSD de cuatro compuestos identificados en el extracto de un licor de hierbas.

	$\beta$ -Miraceno	$\gamma$ -Terpineno	Anetol	trans-Cariofileno
Media de áreas	40228996	32292965	215179377	62424594
% RSD	4.3	6.2	4.6	6.5

bos TDU empacados con Tenax TA. Después de la extracción, los tubos TDU fueron transportados al Gerstel Twister Unidad de Desorción, y subsiguientemente desorbidos en el mismo. Los analitos fueron focalizados criogénicamente en el bloque de inyección vaporizador Gerstel CIS 4 de temperatura programable. El bloque se calienta luego para liberar los analitos a la columna.

**En el modo SPME,** las muestras fueron incubadas y extraídas en el agitador MPS 2. Se expuso al espacio de cabeza de la muestra una fibra 50/30  $\mu$ m DVB/Car/PDMS SPME, que fue desorbida ulteriormente en el inyector Agilent Split/Splitless.

**En el modo HS,** las muestras fueron incubadas en el agitador MPS 2. Se tomó una alícuota de 1,0 mL del espacio de cabeza utilizando una jeringa hermética, inyectada luego en el inyector Split/Splitless.

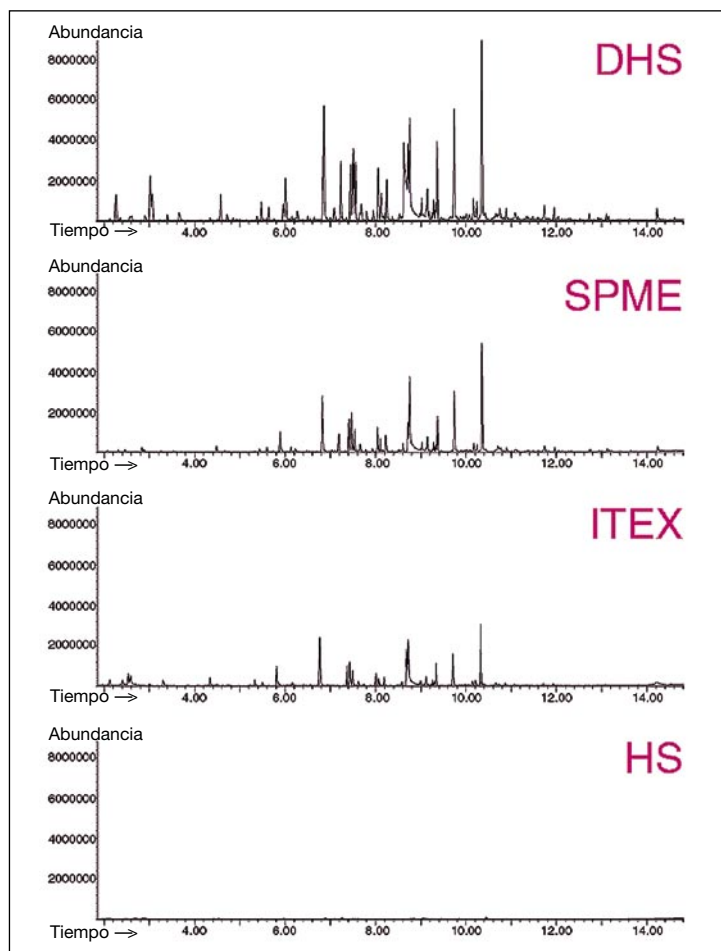
**En el modo ITEX,** las muestras fueron calentadas y extraídas en el agitador MPS 2. El módulo ITEX consiste de una jeringa especial para el método espacio de cabeza y parcialmente rellena con Tenax TA. Los vapores del espacio de cabeza de la muestra se aspiran pasando por el adsorbente, utilizando una jeringa hermética y temperada, montada sobre la torre del automuestreador. Después de la adsorción al lecho, se inyecta la jeringa al inyector Split/Splitless, se calienta el lecho adsorbente y se transfieren los analitos a la columna GC bajando el émbolo de la jeringa.

**Muestras grandes:** una vez terminada la extracción de las muestras grandes con el prototipo DHS, los tubos TDU rellenos con Tenax TA fueron transferidos manualmente a la bandeja VZ-98t del automuestreador MPS 2 y luego desorbidos térmicamente.

## Resultados y Discusión

Las muestras de queso, café en polvo y gel de baño fueron analizadas en seis réplicas para cada técnica de extracción. En la figura se muestra ejemplarmente un cromatograma de iones totales (TIC's) para cada técnica de extracción del café en polvo.

En la tabla 1 se detallan las desviaciones estándar relativas, RSD, para algunos analitos seleccionados de los tres tipos de muestras y para las cuatro técnicas de extracción. Se identificaron en la muestra de café unos 50 analitos y en el gel de baño más de 30. Los valores de las RSD, en su mayoría, fueron inferiores al 5% para los extractos por DHS, lo cual es comparable con aquellos de SPME, HS, e ITEX. Más de 20 analitos fueron identificados en la muestra de queso con valores de RSD por debajo del 10%. Este valor es mejor que los resultados obtenidos por las otras tres técnicas. La tabla 2 enseña las RSD, de tres réplicas, para 4 compuestos identificados en el extracto de un licor de hierbas.

**Figura:** Comparación de los cromatogramas de iones totales del café en polvo para cada técnica de extracción.

## Conclusión

El nuevo módulo Gerstel Dynamic Headspace Module es una herramienta simple y fiable para que el analista concentre bajos niveles de analitos en matrices sólidas y líquidas. Está totalmente automatizado para viales de 10 y 20 mL. Se ha minimizado el efecto de arrastre, hasta eliminarlo completamente, pues se cambian las trampas para cada muestra. Está disponible una amplia variedad de materiales adsorbentes, incluso en base a carbón, Tenax TA y espuma PDMS. El módulo DHS puede proveer una sensibilidad mayor en comparación con otras técnicas de extracción, y con una precisión equivalente. El prototipo del módulo DHS para la extracción de muestras grandes expande aún más el rango de esta técnica.

## Referencias

[1] B.Kolb and L.S.Ettre, Static Headspace Gas Chromatography, Wiley-VCH, Inc., New York, 1997.

## Gerstel, Alemania

Anote el 307-189

Carlos Gil, Oliver Lerch  
Gerstel GmbH & Co. KG, Alemania  
Jackie A. Whitecavage, John R. Stuff  
Gerstel, Inc., EUA