

Κεφάλαιο 28: Προετοιμασία του δείγματος

Ενόργανη Χημική Ανάλυση (ΜΠ 212)

Καθ. Έλια Ψυλλάκη

Εργαστήριο Υδατικής Χημείας
Σχολή Χημικών Μηχανικών και
Μηχανικών Περιβάλλοντος
Πολυτεχνείο Κρήτης

Γραφείο διδάσκουσας: Κ1.102

Τηλ: 2821037810

email: epsillakis@tuc.gr

28-2 Διαλυτοποίηση των δειγμάτων για ανάλυση

Διαλυτοποίηση των δειγμάτων για ανάλυση

Μετά την επιλογή αντιπροσωπευτικού δείγματος πρέπει να παρασκευασθεί το εργαστηριακό δείγμα για ανάλυση

Το εργαστηριακό δείγμα συνήθως διαλύεται για την ανάλυση.

- Είναι σημαντικό να διαλυθεί όλο το δείγμα γιατί αλλιώς δεν γνωρίζουμε αν όλος ο αναλύτης έχει διαλυθεί.
- Εάν το δείγμα δεν διαλύεται υπό ήπιες συνθήκες, τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί πέψη με οξύ ή σύντηξη.
- Το οργανικό υλικό μπορεί να καταστραφεί με καύση (ονομάζεται επίσης ξηρή αποτέφρωση) ή υγρή αποτέφρωση (οξείδωση με υγρά αντιδραστήρια) για τη μετατροπή των ανόργανων στοιχείων σε κατάλληλη μορφή για ανάλυση.

Διάλυση ανόργανων υλικών με οξέα

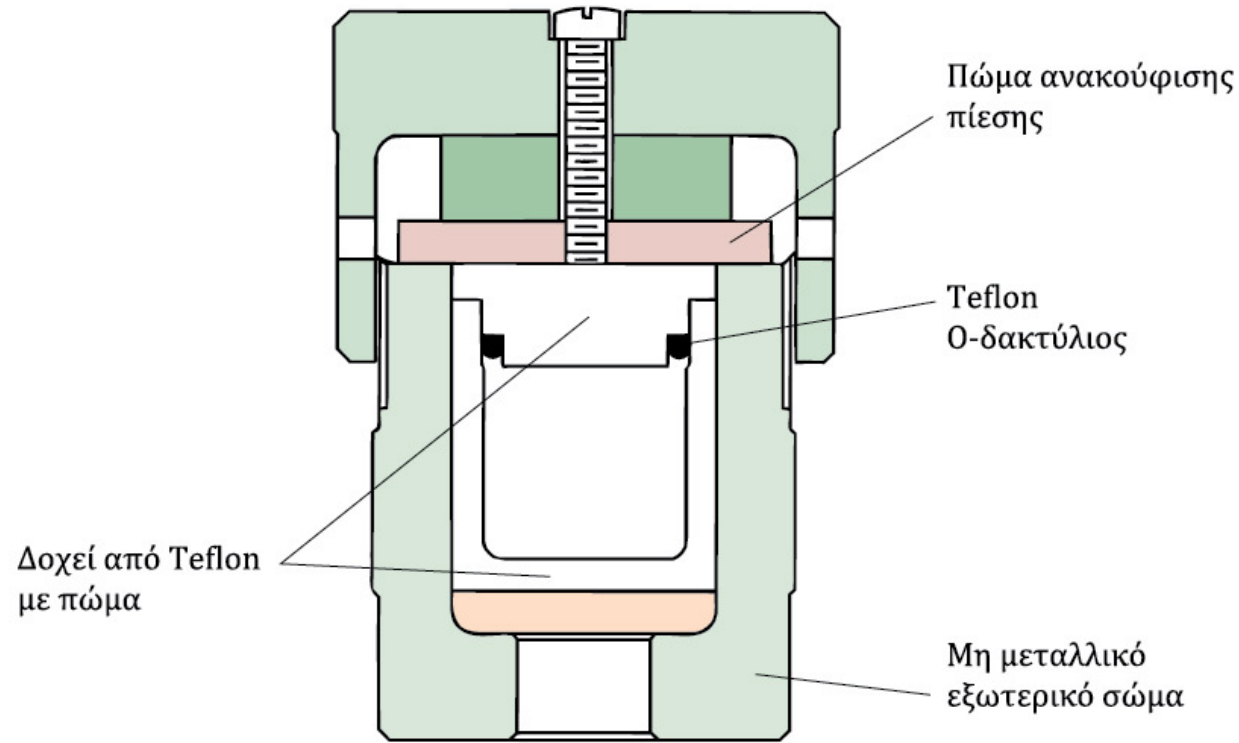
- Ουσίες αδιάλυτες σε μη-οξειδωτικά οξέα μπορεί να διαλύονται στα οξειδωτικά οξέα HNO_3 , θερμό, πυκνό H_2SO_4 , ή θερμό, πυκνό HClO_4
- Το νιτρικό οξύ προσβάλλει τα περισσότερα μέταλλα, αλλά όχι τον Au και το Pt , τα οποία διαλύονται στο μείγμα $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 3:1 (vol/vol) που ονομάζεται **βασιλικό νερό** (*aqua regia*).
- Ισχυρά οξειδωτικά διαλυτοποιούν δύσκολα υλικά.

Το θερμό, πυκνό HClO_4 (που αναφέρεται αργότερα για οργανικές ουσίες) είναι ένα ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΟ, ισχυρό οξειδωτικό του οποίου η οξειδωτική ισχύς αυξάνεται

ΠΙΝΑΚΑΣ 28-5 Οξέα για διαλυτοποίηση δειγμάτων

ΠΙΝΑΚΑΣ 28-5 Οξέα για διαλυτοποίηση δειγμάτων		
Οξύ	Τυπική σύσταση (%w/w και πυκνότητα)	Σημειώσεις
HCl	37% 1,19 g/mL	Μη οξειδωτικό οξύ χρήσιμο για πολλά μέταλλα, οξείδια, σουλφίδια, ανθρακικά και φωσφορικά. Η σταθερή σύσταση βρασμού στους 109°C είναι 20% HCl. Τα As, Sb, Ge και Pb σχηματίζουν πτητικά χλωρίδια που μπορεί να χαθούν από ένα ανοιχτό δοχείο.
HBr	48-65%	Παρόμοιο με το HCl στις ιδιότητες του διαλύτη. Σταθερή σύσταση βρασμού σε 124°C είναι 48% HBr.
H ₂ SO ₄	95-98% 1,84 g/mL	Καλός διαλύτης στο σημείο βρασμού των 338°C. Προσβάλλει μέταλλα. Αφυδατώνει και οξειδώνει οργανικές ενώσεις.
H ₃ PO ₄	85% 1,70 g/mL	Το θερμό οξύ διαλύει ανθεκτικά οξείδια αδιάλυτα σε άλλα οξέα. Γίνεται άνυδρο άνω των 150°C. Αφυδατώνεται σε πυροφωσφορικό οξύ (H ₂ PO ₃ —O—PO ₃ H ₂) σε >200°C και αφυδατώνεται περαιτέρω σε μεταφωσφορικό οξύ ([HPO ₃] _n) σε >300°C.
HF	50% 1,16 g/mL	Χρησιμοποιείται κυρίως για τη διάλυση των πυριτικών, κάνοντας πτητικό το SiF ₄ . Το προϊόν αυτό και η περίσσεια HF απομακρύνονται με προσθήκη H ₂ SO ₄ ή HClO ₄ και θέρμανση. Η σταθερή σύσταση βρασμού στους 112°C είναι 38% HF. Χρησιμοποιείται σε δοχεία Teflon, αργύρου ή πλατίνας. Εξαιρετικά επιβλαβές κατά την επαφή ή την εισπνοή. Τα φθοριούχα άλατα των As, B, Ge, Se, Ta, Nb, Ti και Te είναι πτητικά. Τα LaF ₃ , CaF ₂ και YF ₃ καθιζάνουν. Τα F ⁻ απομακρύνονται δια προσθήκης H ₃ BO ₃ και φτάνοντας μέχρι ξηρού παρουσία H ₂ SO ₄ .
HClO ₄	60-72% 1,54-1,67 g/mL	Το ψυχρό και αραιό οξύ δεν είναι οξειδωτικό, αλλά το θερμό, πυκνό οξύ είναι εξαιρετικά ισχυρό, εκρηκτικό οξειδωτικό, ιδιαίτερα χρήσιμο για οργανική ύλη που έχει ήδη οξειδωθεί μερικώς με θερμό HNO ₃ . Η σταθερή σύσταση βρασμού στους 203°C είναι 72%. Πριν από τη χρήση HClO₄, εξατμίζουμε το δείγμα σχεδόν μέχρι ξηρού αρκετές φορές με θερμό HNO₃ ώστε να καταστραφεί όσο το δυνατόν περισσότερο οργανικό υλικό.

Πέψη μικροκυμάτων



Η πέψη πραγματοποιείται εύκολα σε **οβίδα** (σφραγισμένο δοχείο) με επένδυση από Teflon, που θερμαίνεται σε φούρνο μικροκυμάτων

Διάλυση ανόργανων υλικών με σύντηξη



EIKONA 28-8 Αυτοματοποιημένη συσκευή, η οποία τήκει τρία δείγματα ταυτόχρονα με καυστήρες προπανίου. Τα χωνευτήρια Pt/Au περιστρέφονται ενώ είναι κεκλιμένα. [Ευγενική προσφορά Claisse, Κεμπέκ].

Ουσίες που δεν διαλύονται σε οξύ μπορούν συνήθως να διαλυθούν σε **ροή** θερμού, ανόργανου τήγματος (Πίνακας 28-6).

ΠΙΝΑΚΑΣ 28-6 Ροές για διαλυτοποίηση των δειγμάτων

ΠΙΝΑΚΑΣ 28-6 Ροές για διαλυτοποίηση των δειγμάτων		
Ροή	Χωνευτήριο	Χρήσεις
Na_2CO_3	Pt	Για τη διάλυση πυριτικών αλάτων (άργιλος, βράχοι, μέταλλα, γυαλιά), ανθεκτικά οξείδια, αδιάλυτα φωσφορικά και θειικά.
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ή LiBO_2 ή $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Pt, γραφίτη, κράμα Au-Pt, κράμα Au-Rh-Pt	Βορικά άλατα (μόνα τους ή σε μείγματα) χρησιμοποιούνται για τη διάλυση αργιλοπυριτικών και ανθρακικών αλάτων και δειγμάτων με υψηλές συγκεντρώσεις βασικών οξειδίων. Το $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ονομάζεται τετραβορικό και το BO_2^- καλείται μεταβορικό.
NaOH ή KOH	Au, Ag	Διαλύει τα πυριτικά άλατα και το SiC. Εμφανίζεται αφρισμός όταν το H_2O εξαλείφεται από τη ροή. Είναι προτιμότερο να προστίθεται το δείγμα σε προτηγμένη ροή. Οι αναλυτικές δυνατότητες περιορίζονται από τις προσμίξεις στα NaOH και KOH .
Na_2O_2	Zr, Ni	Ισχυρή βάση και ισχυρό οξειδωτικό, καλό για πυριτικά που δεν διαλύονται στο Na_2CO_3 . Χρήσιμο για κράματα σιδήρου και χρωμίου. Επειδή προσβάλλει αργά τα χωνευτήρια, μια καλή διαδικασία περιλαμβάνει την κάλυψη του εσωτερικού ενός χωνευτηρίου Ni με τηγμένο Na_2CO_3 , ψύξη και προσθήκη Na_2O_2 . Το υπεροξείδιο τήκεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από το ανθρακικό άλας, το οποίο προστατεύει το χωνευτήριο από το τήγμα.
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	Πορσελάνη, SiO_2 , Au, Pt	Το πυροθειικό κάλιο ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) παρασκευάζεται με θέρμανση του KHSO_4 έως ότου φύγει όλο το νερό και σταματήσει ο αφρισμός. Εναλλακτικά, το υπερθειικό άλας του καλίου ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) αποσυντίθεται σε $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ κατά τη θέρμανση. Καλό για ανθεκτικά οξείδια, όχι πυριτικά.
B_2O_3	Pt	Χρήσιμο για οξείδια και πυριτικά άλατα. Το βασικό πλεονέκτημά του είναι ότι η ροή μπορεί να απομακρυνθεί εντελώς ως πτητικό βορικό μεθύλιο ($[\text{CH}_3\text{O}]_3\text{B}$) με διάφορες κατεργασίες με HCl σε μεθανόλη.
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Li}_2\text{SO}_4$ (2:1, βάρος/βάρος)	Pt	Παράδειγμα ισχυρού μείγματος για διάλυση ανθεκτικών πυριτικών αλάτων και οξειδίων σε 10-20 min στους 1000°C . Ένα γραμμάριο ροής διαλύει 0,1 g δείγματος. Το στερεοποιημένο τήγμα διαλύεται εύκολα σε 20 mL θερμού HCl 1,2 M.

Διάσπαση οργανικών ουσιών

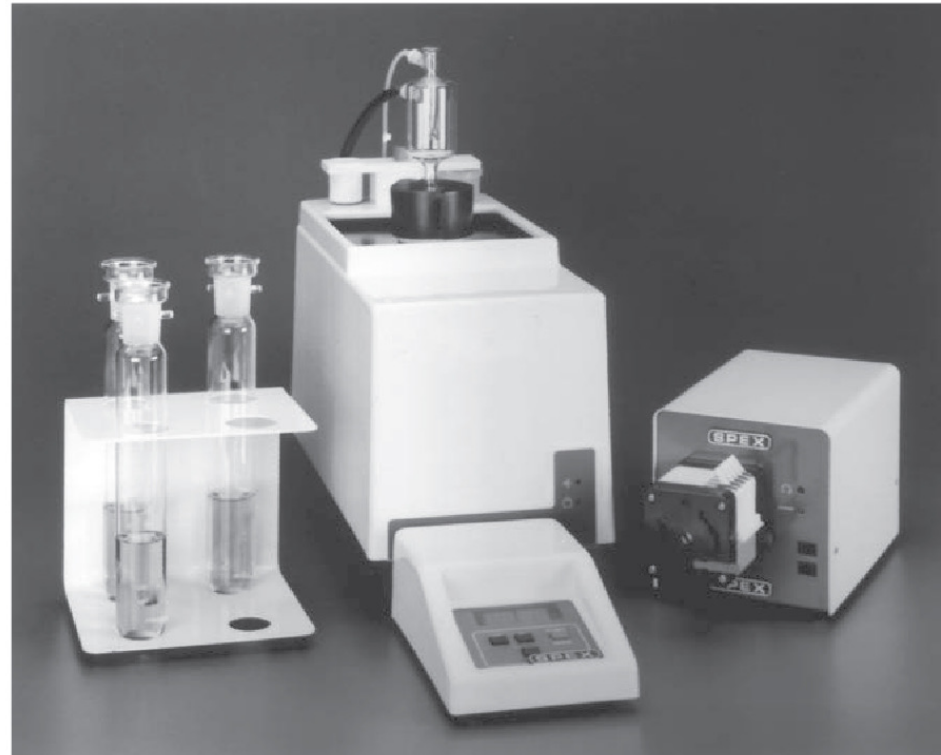
Η διάσπαση του οργανικού υλικού ταξινομείται:

Ως ξηρή αποτέφρωση

- Προσδιορισμός αλογόνων στους γαιάνθρακες και μετάλλων σε φυτική ύλη

Ως υγρή αποτέφρωση

- 0,25 g του ζωικού ιστού υποβάλλονται σε πέψη για προσδιορισμό μετάλλων
- Τοποθέτηση του δείγματος σε δοχείο Teflon χωρητικότητας 60 mL, το οποίο περιέχει 1,5 mL υψηλής καθαρότητας HNO_3 70% και 1,5 mL υψηλής καθαρότητας H_2SO_4 96% και θερμαίνοντάς το σε οικιακό φούρνο μικροκυμάτων 700-W για 1 min.



Σωλήνες
πέψης

Θερμαντήρας
μικροκυμάτων και ελεγκτής

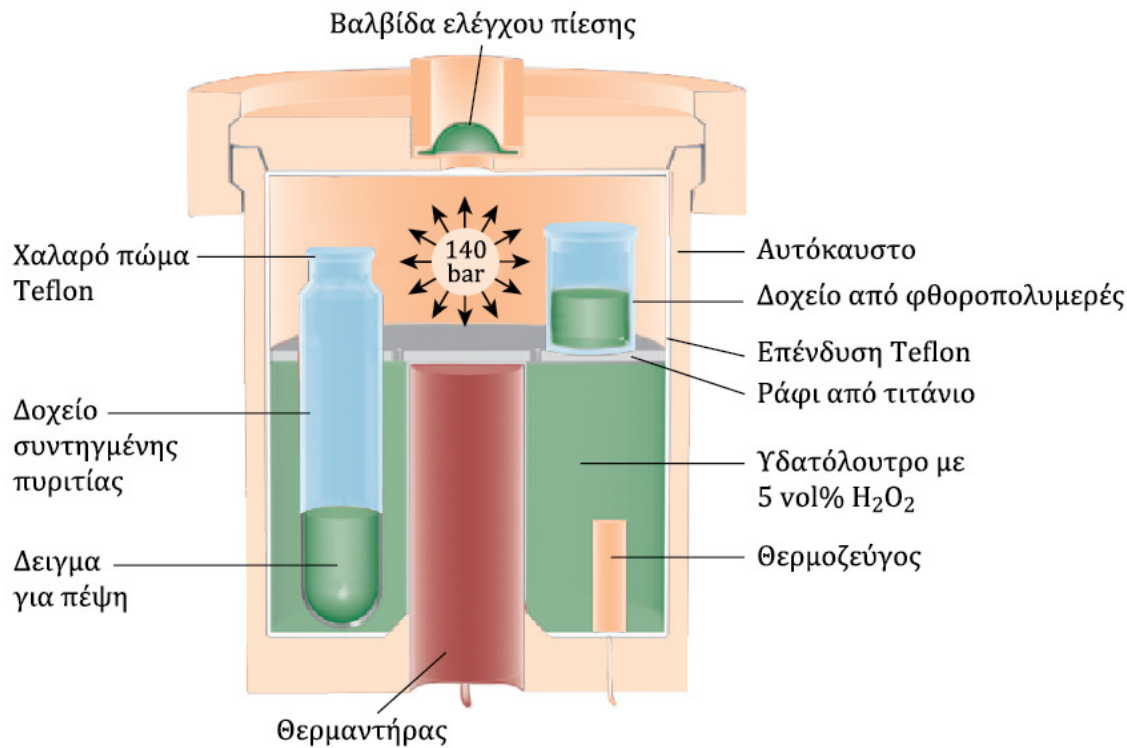
Περιστατική
αντλία



Πώμα
επαναρροής

EIKONA 28-9 Συσκευή μικροκυμάτων για την πέψη οργανικών υλικών με υγρή αποτέφρωση. [SPEX SamplePrep LLC].

Αποτεφρωτής υψηλής πίεσης



ΕΙΚΟΝΑ 28-10 Αυτόκλειστο υψηλής πίεσης επιτρέπει την πέψη έως 270°C χωρίς H₂SO₄ σε ανοικτά δοχεία μέσα στο αυτόκλειστο. [Δεδομένα από B. Maichin, M. Zischka, and G. Knapp, "Pressurized Wet Digestion in Open Vessels," *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 376, 715].

- Ο αποτεφρωτής υψηλής πίεσης της Εικόνας 28-10 χρησιμοποιεί ωμικό θερμαντικό στοιχείο μέσα σε σφραγισμένο θάλαμο για την πέψη σε θερμοκρασίες έως και 270°C υπό πίεση έως 140 bar
- Υπό υψηλή πίεση τα οξέα θερμαίνονται σε υψηλή θερμοκρασία χωρίς βρασμό.
- Σε υψηλή θερμοκρασία, το HNO₃ οξειδώνει οργανική ύλη χωρίς βοήθεια από H₂SO₄
- Το υπεροξείδιο του υδρογόνου ανάγει τα οξείδια του αζώτου που παράγονται κατά την πέψη της οργανικής ύλης

Υγρή αποτέφρωση με θέρμανση HNO_3 - HClO_4 υπό κάθετο ψυκτήρα



ΕΙΚΟΝΑ 28-11 Πώμα με αναρροή για υγρή αποτέφρωση σε φιάλη Erlenmeyer. Η οπή επιτρέπει στον ατμό να διαφύγει. Το κυρτό στόμιο αγγίζει το εσωτερικό της φιάλης. [Δεδομένα από D. D. Siemer and H. G. Brinkley, "Erlenmeyer Flask-Reflux Cap for Acid Sample Decomposition," *Anal. Chem.* **1981**, 53, 750].

- Μια ευρέως εφαρμοζόμενη, αλλά επικίνδυνη, διαδικασία
- **Το υπερχλωρικό οξύ έχει προκαλέσει πολλές εκρήξεις.**
- Πρώτον, το δείγμα θερμαίνεται βραδέως με HNO_3 μέχρι βρασμού χωρίς HClO_4
- Ο βρασμός συνεχίζεται σχεδόν μέχρι ξηρού για να καταστραφεί το υλικό.
- Ακολουθεί προσθήκη φρέσκου HNO_3 και επανάληψη της εξάτμισης αρκετές φορές.
- Αφού το δείγμα κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου, προστίθεται HClO_4 και επαναλαμβάνεται η θέρμανση
- Το HNO_3 θα πρέπει να είναι παρόν κατά τη διάρκεια της κατεργασίας με HClO_4

28-3 Τεχνικές προετοιμασίας δειγμάτων

Τεχνικές προετοιμασίας δειγμάτων

Προετοιμασία του δείγματος είναι η σειρά των σταδίων που απαιτούνται για τον μετασχηματισμό ενός δείγματος έτσι ώστε να καταστεί κατάλληλο για ανάλυση

Η προετοιμασία του δείγματος μπορεί να περιλαμβάνει

- Τη διαλυτοποίηση του δείγματος
- Την εκχύλιση του αναλύτη από ένα πολύπλοκο χημικό περιβάλλον
- Τη συμπύκνωση αραιού αναλύτη σε επίπεδο που μπορεί να προσδιορισθεί
- Τη χημική μετατροπή του αναλύτη σε ανιχνεύσιμη μορφή
- Την απομάκρυνση ή την κάλυψη των παρεμποδίσεων.

Υγρή εκχύλιση

Κατά την **εκχύλιση**, ο αναλύτης διαλυτοποιείται σε διαλύτη, ο οποίος δεν διαλυτοποιεί απαραίτητα ολόκληρο το δείγμα και δεν αποσυνθέτει τον ίδιο τον αναλύτη

Ένα μείγμα χώματος, ακετόνης και εξανίου τοποθετείται σε οβίδα με επένδυση από τεφλόν (Εικόνες 28-7 και 2812) και θερμαίνεται με μικροκύματα στους 150°C.

Η θερμοκρασία αυτή είναι 50°-100°C υψηλότερη από τα σημεία ζέσεως των διαλυτών σε ατμοσφαιρική πίεση.

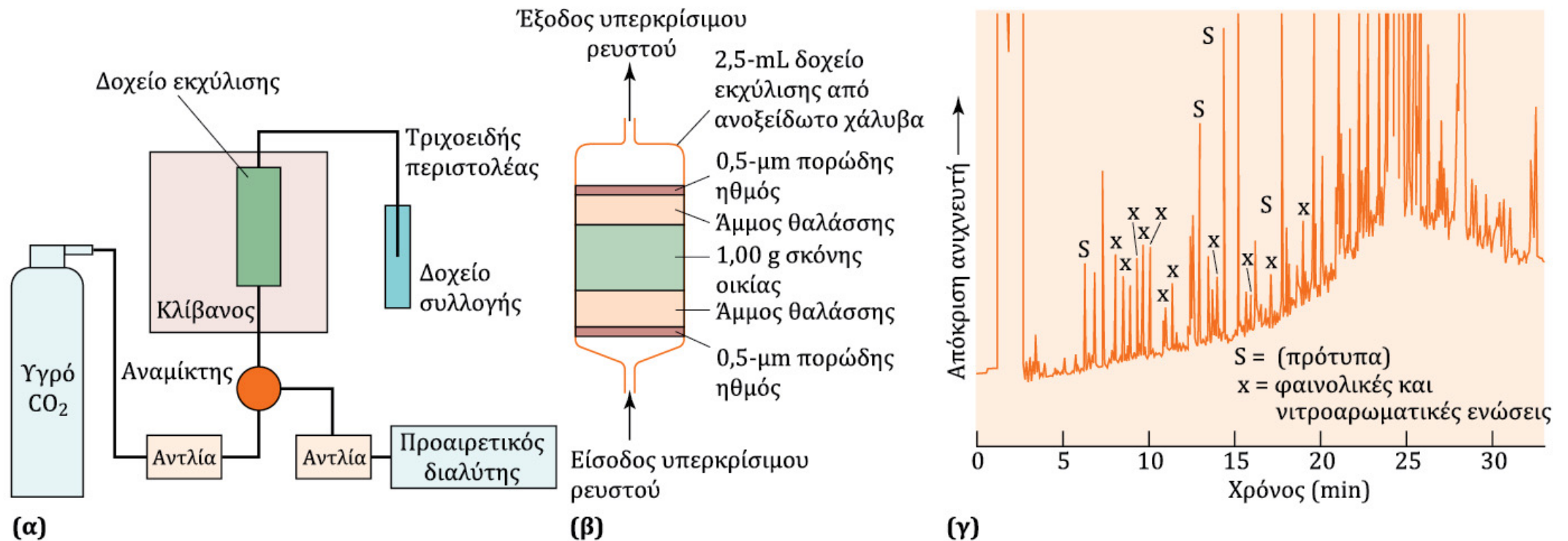
Τα φυτοφάρμακα διαλύονται, αλλά το χώμα παραμένει

ΕΙΚΟΝΑ 28-12 Φούρνος μικροκυμάτων ισχύος 1,8 kW για εκχύλιση με διαλύτη ή πέψη με οξύ έως και 40 δειγμάτων σε δοχεία των 75 mL που περιέχονται σε περίβλημα Kevlar, ανθεκτικό στις εκρήξεις. Διάφορα δοχεία σχεδιάζονται για να αντέχουν σε θερμοκρασίες μέχρι 260°-300°C και πιέσεις έως και 30-100 bar. Οι θρυμματιζόμενοι δίσκοι εκτονώνουν την πίεση εάν αυτή υπερβεί την κρίσιμη τιμή. Οι ατμοί εξαερώνονται σε απαγωγό. Η θερμοκρασία μέσα σε κάθε δοχείο παρακολουθείται με αισθητήρες υπερύθρου και χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση της ισχύος των μικροκυμάτων. [© Παραχώρηση από CEM Corp., Matthews, NC].



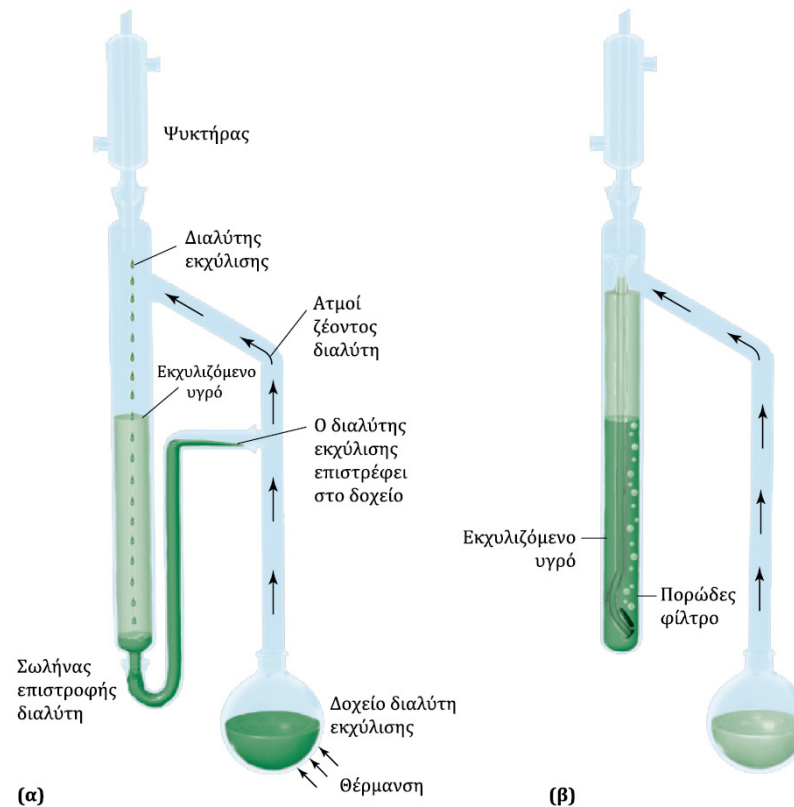
Εκχύλιση υπερκρίσιμου ρευστού

Το διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί κοινό υπερκρίσιμο ρευστό



ΕΙΚΟΝΑ 28-13 (α) Συσκευή εκχύλισης υπερκρίσιμου ρευστού. (β) Δοχείο για την εκχύλιση οικιακής σκόνης στους 50°C με 20 mol% μεθανόλη/80 mol% CO₂ σε 24,0 MPa (240 bar). (γ) Αεριοχρωματογράφημα διαλύματος του εκχυλίσματος σε CH₂Cl₂ χρησιμοποιώντας στήλη 30 m × 0,25 mm διφαινυλο_{0,05}διμεθυλο_{0,95}σιλοξανίου (πάχος υμενίου 1-μm) με θερμοκρασία που κυμαίνεται από 40° έως 280°C και ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας. [Δεδομένα από T. S. Reighard and S. V. Olesik, "Comparison of Supercritical Fluids and Enhanced-Fluidity Liquids for the Extraction of Phenolic Pollutants from House Dust," *Anal. Chem.* **1996**, 68, 3612].

Εκχύλιση υγρού-υγρού



ΕΙΚΟΝΑ 28-14 Συσκευή συνεχούς εκχύλισης υγρού-υγρού που χρησιμοποιείται όταν ο διαλύτης εκχύλισης είναι (α) πυκνότερος από το υγρό που εκχυλίζεται ή (β) ελαφρύτερος από το υγρό που εκχυλίζεται.

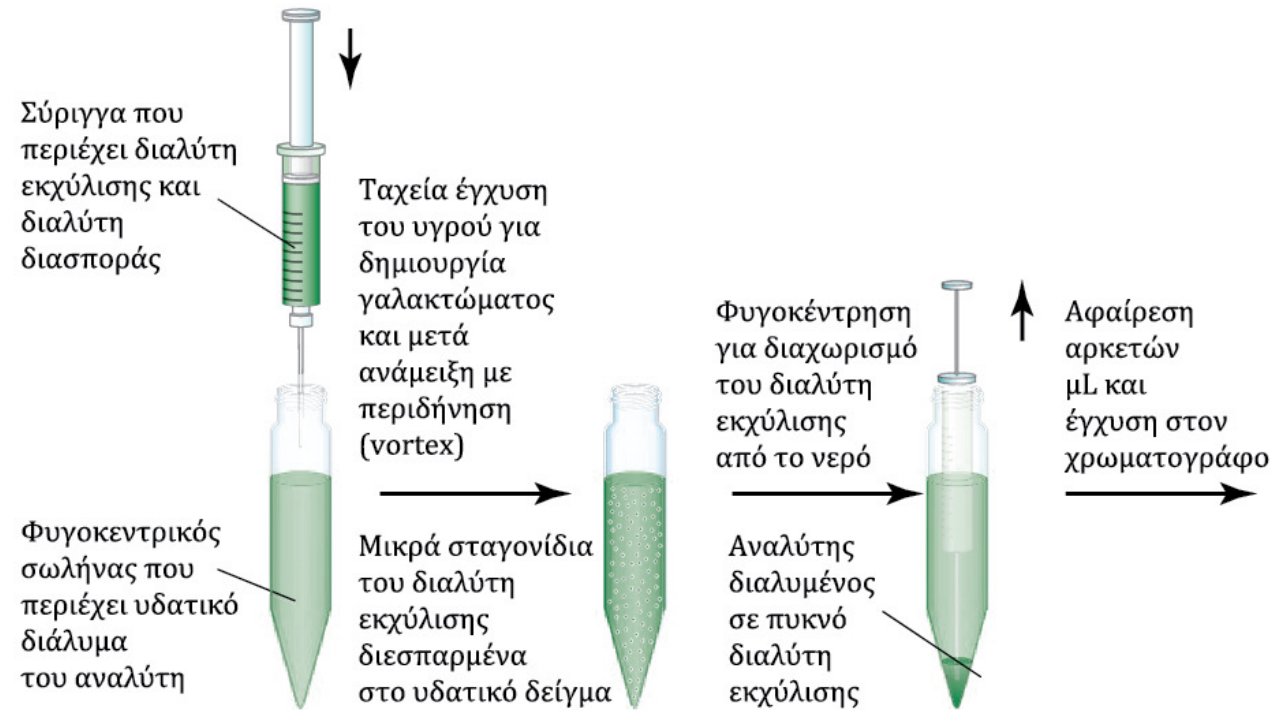
Η Εικόνα 28-14 δείχνει γυάλινα σκεύη για τη συνεχή **εκχύλιση υγρού-υγρού** ενός μη πτητικού αναλύτη.

(α) Ο διαλύτης εκχύλισης έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από το υγρό που εκχυλίζεται

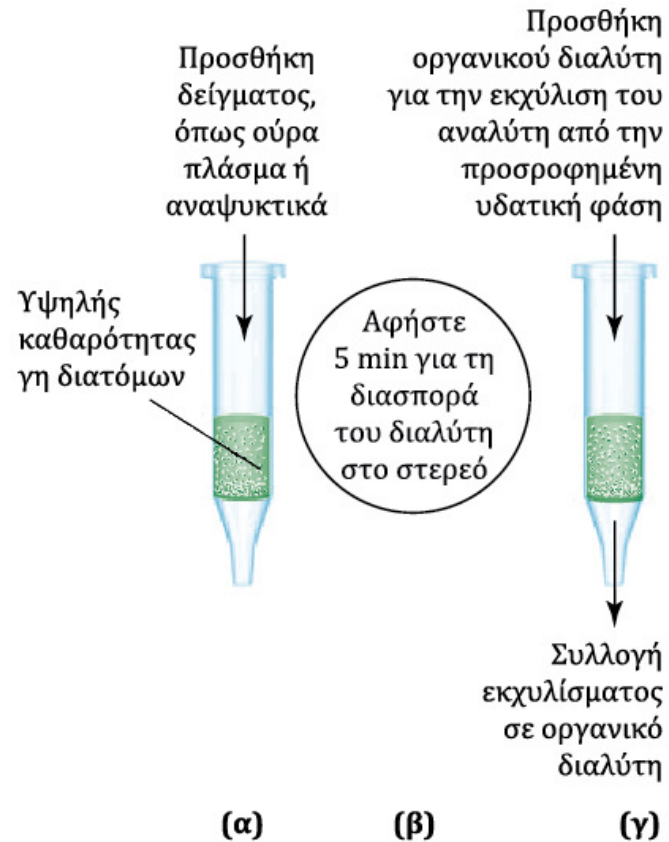
(β) Διαλύτης εξατμίζεται από τη φιάλη και συμπυκνώνεται στο δοχείο εκχύλισης

Μικροεκχύλιση διασποράς υγρού-υγρού

EIKONA 28-15 Μικροεκχύλιση διασποράς υγρού-υγρού.



Εκχύλιση υγρού-υγρού σε στερεό υπόστρωμα



EIKONA 28-16 Εκχύλιση υγρού-υγρού σε στερεό υπόστρωμα.

Εκχύλιση στερεάς φάσης

Η **εκχύλιση στερεάς φάσης** χρησιμοποιεί μικρό όγκο μιας χρωματογραφικής στατικής φάσης ή ενός μοριακά αποτυπωμένου πολυμερούς³¹ (Πλαίσιο 26-2) για την απομόνωση αναλυτών από το δείγμα και απλοποίηση της ανάλυσης

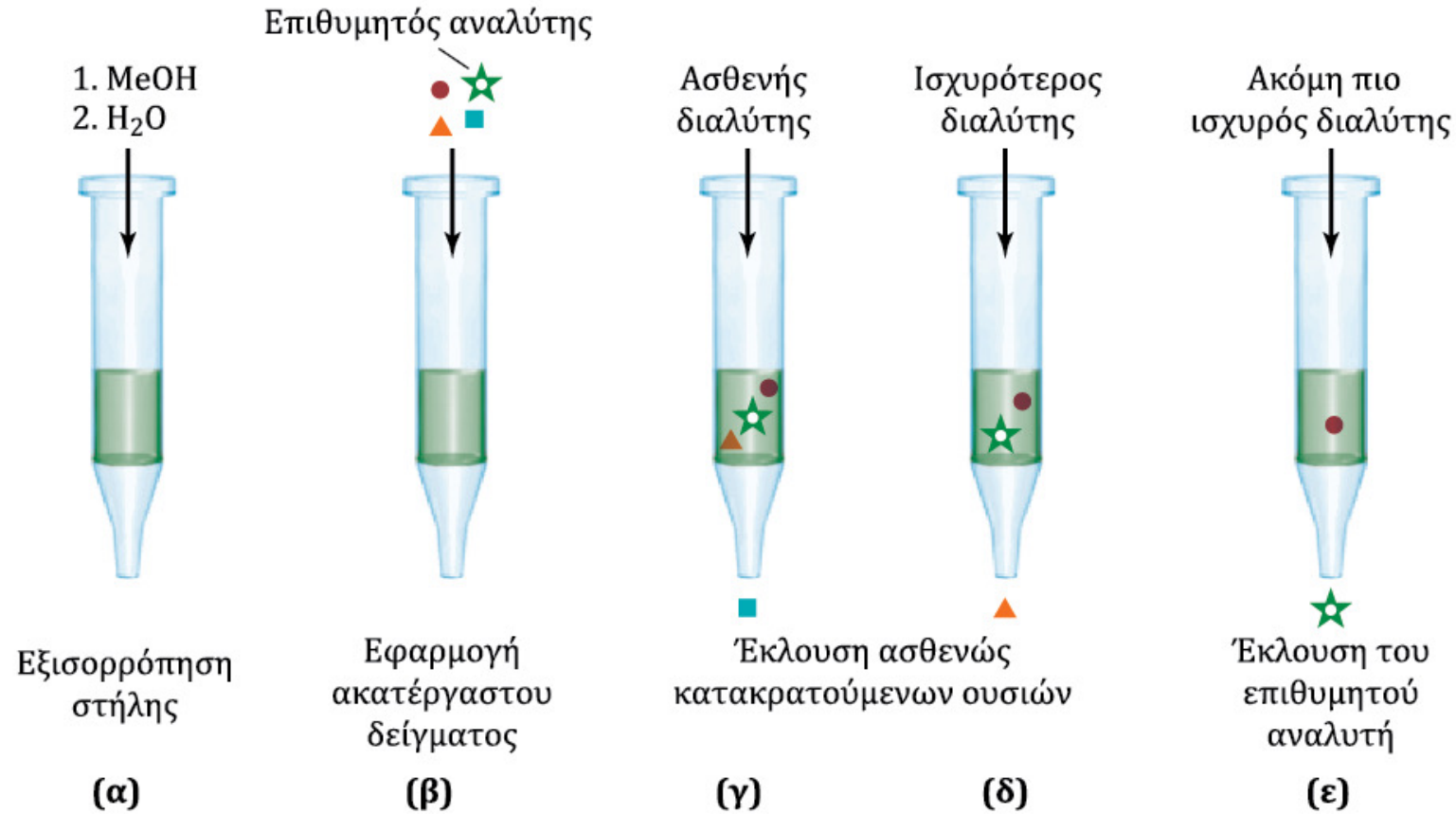
(α). Κατά την εφαρμογή δείγματος 10-mL ούρων, τα μη πολικά συστατικά προσκολλώνται στην C_{18} -πυριτία ενώ τα πολικά συστατικά διέρχονται από τη στήλη

(β). Στη συνέχεια η στήλη εκπλένεται με 4 mL ρυθμιστικού διαλύματος βορικών 25 mM, pH 8, για την απομάκρυνση των πολικών ουσιών

(γ). Οι λιγότερο πολικές ουσίες εκπλένονται με 4 mL 40 % κ.ο. μεθανόλη/60% κ.ο. νερό και 4 mL 20% κ.ο. ακετόνη/80% κ.ο.

(δ) Τέλος, τα στεροειδή λαμβάνονται από τη στήλη με δύο εκλούσεις με 0,5 mL 73% μεθανόλη/27% νερό

Τυπικά στάδια για την εκχύλιση στερεάς φάσης



EIKONA 28-18 Εκχύλιση στερεάς φάσης.

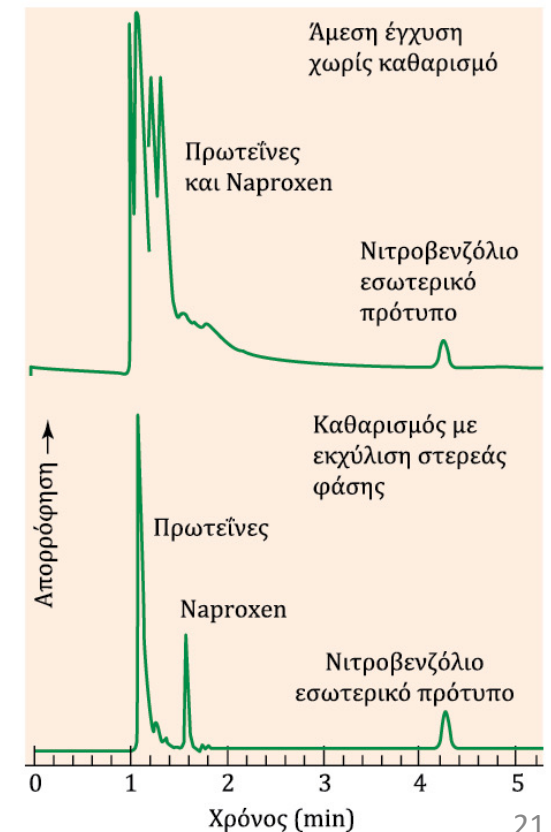
Καθαρισμός δείγματος

Σύνθετα δείγματα μπορεί να είναι δύσκολο να αναλυθούν. Η εκχύλιση στερεάς φάσης καθαρίζει το δείγμα, απλοποιώντας την ανάλυση.

Χρωματογραφήματα του φαρμάκου Naproxen στον ορό του αίματος

- Χωρίς καθαρισμό, οι πρωτεΐνες του ορού κρύβουν το σήμα του Naproxen.
- Η εκχύλιση στερεάς φάσης αφαιρεί το μεγαλύτερο μέρος της πρωτεΐνης.

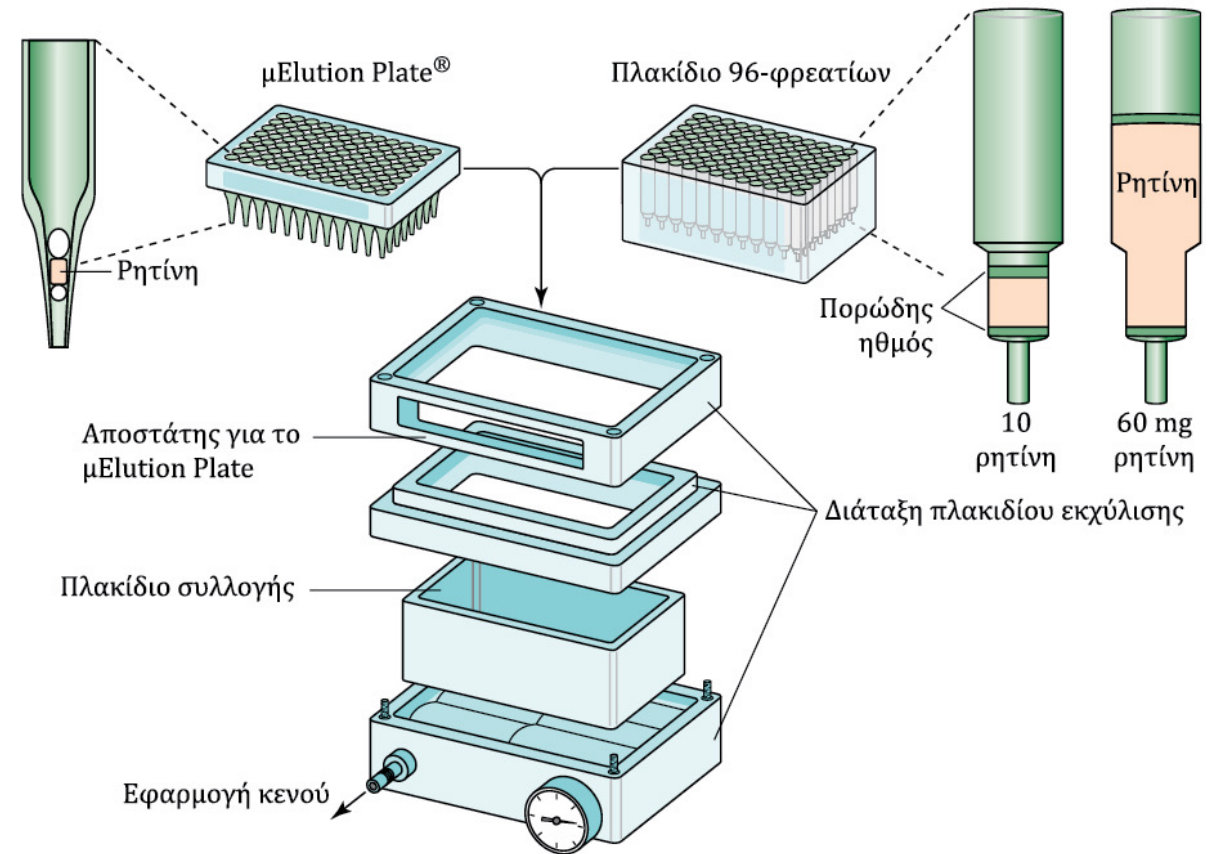
EIKONA 28-19 HPLC του Naproxen στον ορό του αίματος χωρίς καθαρισμό (άνω γράφημα) ή μετά από καθαρισμό του δείγματος (κάτω γράφημα) με εκχύλιση στερεάς φάσης σε C₈-πυριτία. [Δεδομένα από R. E. Majors and A. D. Broske, "New Directions in Solid-Phase Extraction Particle Design," *Am Lab*, February 2002, p. 22].



Εκχύλιση στερεάς φάσης: πλακίδια 96 φρεατίων

Για πολλαπλά δείγματα ή για ερευνητική εργασία χρησιμοποιούνται πλακίδια 96 φρεατίων.

- Το συμβατικό πλακίδιο πάνω δεξιά έχει φρεάτια τύπου σύριγγας, καθένα από τα οποία περιέχει 5 έως 60 mg ρητίνης.
- Το πλακίδιο mElution® επάνω αριστερά έχει φρεάτια όμοια με πιπέττες Pasteur με μικρό όγκο, οπότε για την έκλουση αρκούν 25-50 μ L διαλύτη.

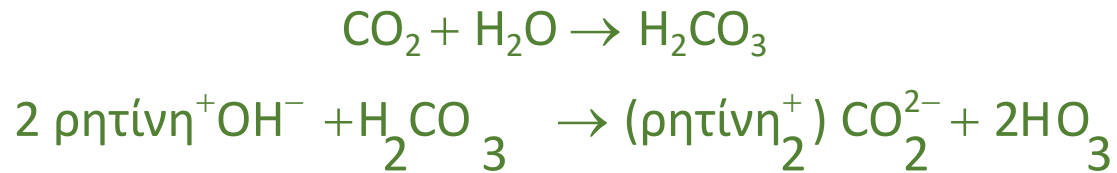


ΕΙΚΟΝΑ 28-21 Πλακίδιο 96-φρεατίων και μElution Plate® 96-φρεατίων για εκχύλιση στερεάς φάσης. [Δεδομένα από Waters Corporation, Milford, MA].

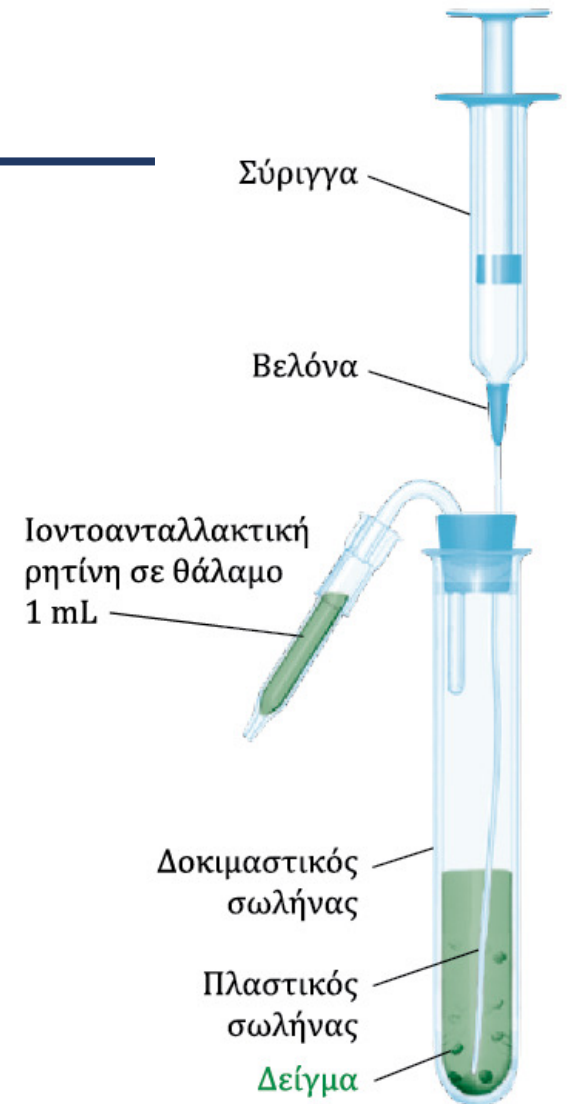
Εκχύλιση αερίων στερεάς φάσης

Οι ρητίνες ιοντοανταλλαγής μπορούν να δεσμεύσουν βασικά ή όξινα αέρια

- Για τον προσδιορισμό των ανθρακικών που απελευθερώνονται με τη μορφή CO_2 από την ένωση $(\text{ZrO})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, η οποία χρησιμοποιείται στην επανεπεξεργασία των πυρηνικών καυσίμων, γνωστή ποσότητα κονιοποιημένου στερεού τοποθετείται στον δοκιμαστικό σωλήνα της
- Ακολουθεί εκδίωξη με N_2 και παγίδευση του CO_2 από υγρή ρητίνη ανιοντο ανταλλαγής.



- Τα ανθρακικά εκκλύονται από τη ρητίνη με NaNO_3 1 M και προσδιορίζονται ογκομετρικά με οξύ



ΕΙΚΟΝΑ 28-22 Συσκευή για την παγίδευση βασικών ή όξινων αερίων με ιοντοανταλλαγή. [Δεδομένα από D. D. Siemer, "Ion Exchange Resins for Trapping Gases: Carbonate Determination," *Anal. Chem.* **1987**, 59, 2439].

Η τεχνική QuEChERS

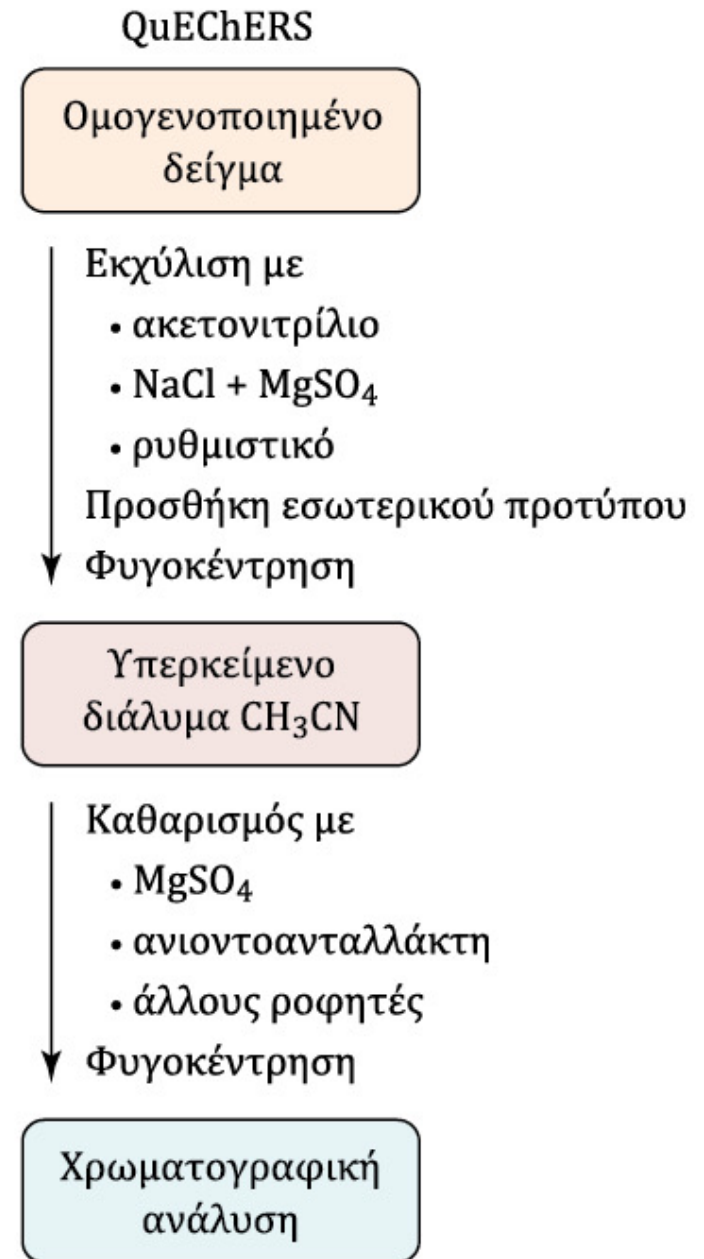
Η τεχνική **QuEChERS** (προφέρεται “kě-chers”) αφορά διαδικασία προκατεργασίας του δείγματος και αποτελεί ακρωνύμιο των λέξεων

- Quick
- Easy
- Cheap
- Effective
- Rugged
- Safe

(1) εκχύλιση των αναλυτών και μετά (2) καθαρισμός του δείγματος για την αφαίρεση συστατικών από το εκχύλισμα πριν τη χρωματογραφία

QuEChERS εκχυλίζει φυτοφάρμακα και άλλες ανεπιθύμητες οργανικές ουσίες από φρούτα, λαχανικά, φυτά, χώμα και ιζήματα

- Μπορεί να εκχυλίσει αντιβιοτικά από το κρέας



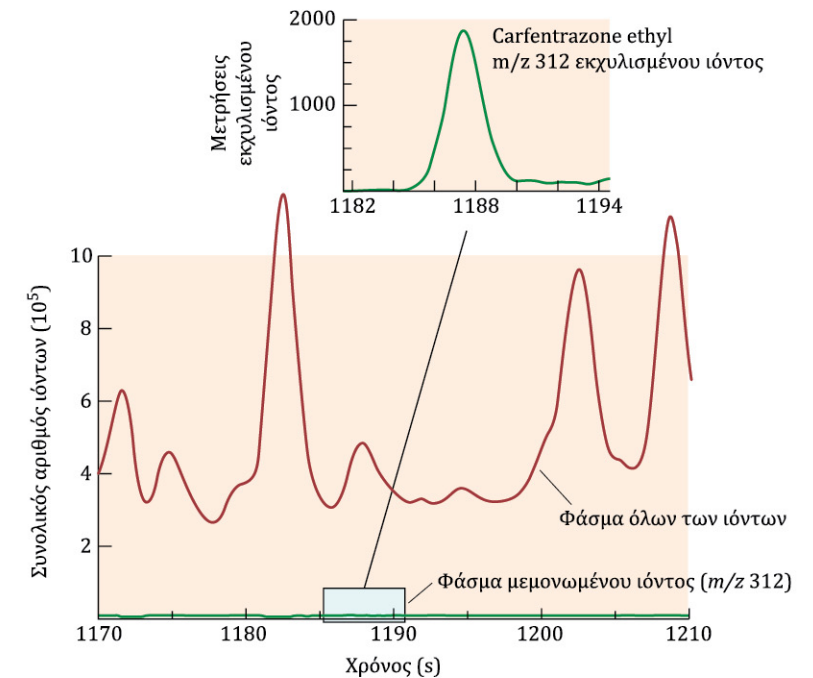
Η τεχνική QuEChERS

Τμήμα αεριοχρωματογραφήματος-φάσματος μαζών (χρόνου πτήσης) ενός φυτοφαρμάκου που εκχυλίζεται από συμπλήρωμα διατροφής με την τεχνική QuEChERS

Παρόλο που το δείγμα έχει "καθαριστεί", εξακολουθεί να είναι ένα μείγμα πολλών συστατικών

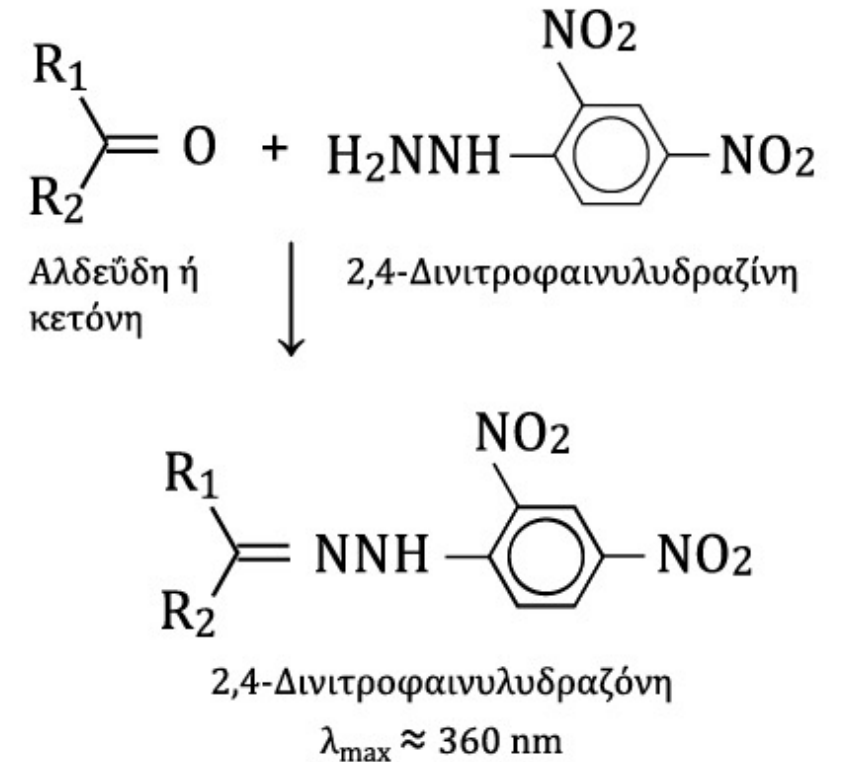
Στήλη: 30 m × 0,25 mm Restek Rxi-5Sil MS (πάχος 0,25 μm)

- Το κύριο φάσμα αντιστοιχεί στον συνολικό αριθμό ιόντων
- Το ένθετο αντιστοιχεί στο ιόν με m/z 312.



Παραγωγοποίηση

Η **παραγωγοποίηση** είναι μια διαδικασία κατά την οποία ο αναλύτης τροποποιείται χημικώς για να καταστεί ευκολότερη η ανίχνευση ή ο διαχωρισμός του



24-4 Προετοιμασία του δείγματος

Προετοιμασία του δείγματος

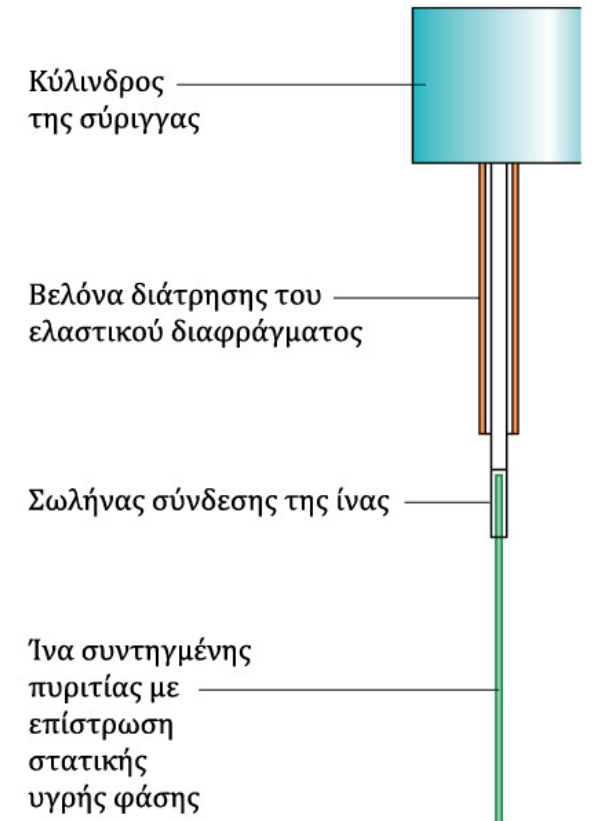
Η **προετοιμασία του δείγματος** είναι η διαδικασία μετατροπής του σε μορφή κατάλληλη για ανάλυση.

Αυτή η διαδικασία θα μπορούσε να περιλαμβάνει:

- Εκχύλιση του αναλύτη από ένα πολύπλοκο δείγμα
- *Προσυγκέντρωση του αναλύτη από πολύ αραιό δείγμα για λήψη μεγαλύτερης συγκέντρωσης που είναι μετρήσιμη*
- *Απομάκρυνση ή κάλυψη παρεμποδίσεων*
- Παραγωγοποίηση του αναλύτη σε μια πιο βολική ή πιο εύκολα ανιχνεύσιμη μορφή
- **Μετατροπή σε μια φάση συμβατή με το μηχάνημα ανάλυσης**

Μικροεκχύλιση στερεάς φάσης

- Με τη **μικροεκχύλιση στερεάς φάσης** εκχυλίζονται ενώσεις από υγρά, τον αέρα, ή ακόμα και από λάσπη, χωρίς τη χρήση οποιουδήποτε διαλύτη
- Μια ίνα συντηγμένης-πυριτίας επικαλυμμένη με υμένιο στατικής φάσης πάχους 10 έως 100 μm , παρόμοιας με εκείνες που χρησιμοποιούνται στην αεριοχρωματογραφία. Στην Εικόνα 24-25 φαίνεται η ίνα συνδεδεμένη με μεταλλική σωλήνωση που αντικαθιστά το έμβολο μιας συνηθισμένης μικροσύριγγας.
- Μόνο ένα κλάσμα του αναλύτη εκχυλίζεται από το δείγμα στην ίνα. Εάν δεν δοθεί επαρκής χρόνος, τότε η συγκέντρωση του αναλύτη στην ίνα είναι πιθανό να ποικίλλει από δείγμα σε δείγμα, οπότε απαιτείται πιο πολύπλοκη μέθοδος κινητικής βαθμονόμησης
- Ο βέλτιστος χρόνος που απαιτείται για εξισορρόπηση της ίνας με τον αναλύτη προσδιορίζεται πειραματικά.



ΕΙΚΟΝΑ 24-25 Σύριγγα για μικροεκχύλιση στερεάς φάσης. Η σύριγγα χρησιμοποιείται για να τρυπήσει το διάφραγμα. Η ίνα συντηγμένης πυριτίας σύρεται μέσα στη χαλύβδινη βελόνα μετά τη συλλογή του δείγματος.

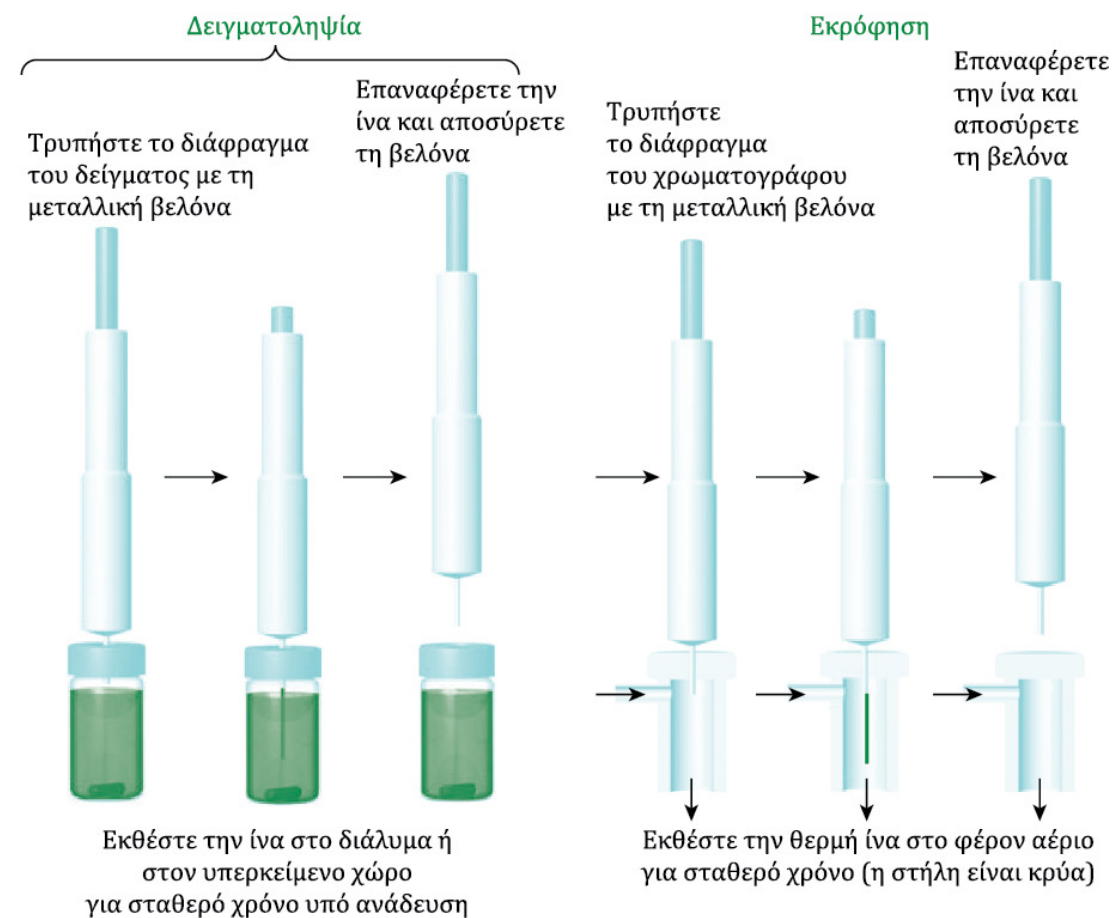
Μικροεκχύλιση στερεάς φάσης

Δειγματοληψία με μικροεκχύλιση στερεάς φάσης και εκρόφηση του αναλύτη από την επικαλυμμένη ίνα στον αεριοχρωματογράφο

Στη μικροεκχύλιση στερεάς φάσης, για διφασικό σύστημα που αποτελείται από την ίνα και το δείγμα, η μάζα του αναλύτη (m , μg) που απορροφάται από την επικαλυμμένη ίνα είναι

$$m = \frac{K_D V_f c_0 V_s}{K_D V_f + V_s}$$

Για ποσοτική ανάλυση, απαιτείται κατασκευή γραμμής βαθμονόμησης με εκχυλίσματα προτύπων διαλυμάτων.



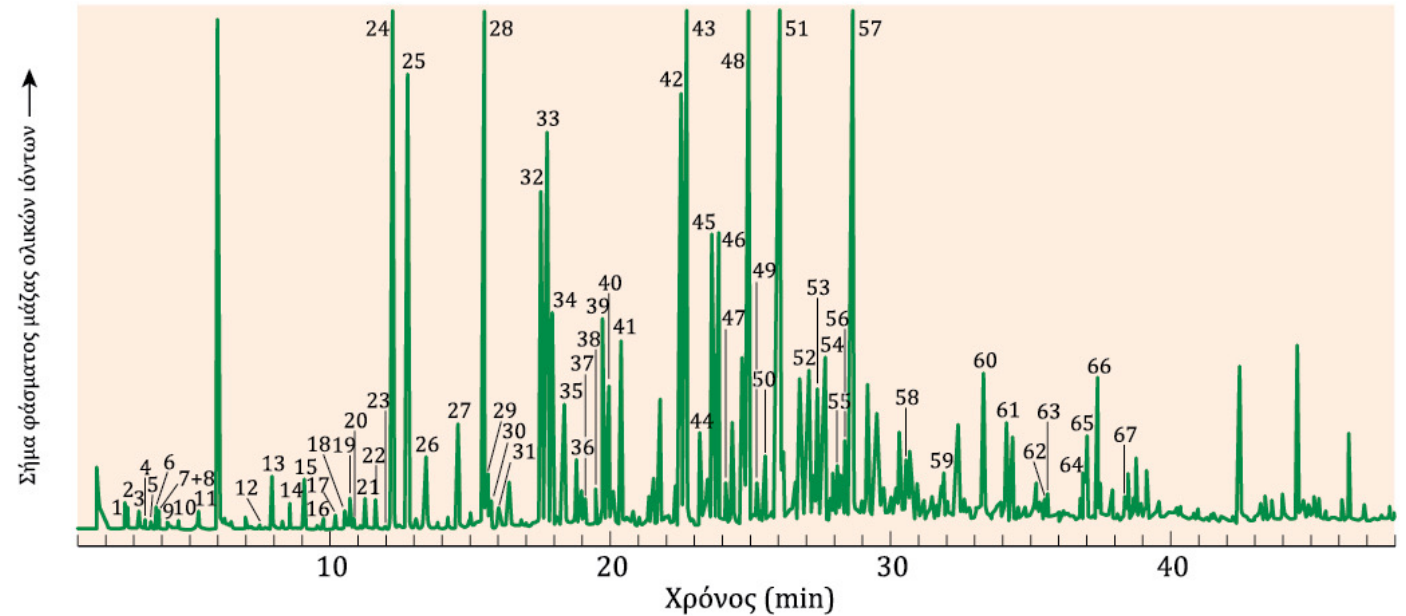
EIKONA 24-26 Δειγματοληψία με μικροεκχύλιση στερεάς φάσης και εκρόφηση του αναλύτη από την επικαλυμμένη ίνα στον αεριοχρωματογράφο. [Πληροφορίες από τον κατάλογο προϊόντων χρωματογραφίας Supelco, Bellefonte, PA].

Αεριοχρωματογράφημα πτητικών ενώσεων του καφέ

Πραγματοποιήθηκε μικροεκχύλιση στερεάς φάσης, για 40 min, των συστατικών του υπερκείμενου χώρου πάνω από 2 g φρυγμένων κόκκων καφέ στους 60°C.

Οι αναλύτες εκροφήθηκαν από την ίνα για 5 min στους 260°C και πραγματοποιήθηκε μη διαμοιρασμένη έγχυση

Η θερμοκρασία της στήλης ήταν 40°C κατά την εκρόφηση και μετά αυξανόταν κατά 4°C/min για τη χρωματογραφία.



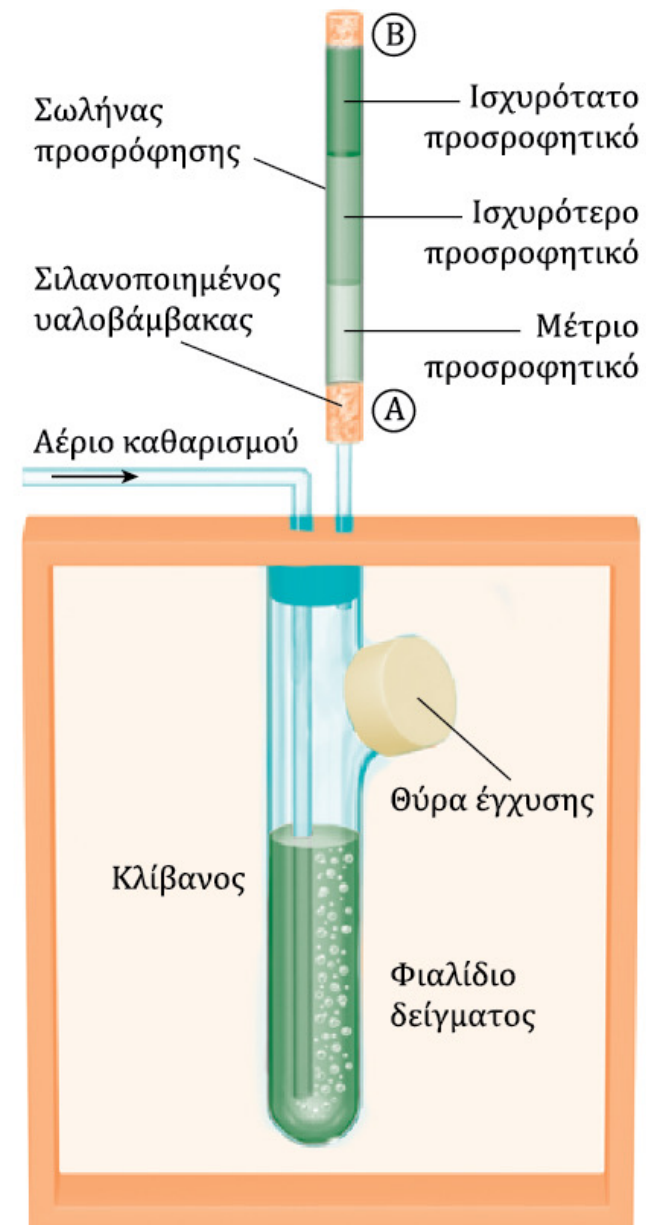
Η εκχύλιση με ροφητική ράβδο ανάδευσης

- Μια μαγνητική ράβδος ανάδευσης περιβάλλεται από λεπτό γυάλινο χιτώνιο και είναι επικαλυμμένη με στρώμα ροφητικού, π.χ. πολυ(διμεθυλοσιλοξανίου) (όπως η μη πολική στατική φάση στην αεριοχρωματογραφία) πάχους 0,5 έως 1 mm.
- Η ράβδος ανάδευσης τοποθετείται σε υδατικό υγρό δείγμα, όπως χυμός φρούτων, κρασί, ούρα ή πλάσμα αίματος, και αναδεύεται (για να εξασφαλιστεί καλή μεταφορά μάζας) για 0,5-4 h ώστε να απορροφηθούν οι υδρόφοβοι αναλύτες.
- Αναλύτες με 50 έως 250 φορές χαμηλότερη K_D εκχυλίζονται με τη ράβδο ανάδευσης. Μετά την εκχύλιση, τα σταγονίδια νερού απομακρύνονται με απορροφητικό χαρτί, ενδεχομένως η ράβδος ξεπλένεται με μερικά mL νερού, και στη συνέχεια τοποθετείται σε θερμικό σωλήνα εκρόφησης.
- Η εκρόφηση πραγματοποιείται συνήθως με θέρμανση του σωλήνα στους 250°C για 5 min σε ροή φέροντος αερίου.
- Πτητικοί αναλύτες συλλέγονται με ψυχρή παγίδευση και στη συνέχεια διαχωρίζονται με αεριοχρωματογραφία.

Εκδίωξη και παγίδευση

Τρόπος λειτουργίας

1. Το He ως αέριο εκδίωξης διοχετεύεται μέσω βελόνας από ανοξείδωτο χάλυβα στο δείγμα κόλας που έχει τοποθετηθεί στο φιαλίδιο δείγματος.
2. Το εξερχόμενο από το φιαλίδιο αέριο καθαρισμού διέρχεται από σωλήνα προσρόφησης.
3. Το αέριο ρέει, μέσω του σωλήνα προσρόφησης, από το άκρο A έως το άκρο B στην Εικόνα 24-28.
4. Αφού εκδιωχθεί όλος ο αναλύτης από το δείγμα μέσα στον σωλήνα προσρόφησης, η ροή του αερίου αντιστρέφεται για να πάει από το B στο A.
5. Στη συνέχεια, η έξοδος A του σωλήνα προσρόφησης συνδέεται με τη θύρα του εγχυτήρα του αεριοχρωματογράφου, που λειτουργεί με μη διαμοιρασμένη έγχυση, και η παγίδα θερμαίνεται στους $\sim 200^{\circ}\text{C}$
6. Μετά την πλήρη εκρόφηση από την παγίδα, η στήλη χρωματογραφίας θερμαίνεται για να ξεκινήσει ο διαχωρισμός



ΕΙΚΟΝΑ 24-28 Συσκευή καθαρισμού και παγίδευσης για την εκχύλιση πτητικών ουσιών από υγρό ή στερεό με ροή αερίου.

Θερμική εκρόφηση

- Η **θερμική εκρόφηση** είναι μια μέθοδος για την απελευθέρωση πτητικών ενώσεων από στερεά δείγματα.
- Το δείγμα, μετά τη ζύγιση, τοποθετείται σε χαλύβδινο ή γυάλινο σωλήνα και κρατείται στη θέση του με υαλοβάμβακα. Το δείγμα καθαρίζεται με φέρον αέριο για αφαίρεση του O_2 , το οποίο αποβάλλεται στον αέρα, και δεν εισέρχεται στη στήλη χρωματογραφίας.
- Ο σωλήνας εκρόφησης στη συνέχεια συνδέεται με τη στήλη χρωματογραφίας και θερμαίνεται για την απελευθέρωση πτητικών ουσιών, οι οποίες συγκεντρώνονται με ψυχροπαγίδευση στην αρχή της στήλης. Η στήλη θερμαίνεται γρήγορα για να ξεκινήσει η χρωματογραφία.

Πυρόλυση

- Στην **πυρόλυση**, μη πτητικά δείγματα, όπως τα ελαστικά ή τα πολυμερή, θερμαίνονται σε θερμοκρασίες που προκαλούν θερμική αποσύνθεση.
- Ένα ζυγισμένο δείγμα 10-100 μg τοποθετείται σε δοχείο και θερμαίνεται στους 600-800°C, ενώ ένα ρεύμα αερίου απαλλαγμένο από O_2 μεταφέρει τα πτητικά προϊόντα στη στήλη χρωματογραφίας για ψυχροπαγίδευση και στη συνέχεια διαχωρισμό
- Τα πτητικά προϊόντα αποσύνθεσης είναι χαρακτηριστικά του δείγματος

**Ακολουθούν εναλλακτικές διαφάνειες κεφαλαίου
(θεματολογία κεφαλαίου αλλά από αγγλικές διαλέξεις)**

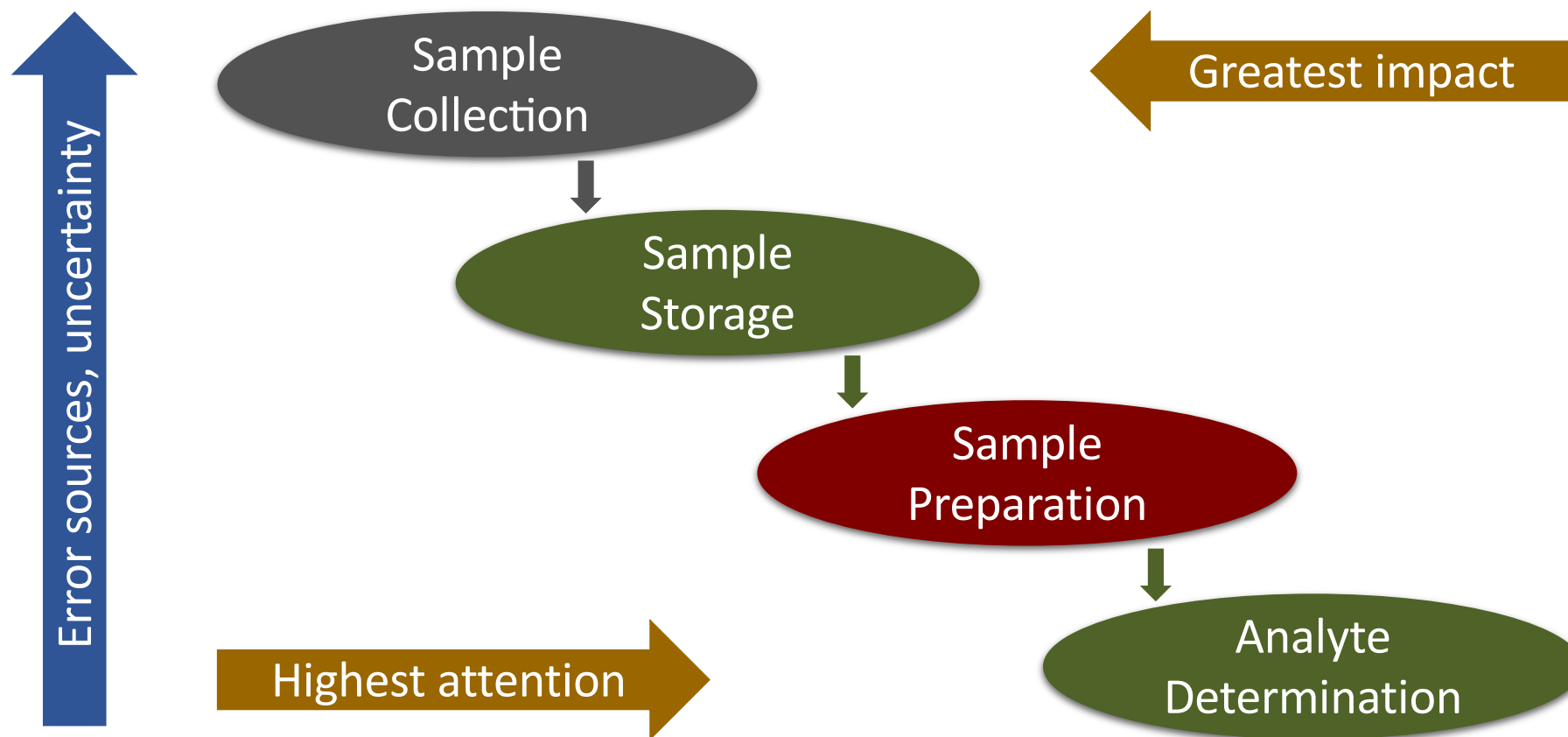
Microextraction techniques in sample preparation: From “fundamentals” to real-word applications

Professor Elia Psillakis

School of Environmental Engineering,

Technical University of Crete, Greece

The multistep endeavor of analysis



Determination is the final link at the end of a chain of operations that begins with **sample preparation**.

Sample Preparation description

“Sample Prep is simple and there is no theory to it...”



Chromatographic separation
and detection in research



Sample Prep in research

TECHNOLOGY: EXPLOITING A PHENOMENON FOR USEFUL PURPOSES

Adapted from Brian Arthur “The Nature of Technology”

Understand, control and exploit (the complexity of) our microextraction systems

Interplay between microextraction and the environment

“Blue skies” research

Chemist vs. Engineer

Taking a molecule from point A to point B

Chemist



A

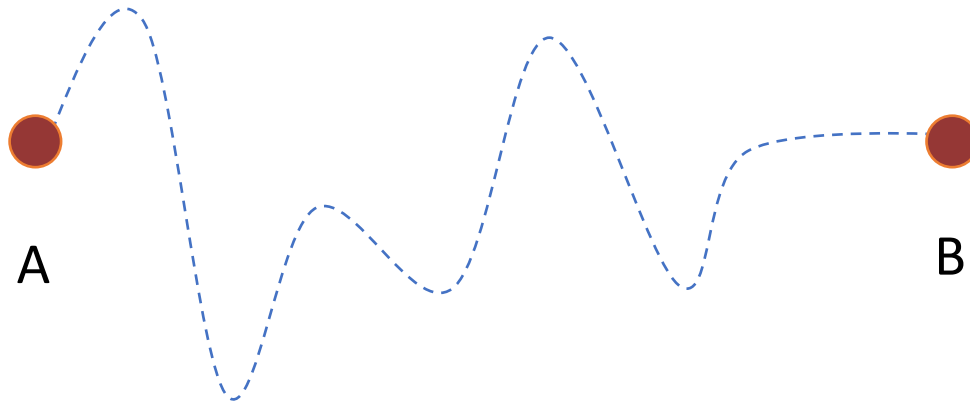


B

Engineer



A

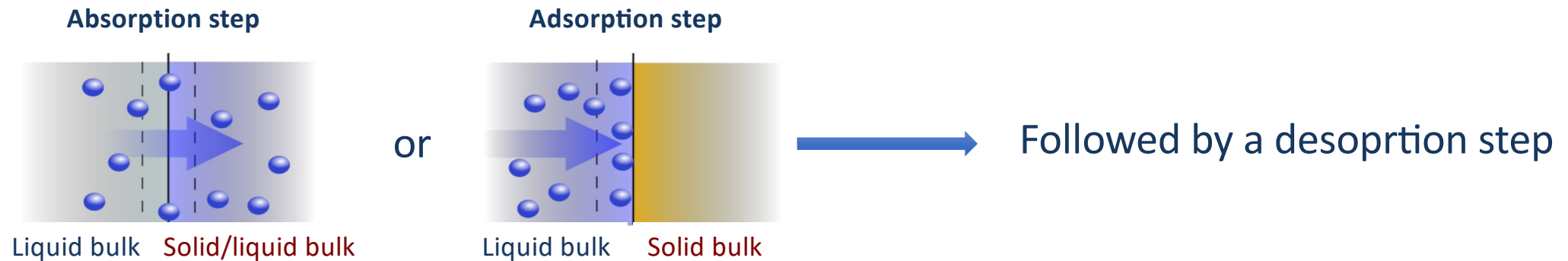


B

Chemist vs. Engineer when it comes to microextraction

Chemist

Simple, fast, green and selective methods for collecting and concentrating compounds prior to chromatographic analysis



Engineer

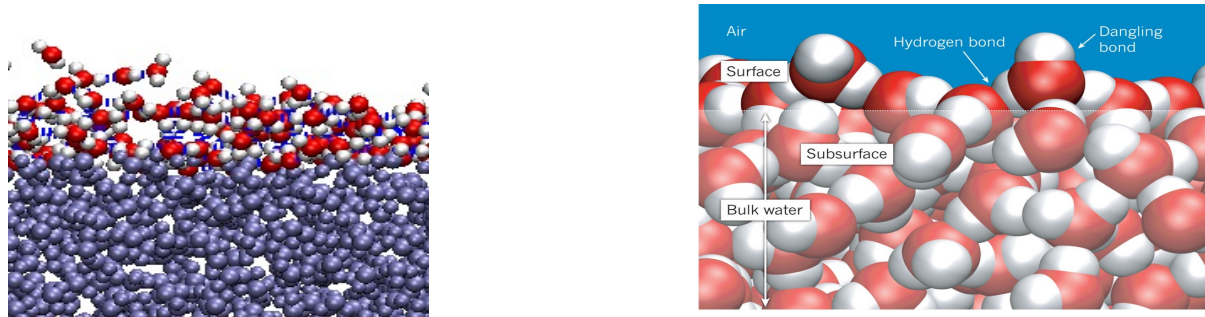
- Water interfaces with hydrophobic media (organic droplets, solid hydrophobic polymers, hydrophobic assembled structures, or even gas bubbles)
- Interphase mass transfer

Understanding interfaces and interphase mass transfer

Understanding the character of the near-interface zones and the mechanisms involved for interphase mass transfer is fundamental for understanding how target analytes interact with interfaces.

Debate 1.

Solutes can sense surface features within nm of the interface. Beyond this limited zone, interfaces are thought to be effectively invisible to solutes.



Proposed structures of the interface between liquid water and air

Debate 2.

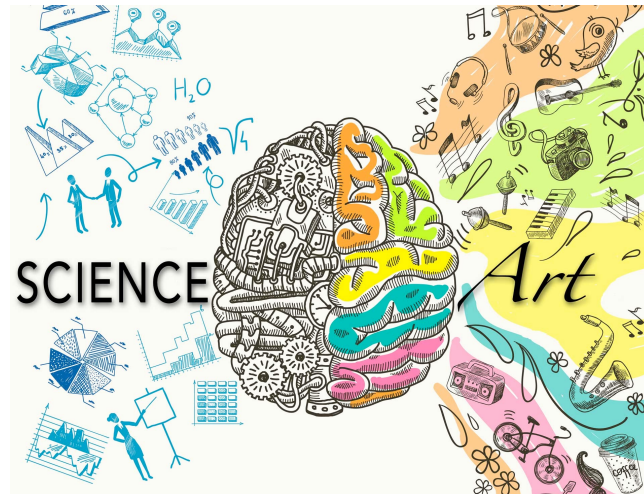
Preferential adsorption of OH^- at the interface was found to predominate even at neutral pH. Water/air interface (on the air side) is neutral for bulk pH ~ 3 (rather than at pH=7)

Real progress in sample preparation is slow

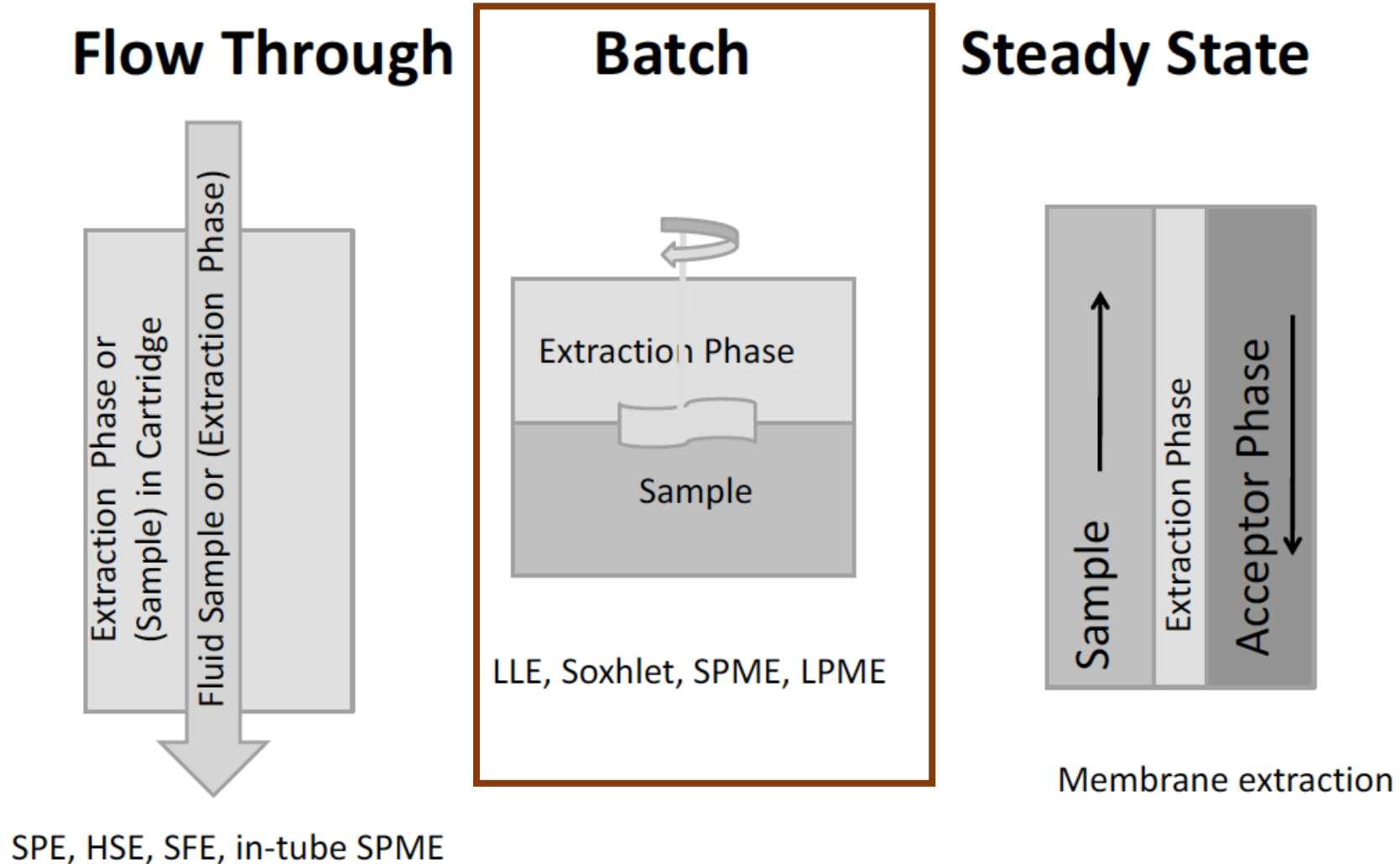
Fundamentals of extraction are much less developed and understood compared to physico-chemically simpler such as chromatography and mass spectrometry.

This situation creates an impression that rational design and optimization of extraction systems is not possible.

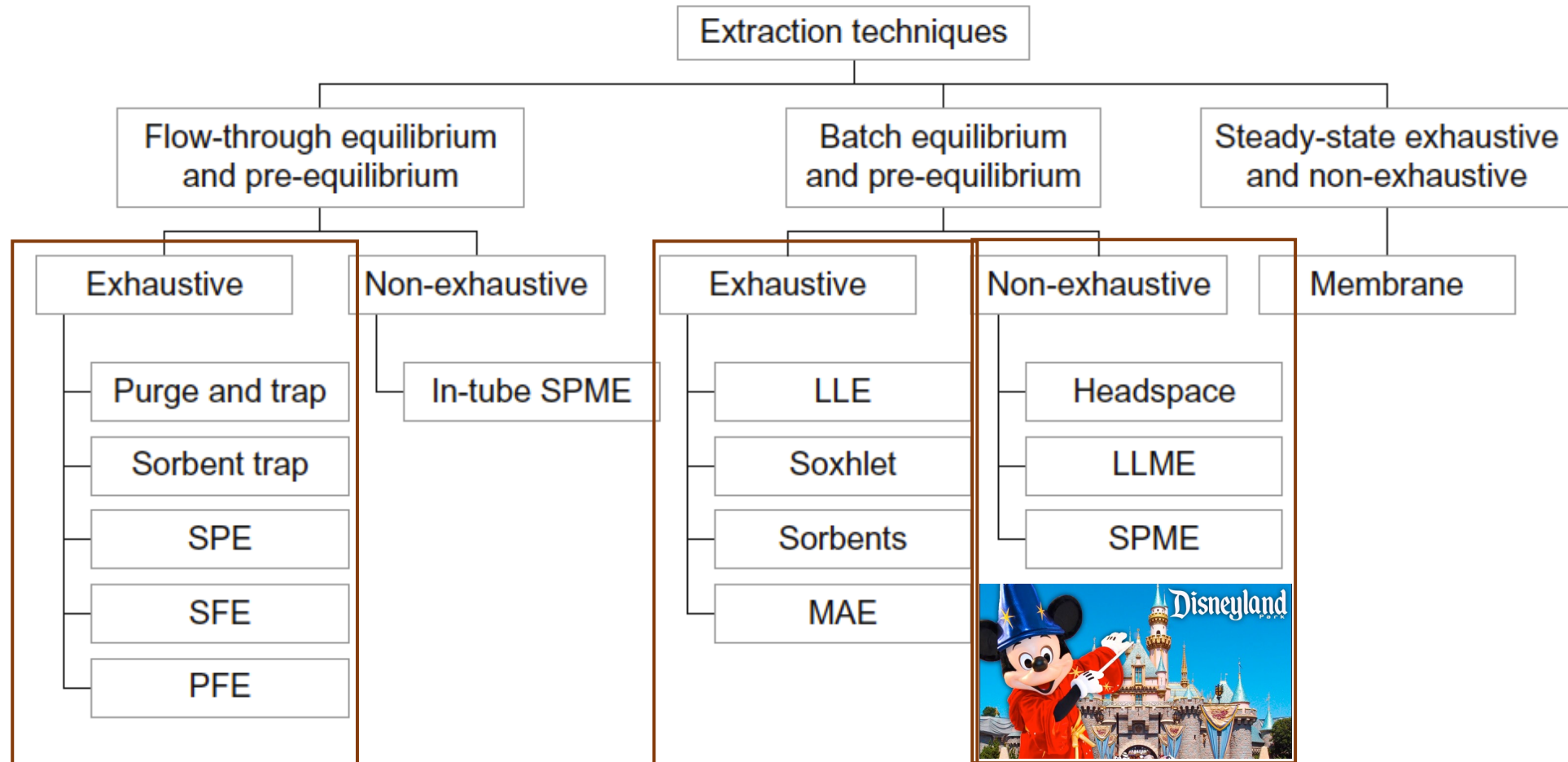
The development of sample prep procedures is considered to be 'art', not 'science'.



Classification of extraction methods

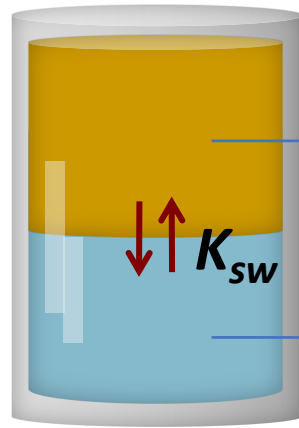


Classification of extraction techniques



Practitioners and regulatory agencies prefer exhaustive over non-exhaustive techniques

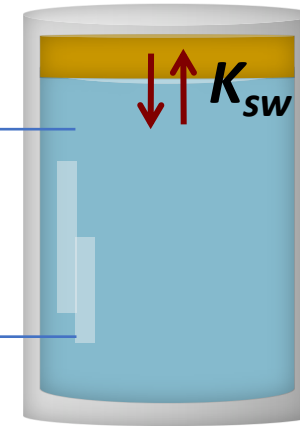
Sample preparation based on Microextraction



Extracting phase (V_e)

Aqueous sample (V_s)

Liquid Liquid Extraction



Microextraction

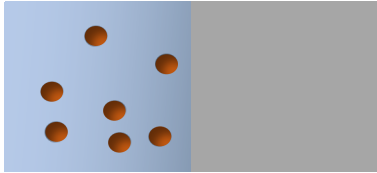
V_e/V_s volume ratio greatly reduced
(eg. 1 μL solvent/10 mL aqueous sample)

Strong analytical tools:

- Sensitive
- Solventless
- Fast
- Low cost
- Minimize sample size
- Energy saving

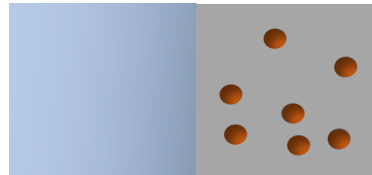
Exhaustive (LLE, SPE)

Before



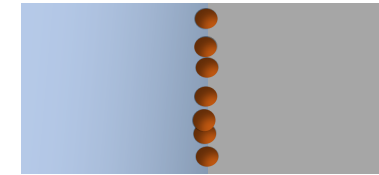
Sample Extracting phase

After



Sample Extracting phase

Absorption

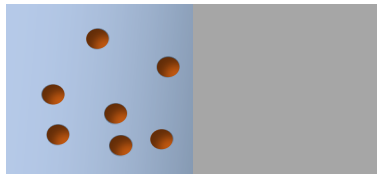


Sample Extracting phase

Adsorption

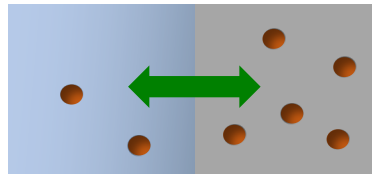
Non-Exhaustive or Equilibrium (SPME, SBSE, LPME)

Before



Sample Extracting phase

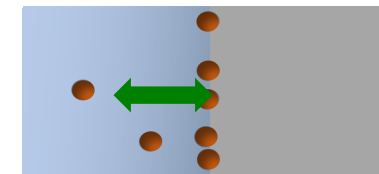
After



Sample Extracting phase

Absorption

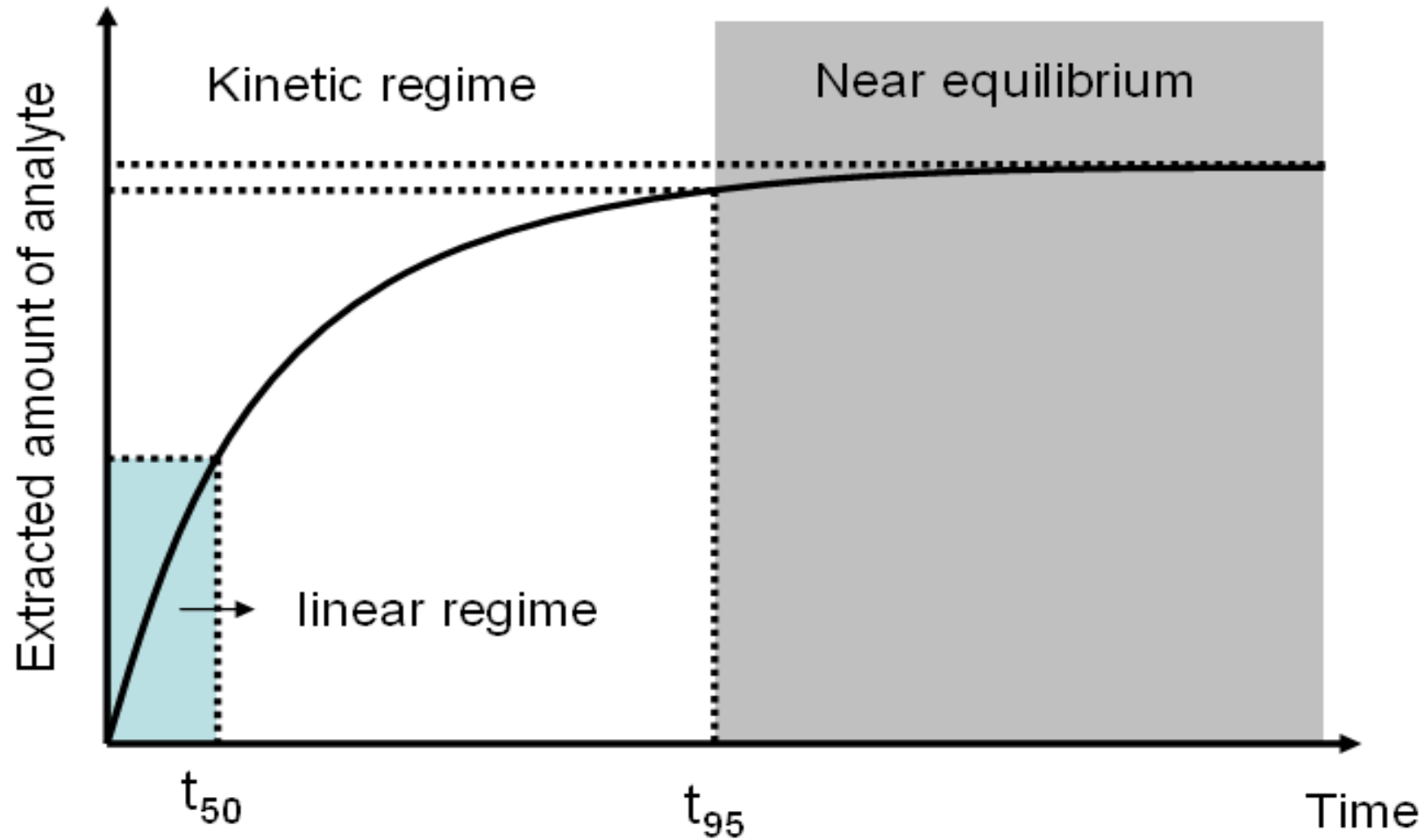
or



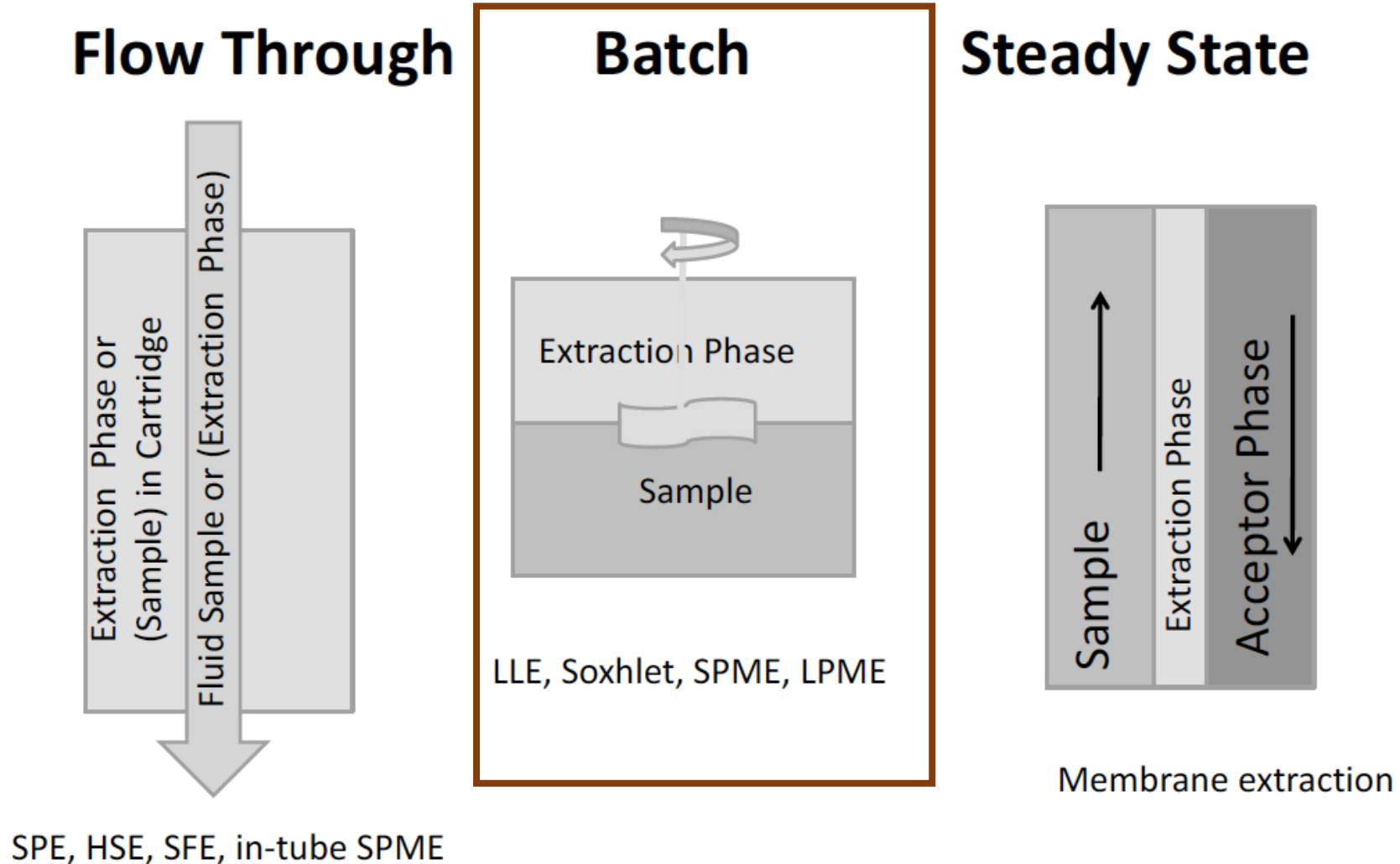
Sample Extracting phase

Adsorption

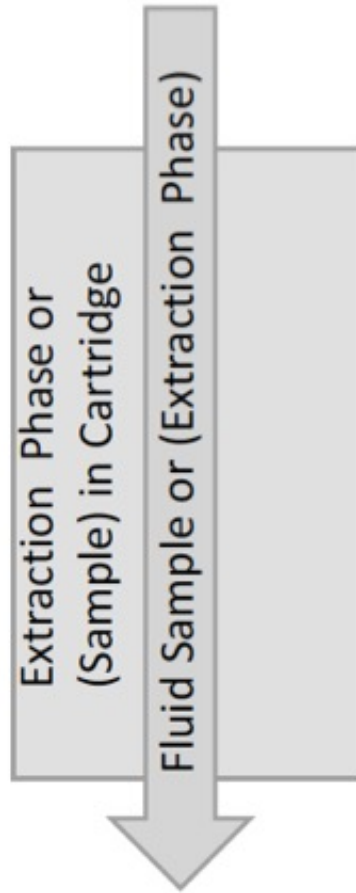
Extraction time profiles for equilibrium-based methods



Classification of extraction methods

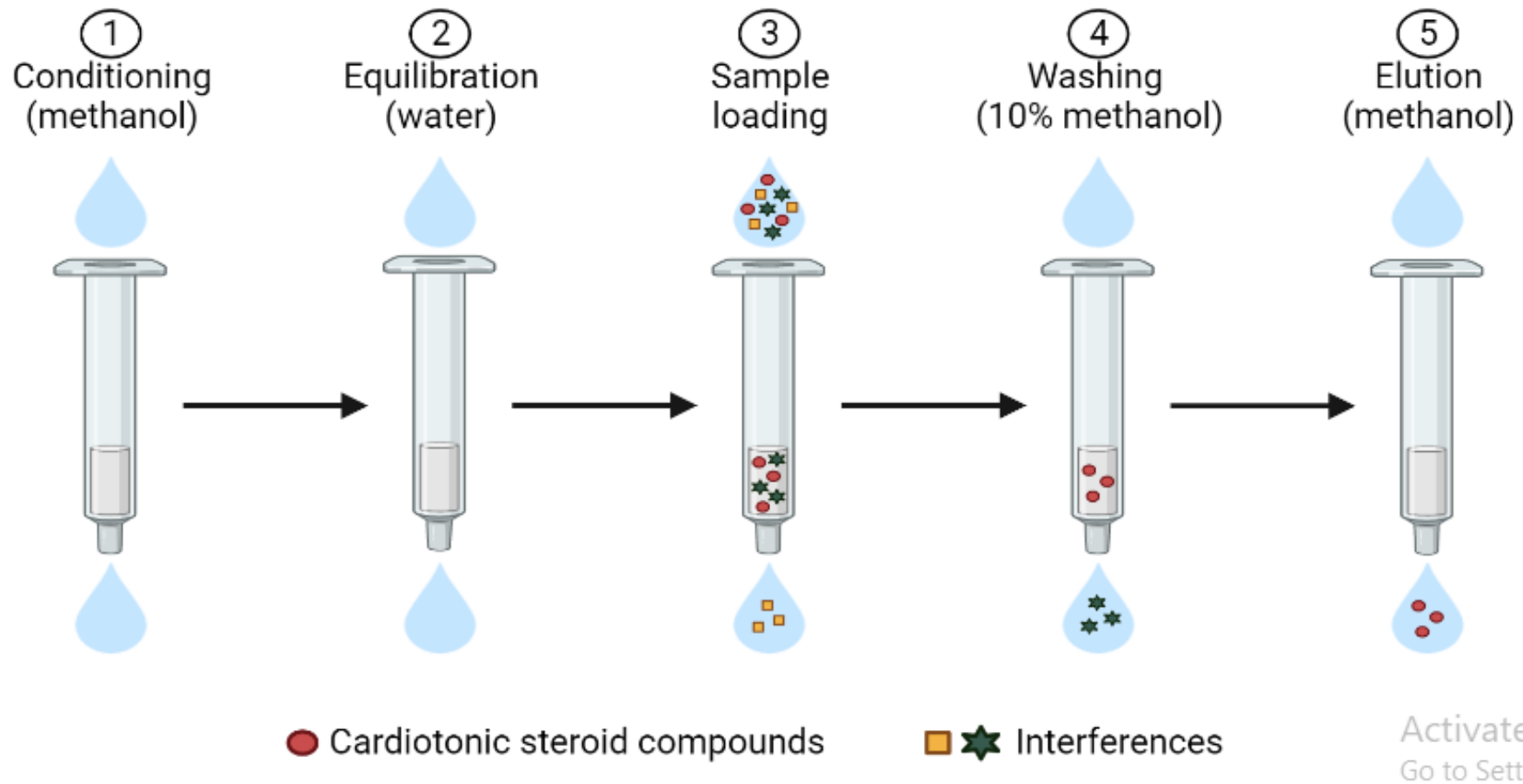


Flow Through



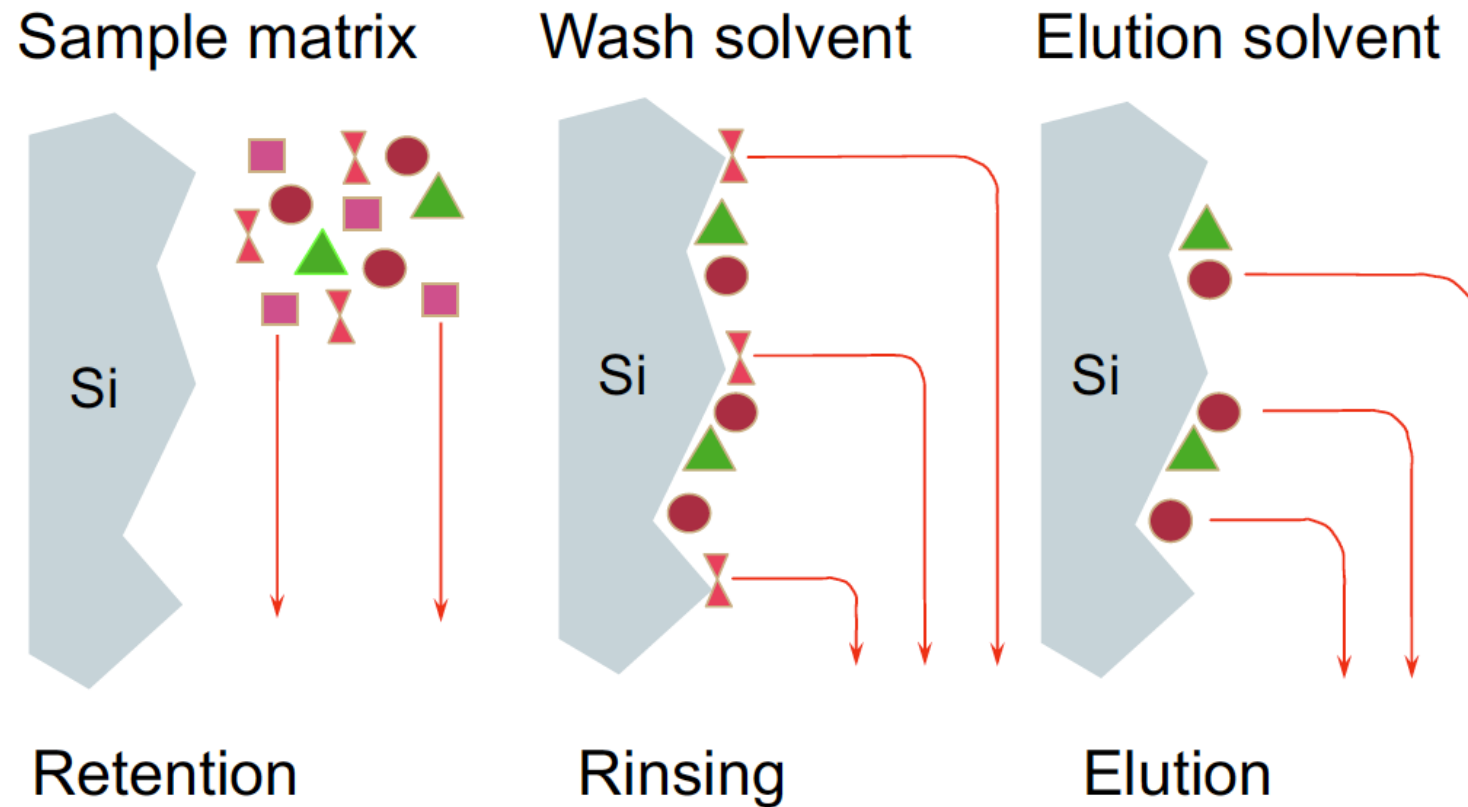
Solid Phase Extraction (SPE)



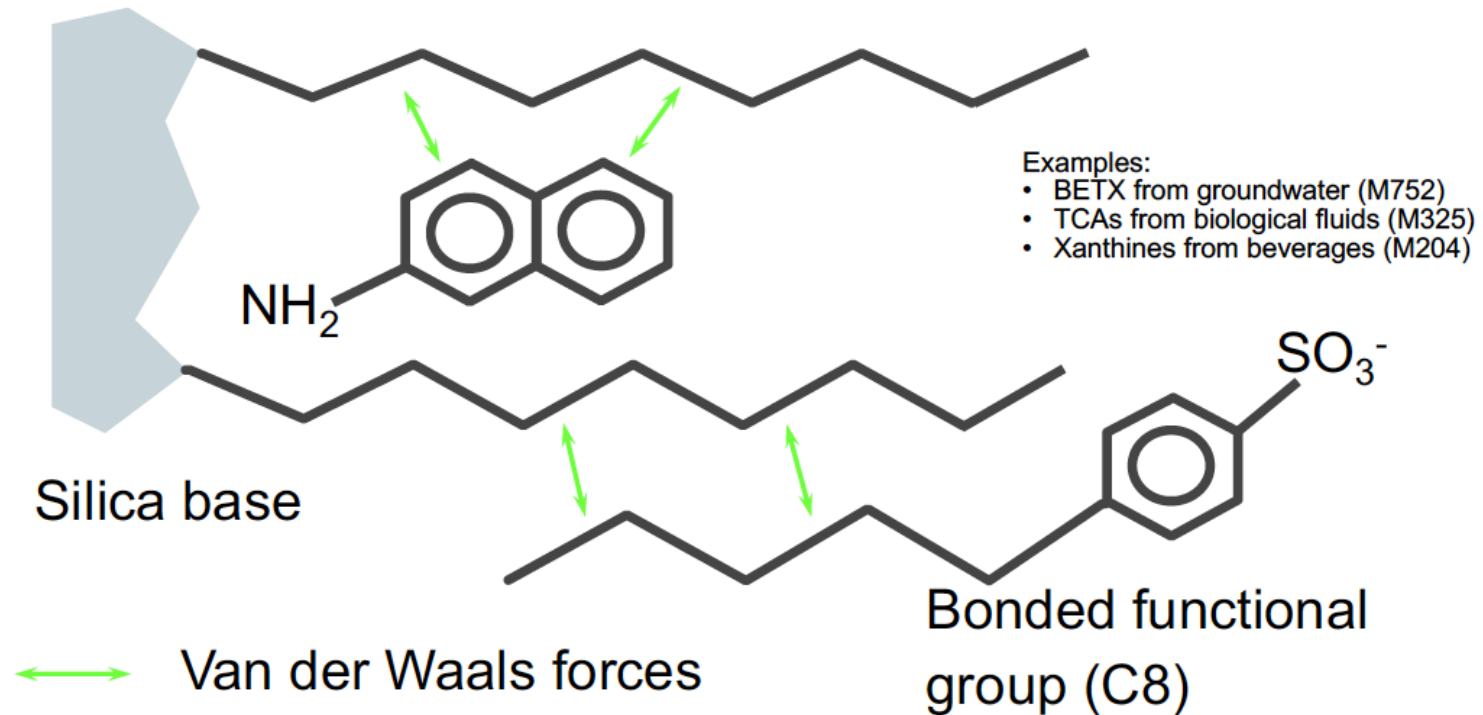


<https://www.youtube.com/watch?v=c2P1g-a3DIE>

WHAT HAPPENS ON THE SURFACE OF THE SOLID PHASE?



INTERACTIONS ON NON-POLAR PHASES



CLASSES OF SILICA-BASED SPE BONDED PHASES

NON-POLAR PHASES

C18	Octadecyl
C2	Ethyl
CH	Cyclohexyl
PH	Phenyl

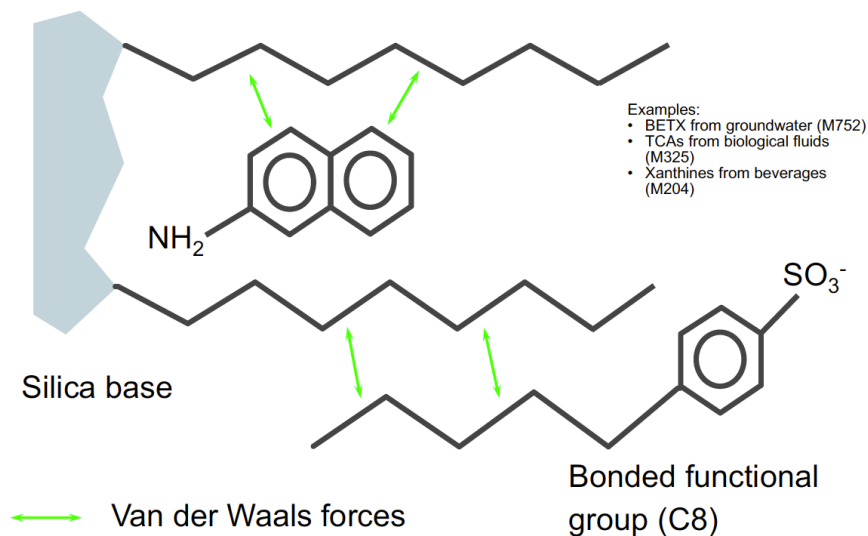
POLAR PHASES

CN	Cyanopropyl
2OH	Diol
NH ₂	Aminopropyl
SI	Silica

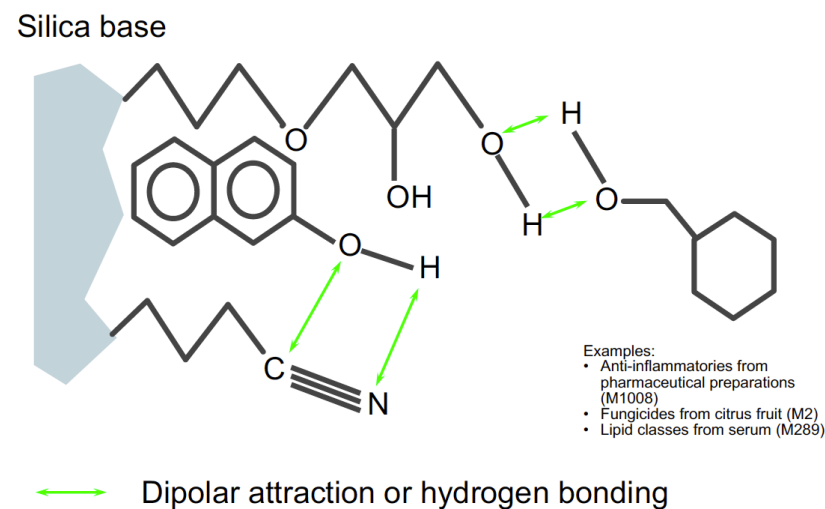


Increasing polarity

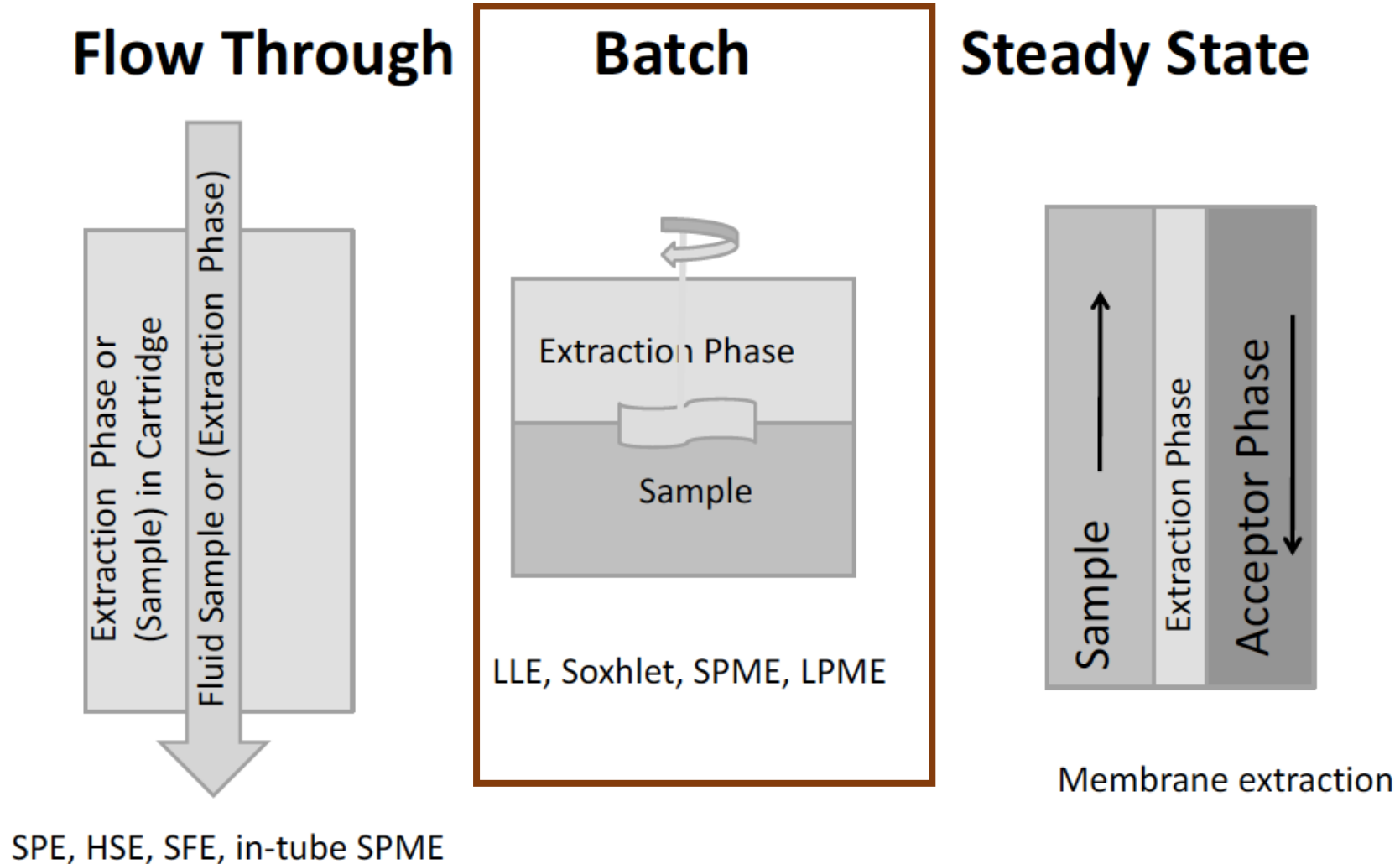
INTERACTIONS ON NON-POLAR PHASES



INTERACTIONS ON POLAR PHASES

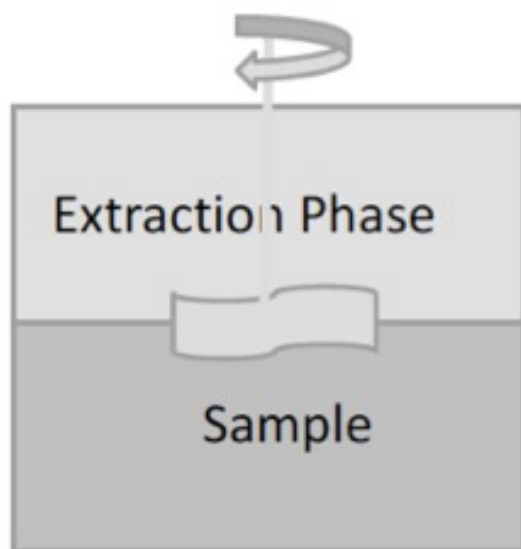


Classification of extraction methods

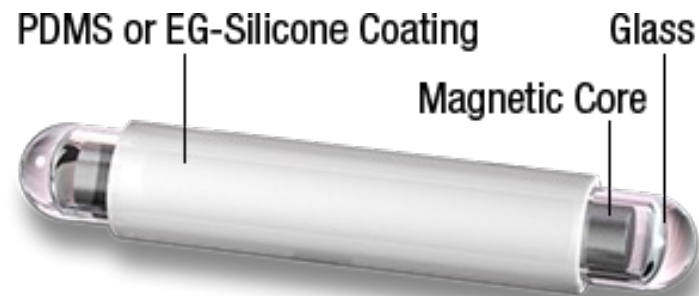


Batch

Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE)



LLE, Soxhlet, SPME, LPME



- Glass jacket length: 10- 20 mm
- Extraction phase thickness: 0.3-1.0 mm
- For PDMS extraction phase: mainly Van-der-Waals forces
- Many other extraction phases are also developed
- Recoveries: mainly exhaustive but microextraction is also common

Extraction of analytes with SBSE

1. Conditioning of the extraction phase

- Thermal conditioning (usually under inert atmosphere)
- Solvent conditioning
- Combination of thermal and solvent conditioning



Thermal conditioner
-vacuum oven



Thermal conditioner
-from Gerstel

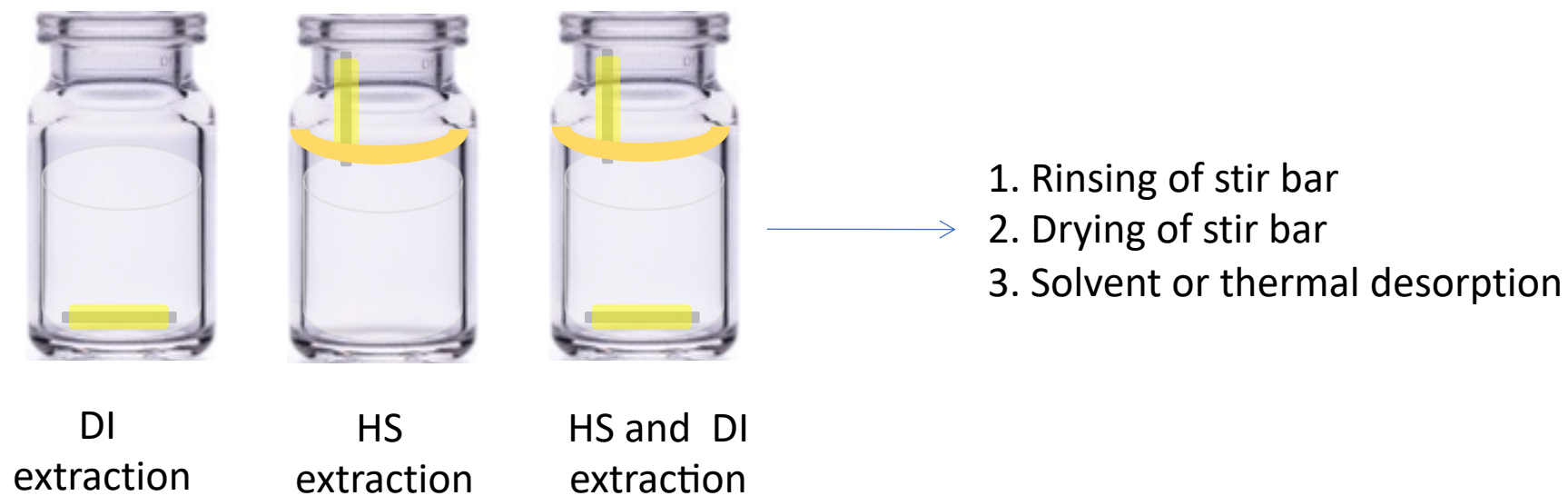


Solvent conditioning
common solvents
MeOH/ACN/DCM

Extraction of analytes with SBSE

2. Extraction modes

- Direct immersion (DI) extraction: polar and semi-volatiles
- Head space extraction (HS): volatiles
- Combination of DI and HS: wide range of coverage

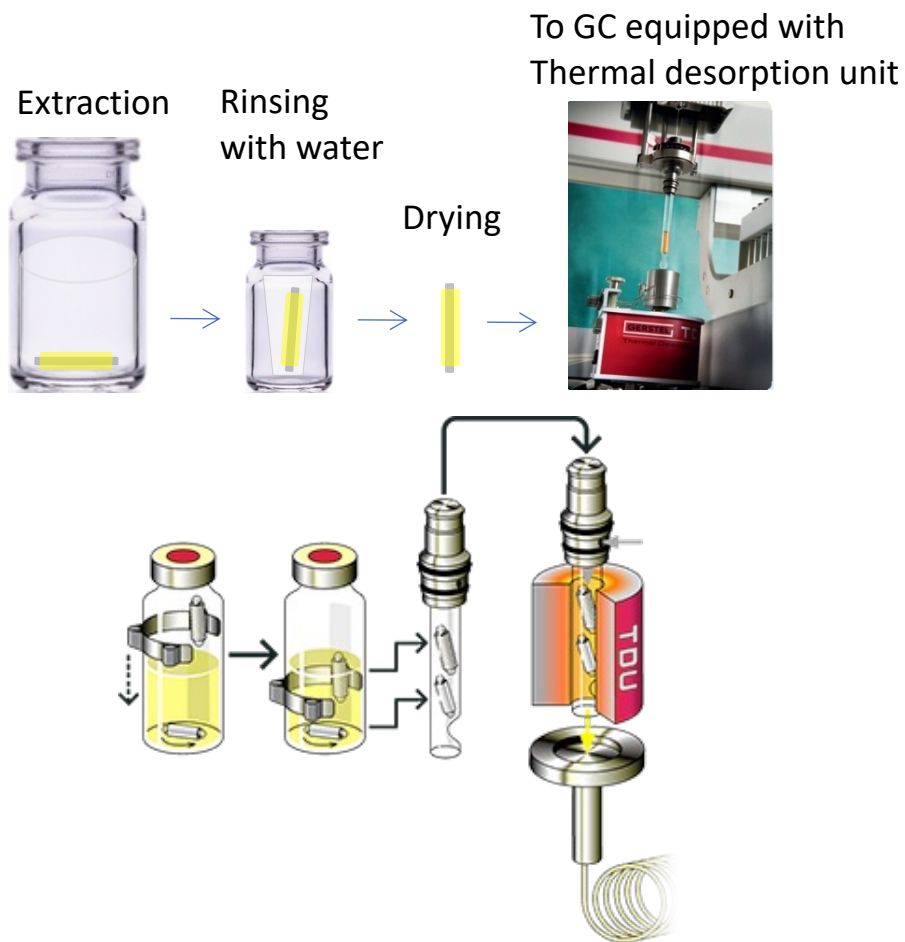


Desorption of extracted analytes from SBSE (back extraction)

Thermal desorption on GC

Analytes which are:

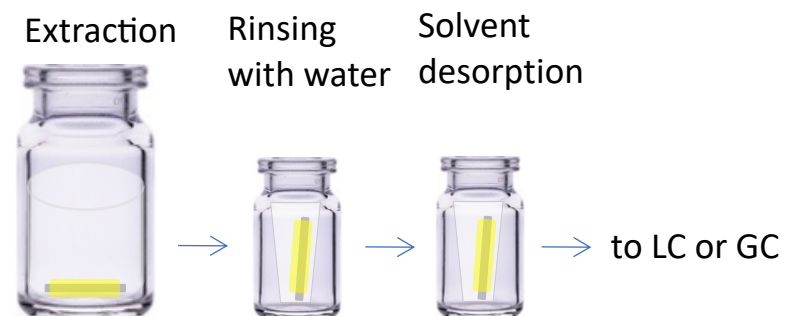
- Thermally stable
- GC amenable



Solvent desorption for GC/LC

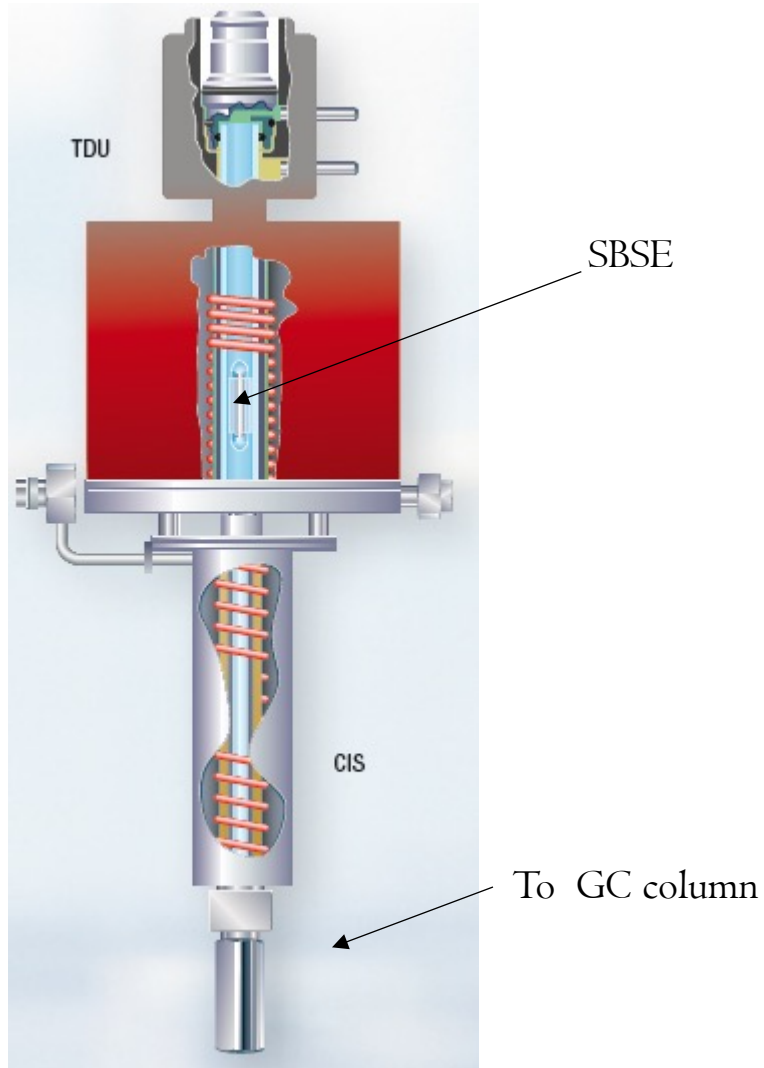
Analytes which are:

- Thermally labile
- LC amenable

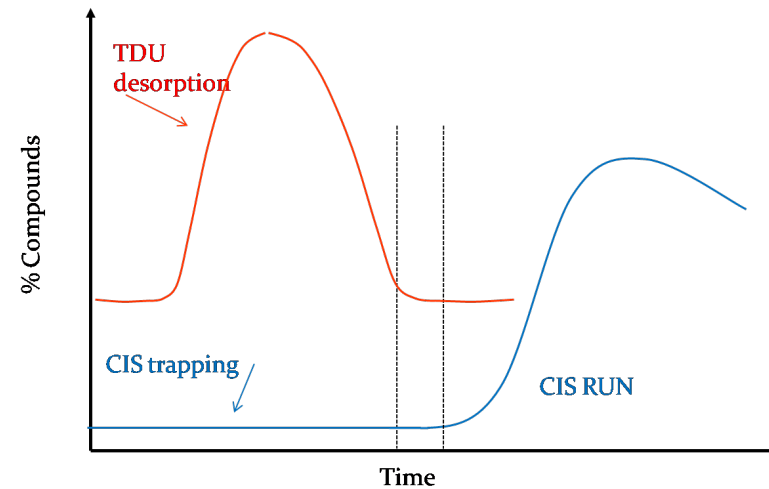
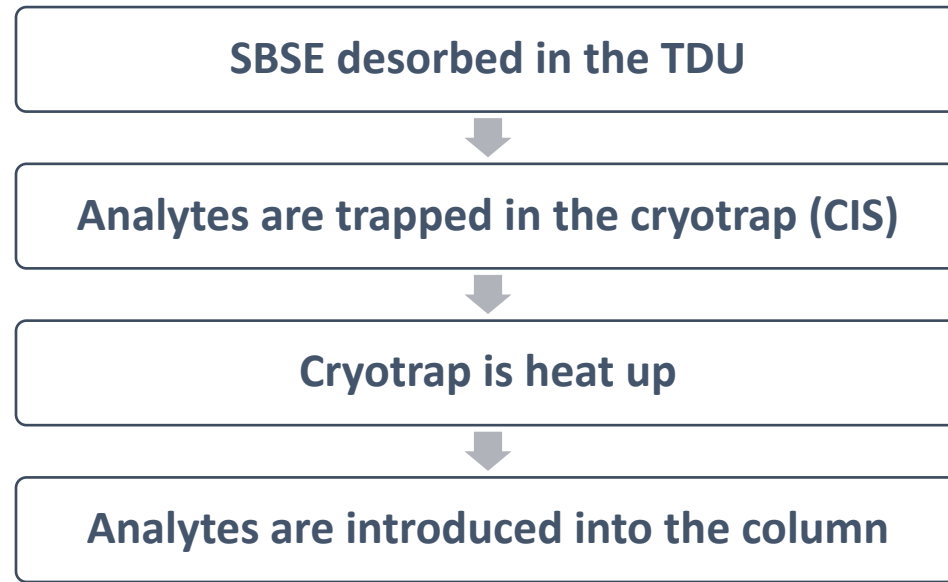


GC injection process

Thermal Desorption Basics

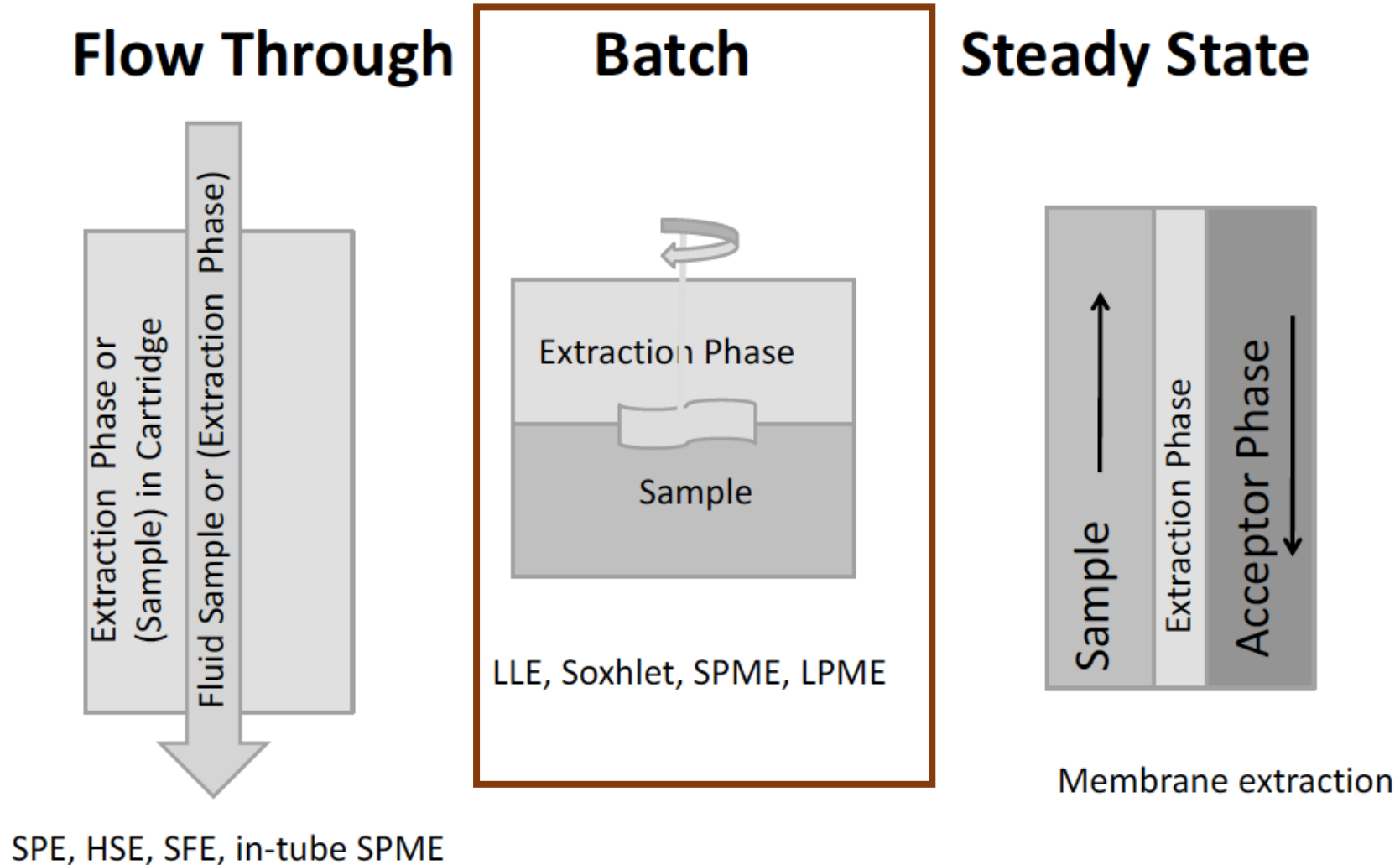


Picture from GERSTEL website



E. Boyaci, Sample Prep Course 2017

Classification of extraction methods

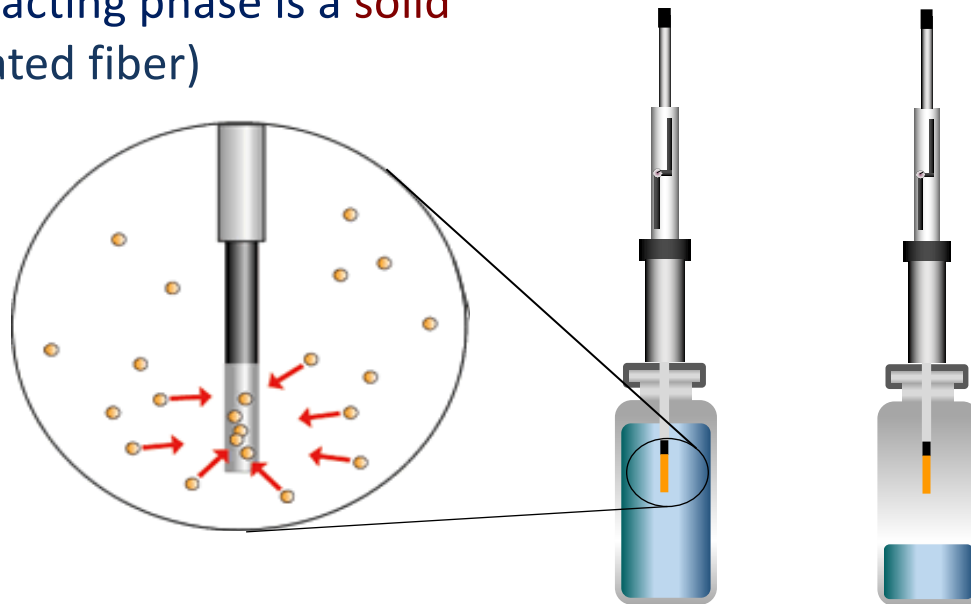


Defining microextraction

Simple, fast, green and selective sample preparation methods
Small amount of extracting phase compared to the sample

Solid Phase Microextraction

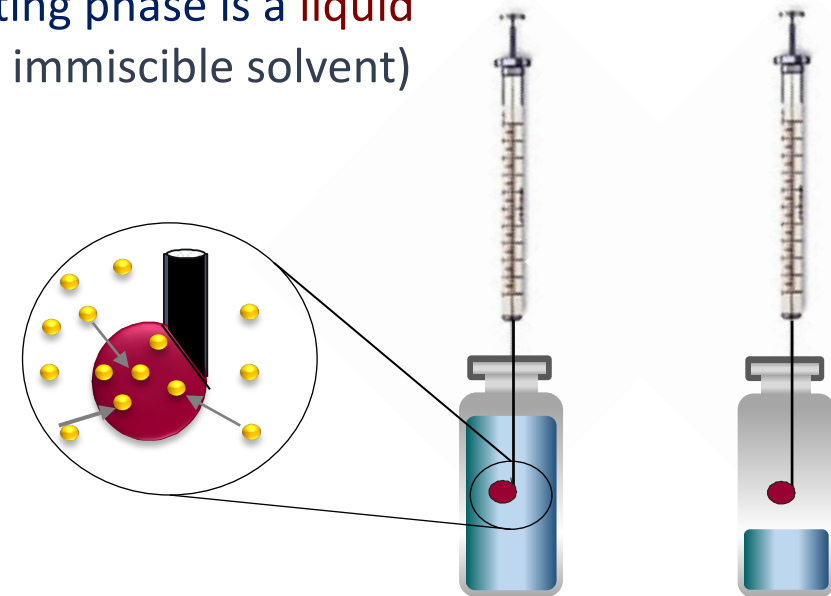
Extracting phase is a **solid**
(coated fiber)



Immersion Headspace

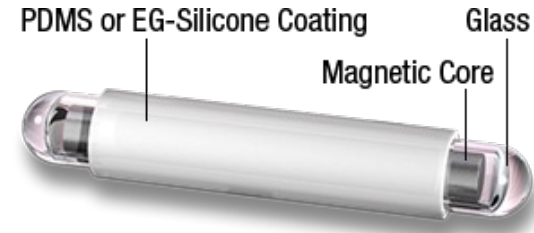
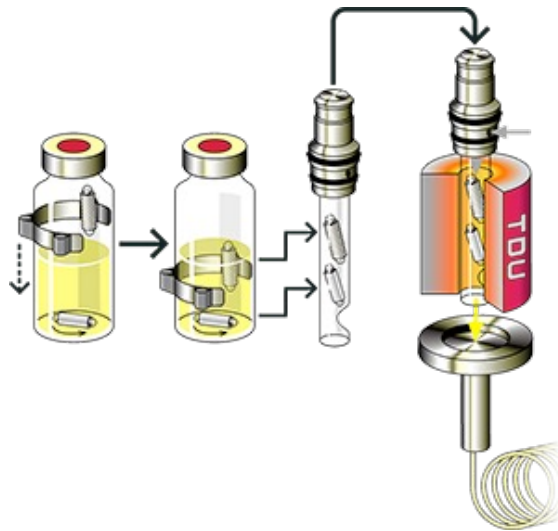
Single Drop Microextraction

Extracting phase is a **liquid**
(water immiscible solvent)

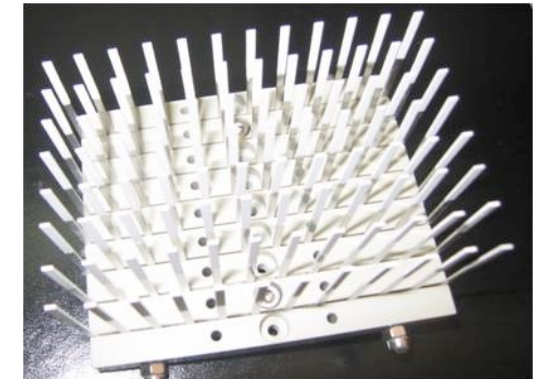
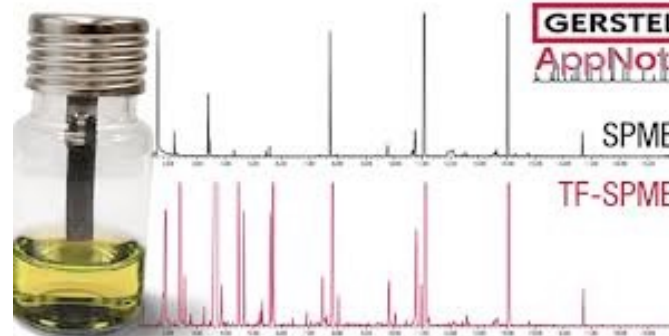


Immersion Headspace

Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE)

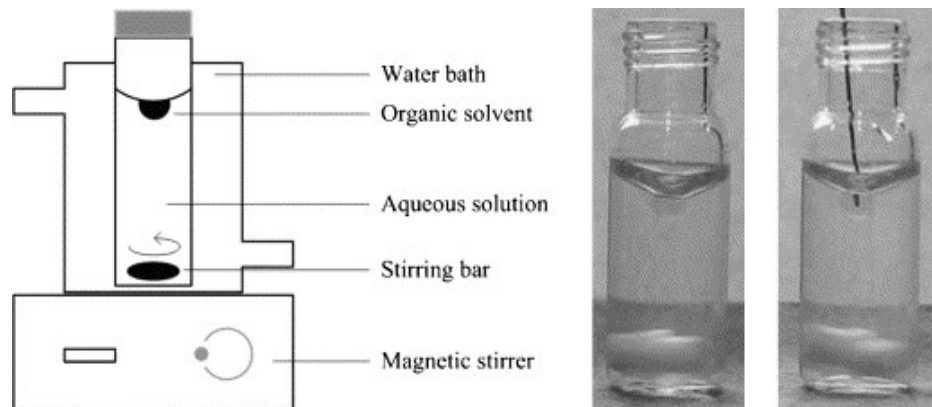


Thin Film Microextraction (TFME)

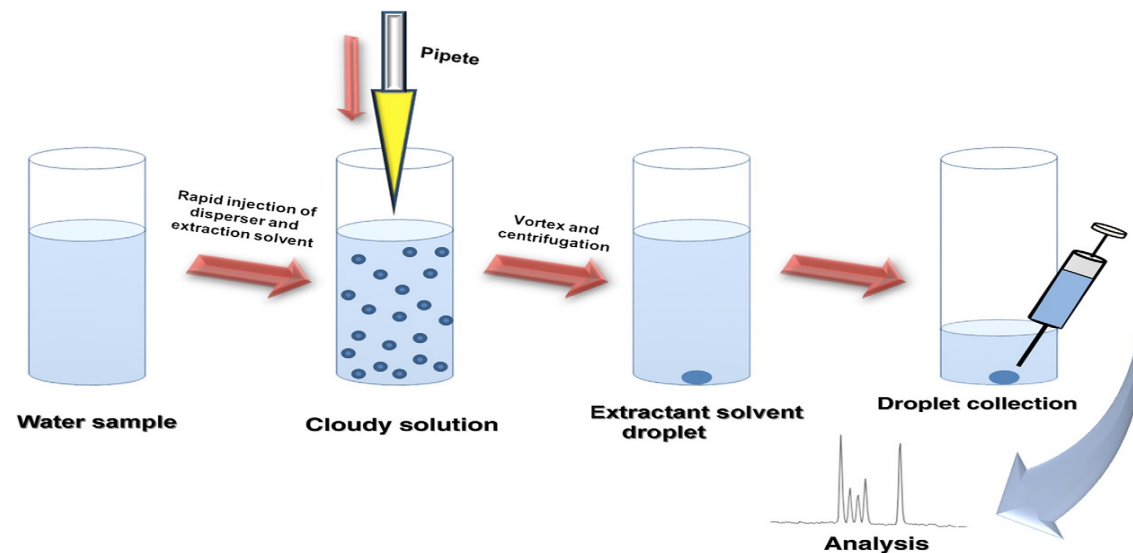


Liquid-phase microextraction or Liquid-Liquid Microextraction

Directly suspended droplet microextraction

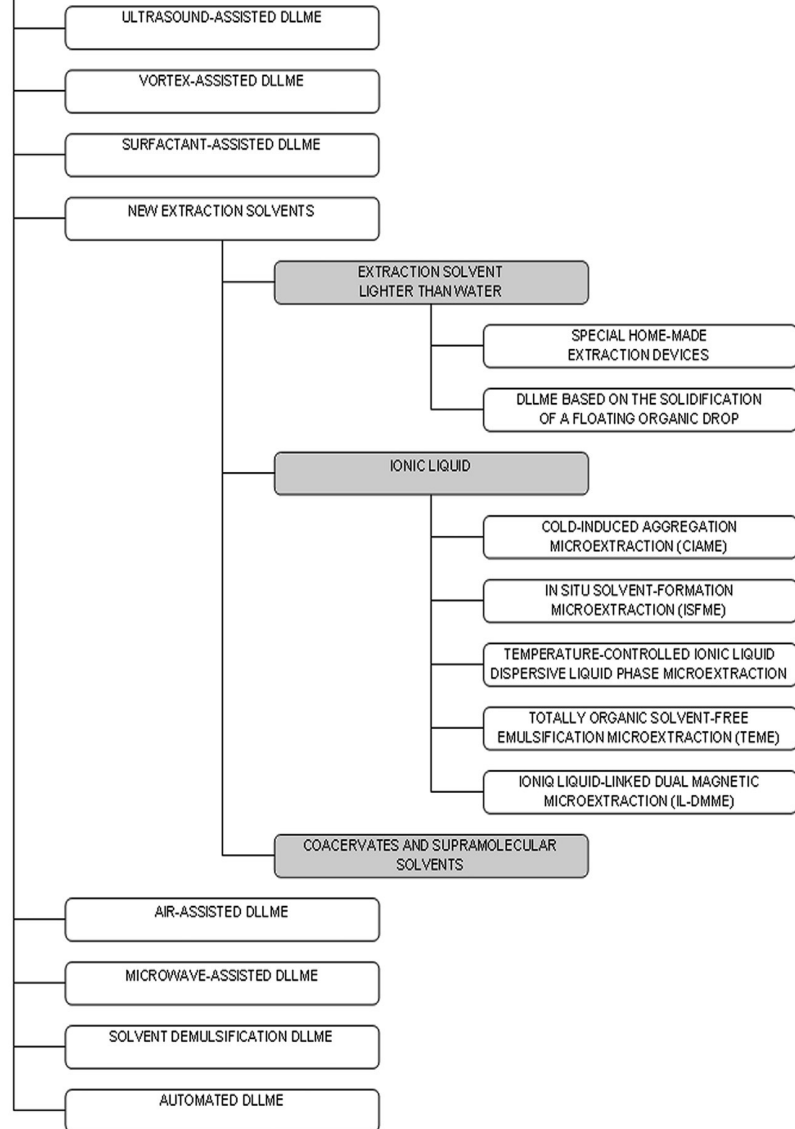


Dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME)



Liquid-Liquid microextraction methods (all rely on dispersion)

ADVANCES IN DLLME TECHNIQUE

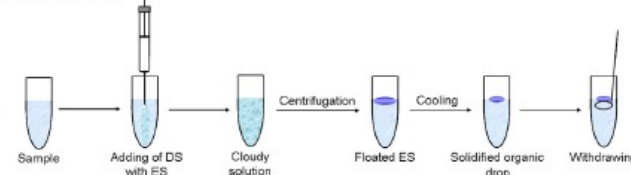


L. Kocárová et al. / Microchemical Journal 102 (2012) 11–17

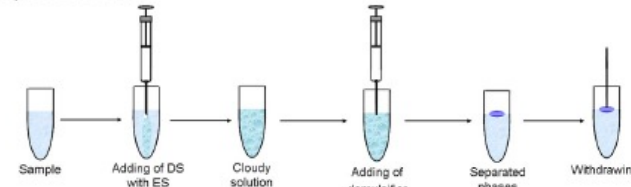
A) Conventional DLLME



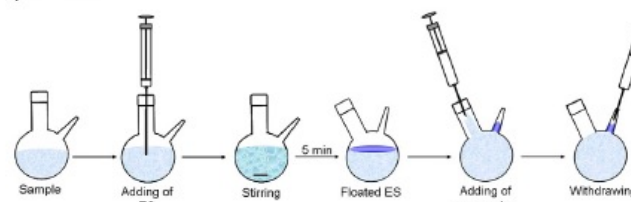
B) DLLME-SFO



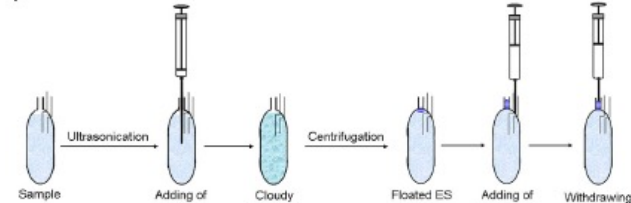
C) LDS-SD-DLLME



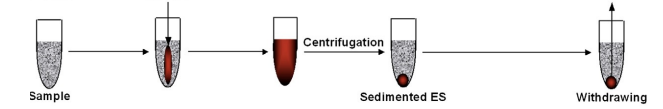
D) MSA-LPME



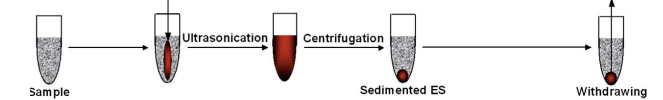
E) USAEME



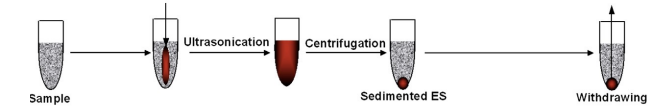
DLLME



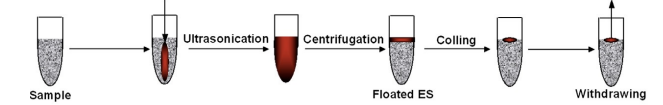
ISAEME



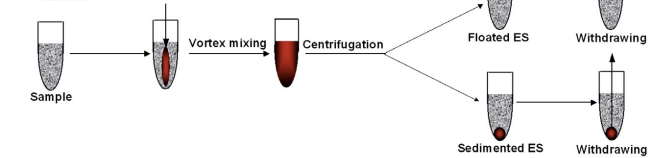
IASEME



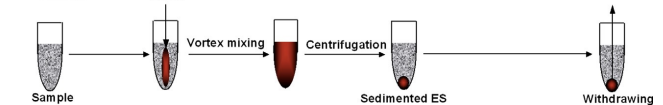
ISAE-SFODME



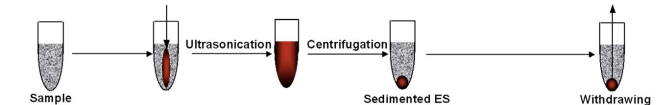
/ALLME



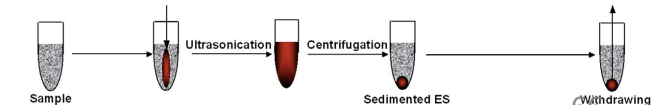
/SLLME



JA-DLLME

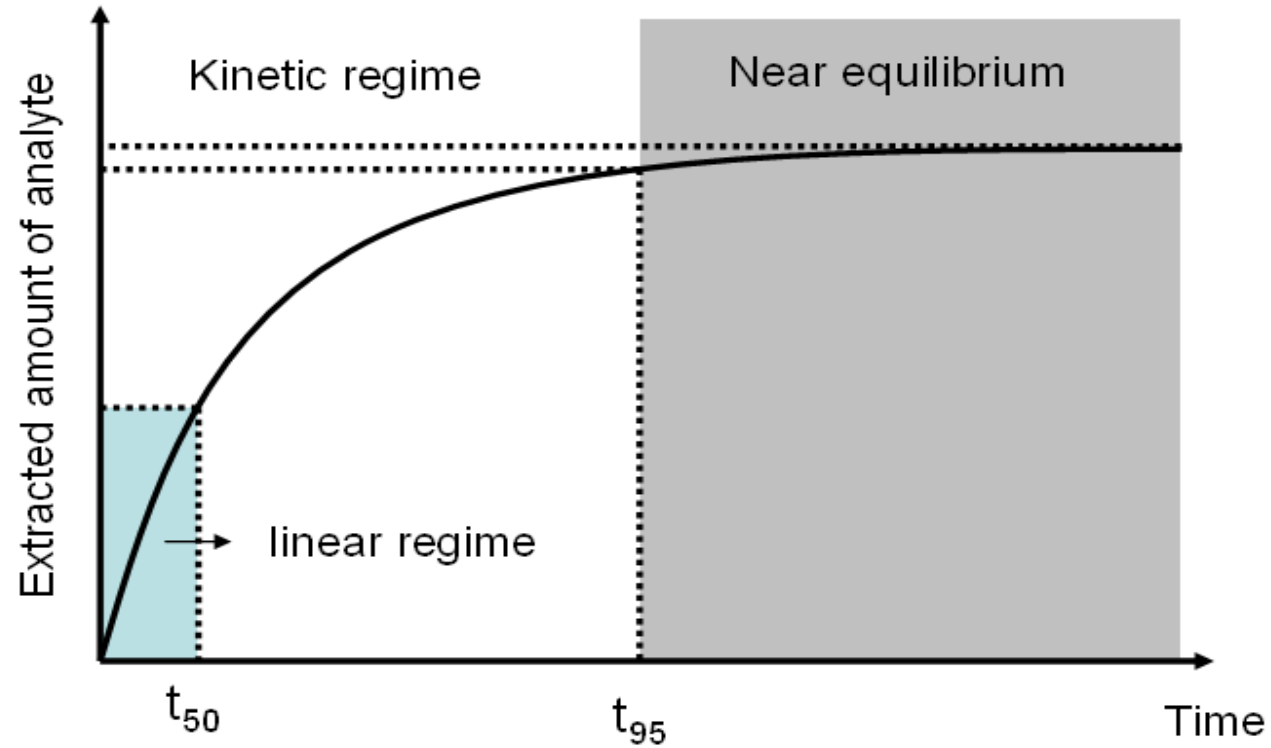


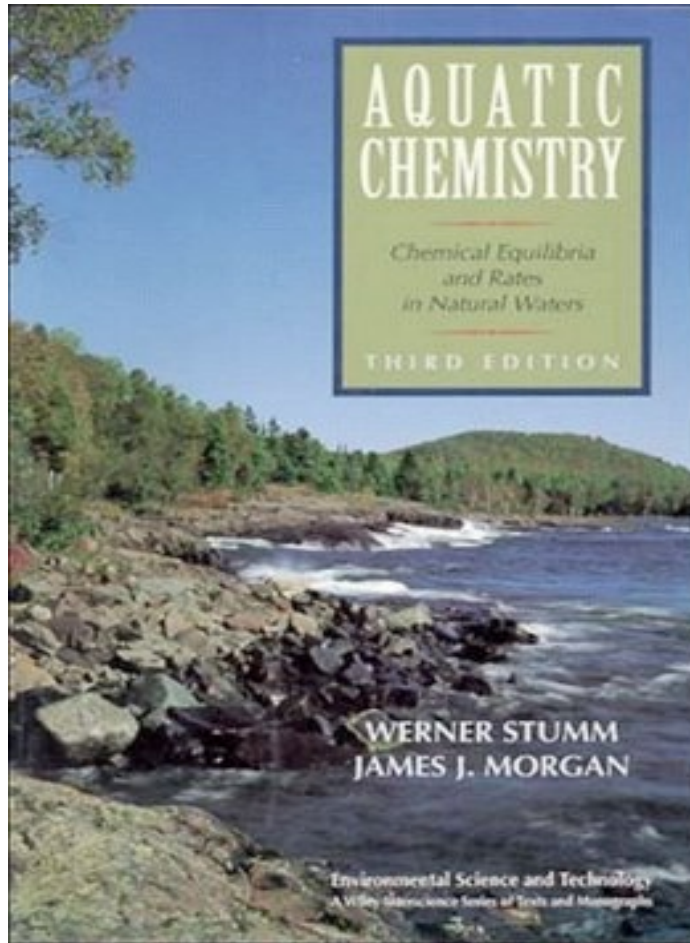
JA-IL-DLLME



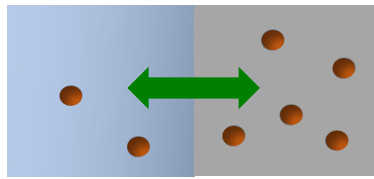
Our tools

@Equilibrium

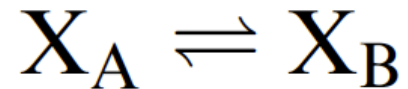




Immersion sampling-Two-phase system (looks ugly but it's not)



Sample Extracting phase



$$K_D = \frac{[X]_B}{[X]_A}$$

Nernst distribution law
(distribution between phases A and B)

Octanol-water: K_{ow}

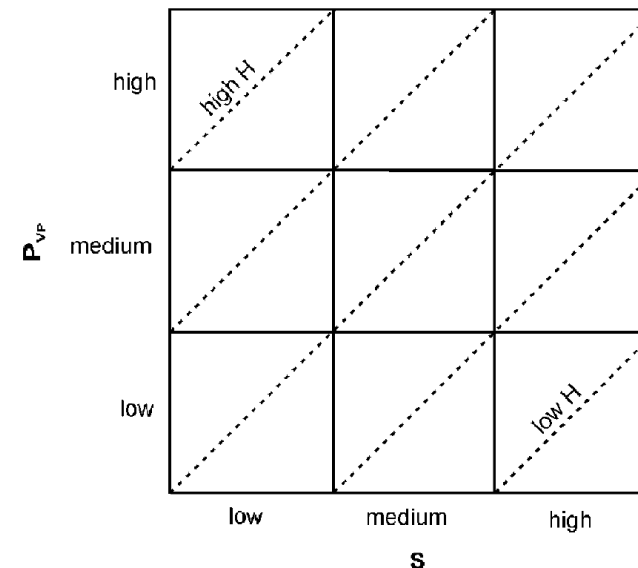
Fiber-water: K_{fs}

$$K_D = \frac{[X]_B}{[X]_A} = K_{fs} = \frac{C_f}{C_s}$$

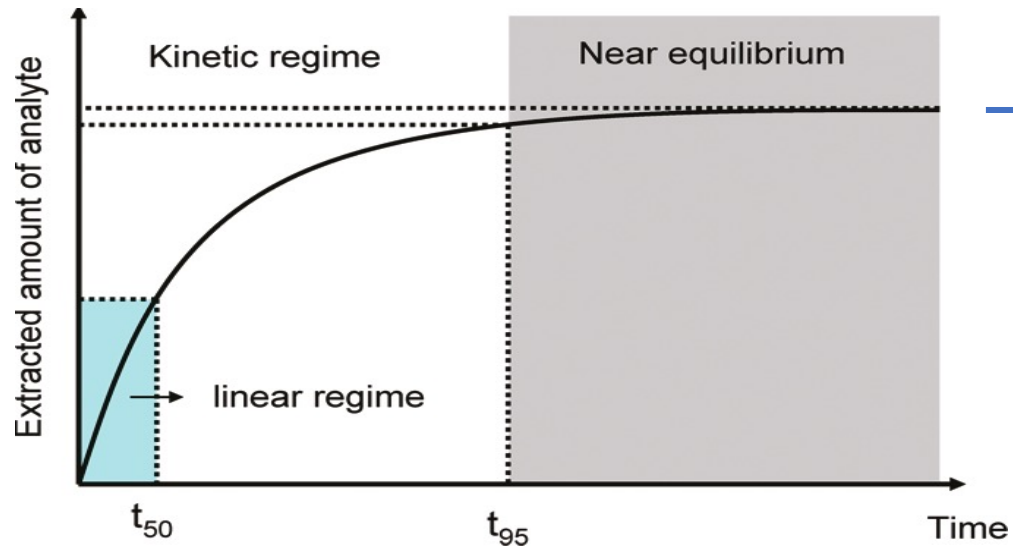
Air-water: K_H or H

$$H = \frac{P_{vp}}{S}$$

$$H' = K_D = \frac{[X]_G}{[X]_L}$$



Immersion sampling-Two-phase system (looks ugly but it's not)



$$n = \frac{K_{es}V_eV_sC_0}{K_{es}V_e + V_s}$$

For : $V_s \gg K_{es}V_e$

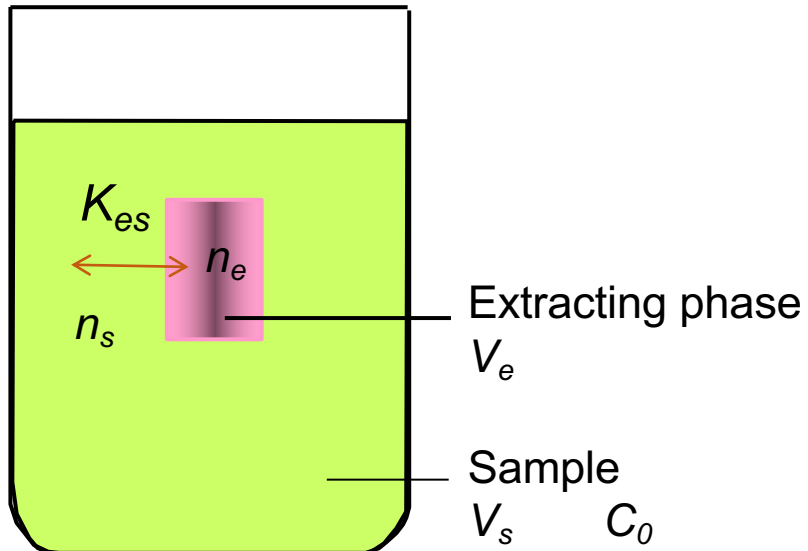
For : $K_{es}V_e \gg V_s$

$$n = K_{es}V_eC_0$$

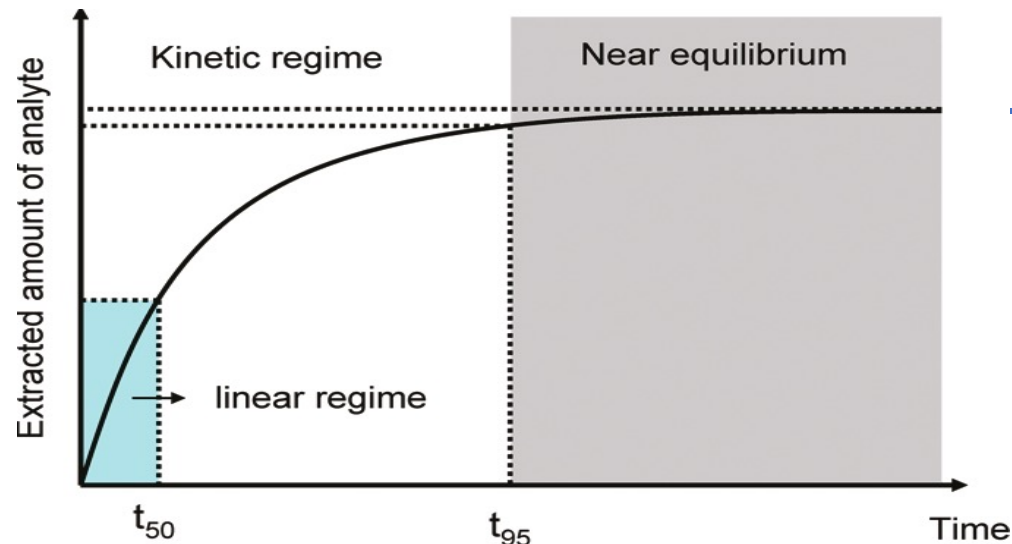
(On-site sampling)

$$n = V_sC_0$$

(Exhaustive sampling)

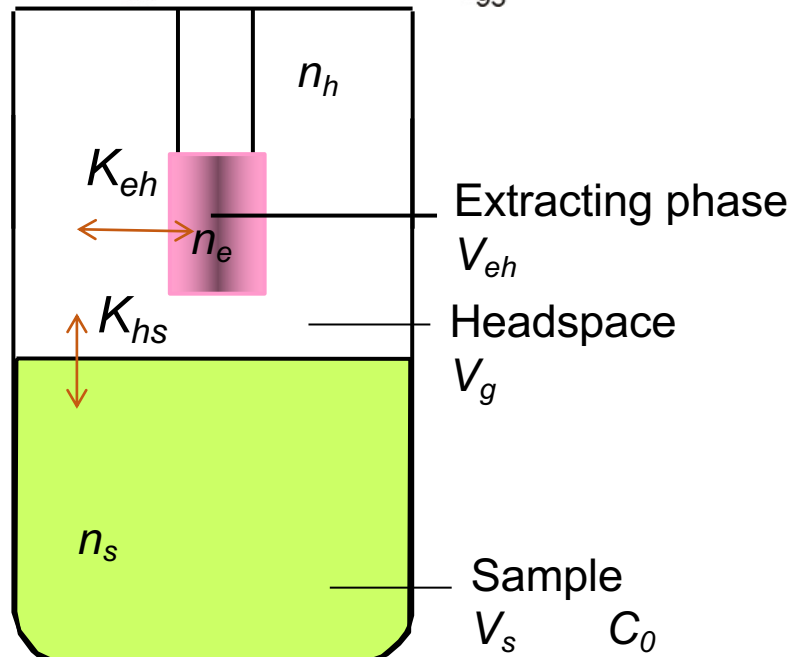


Headspace sampling-Three phase system (looks ugly but it's not)



$$n = \frac{K_{eh}K_{hs}V_eV_sC_0}{K_{eh}K_{hs}V_e + K_{hs}V_h + V_s}$$

- The equation states that, the amount of analyte extracted is independent of the location of the extracting phase in the system.
- For volatiles, $K_{hs} \sim 1$, V_h can be neglected only when it is close to zero (two-phase system).
- Semi-volatiles have very low K_{hs} ; therefore, $K_{hs}V_h \sim 0$



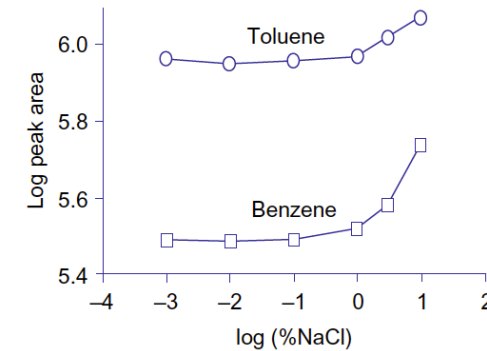
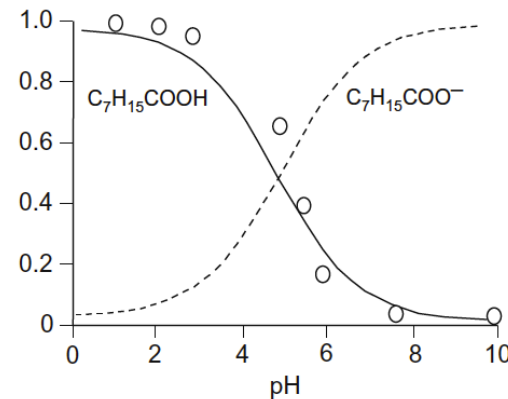
Effect of Extraction Parameters on Distribution Constants

- Polarity of Sample Matrix and Coating Material
- Temperature (increase of distribution constants)

$$K_{fs} = K_0 \exp \left[-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$

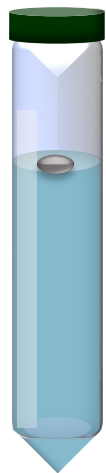
- Salting (theory examined in LLE but not in eg. SPME)

- pH
$$K = K_0 \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]}$$

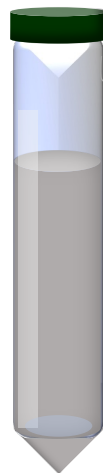


Challenges even when working at equilibrium

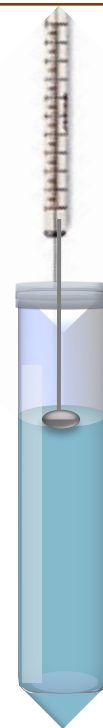
Vortex-Assisted Liquid Liquid Microextraction (VALLME)



Step 1:
Octanol microdrop
on top of the sample



Step 2:
Vortex agitation/ Fine
droplets



Step 3:
Centrifugation/
Microdrop collection

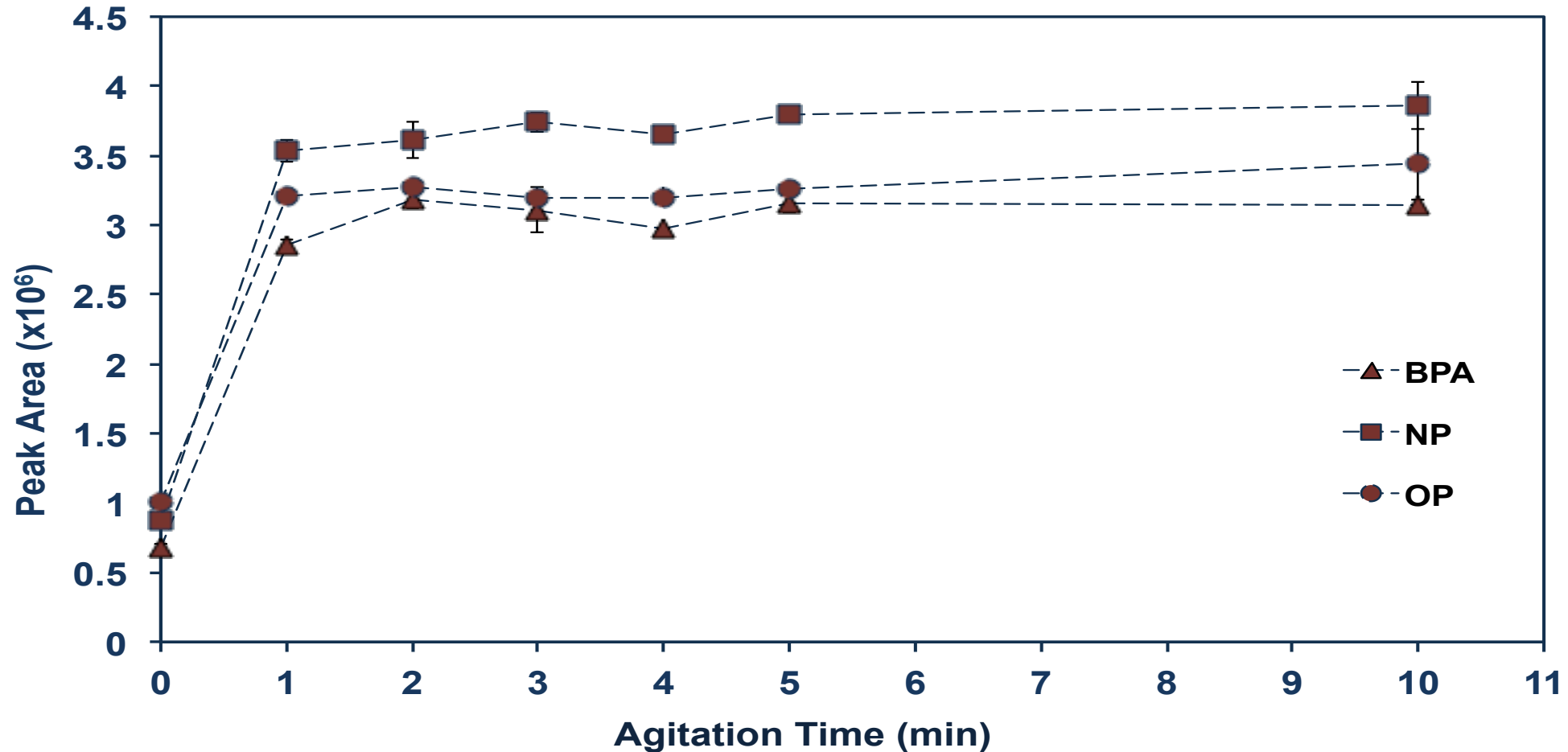


Analysis of: Octylphenol, Nonylphenol and Bisphenol-A (Top cited article, *Talanta*)
Perfluorooctane sulfonate (PFOS)

A rapid tool for K_{ow} determination

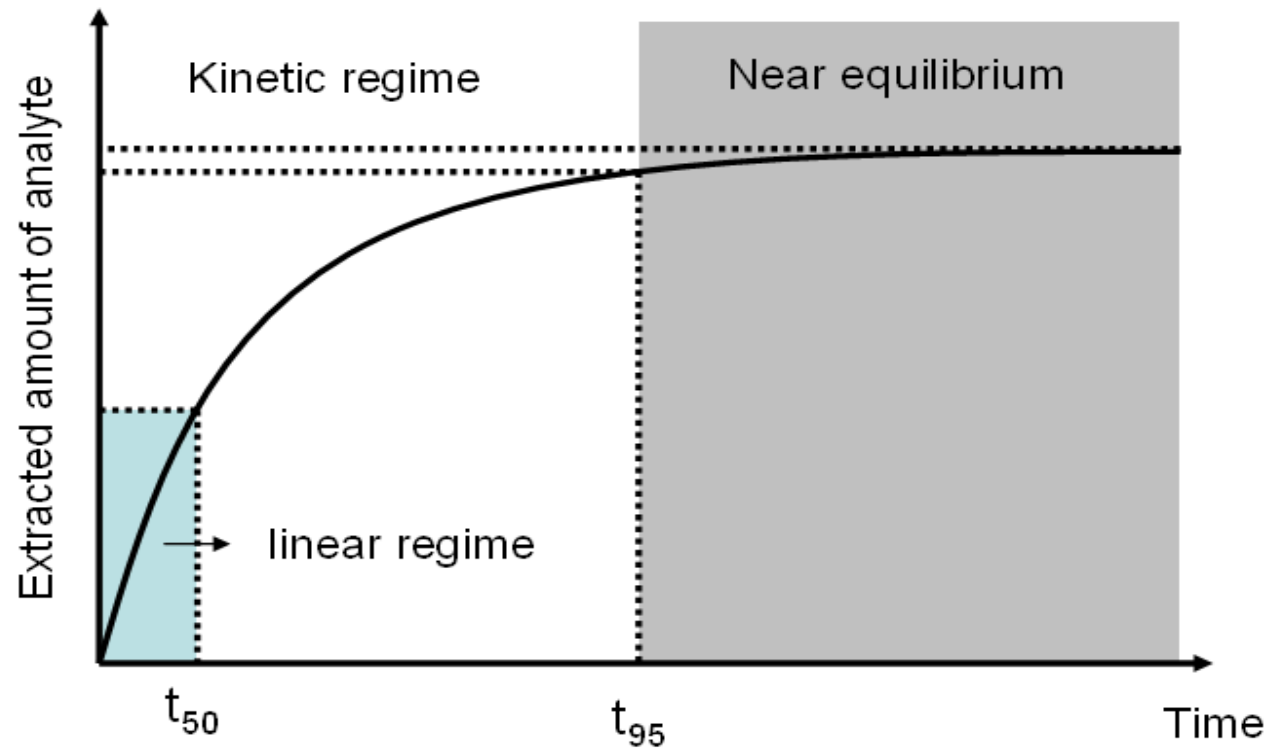
Yiantzi et al., Talanta 80 (2010) 2017; Papadopoulou et al., Analytica Chimica Acta 691 (2011) 56; I.P. Roman et al., J. Chromatogr. A, 1330 (2014) 1

VALLME: Octylphenol, Nonylphenol and Bisphenol-A



50 μ L octanol; 20 mL aqueous working standards 10 μ g/L
vortex agitator set at 2650 rpm; 2 min centrifugation at 3500 rpm

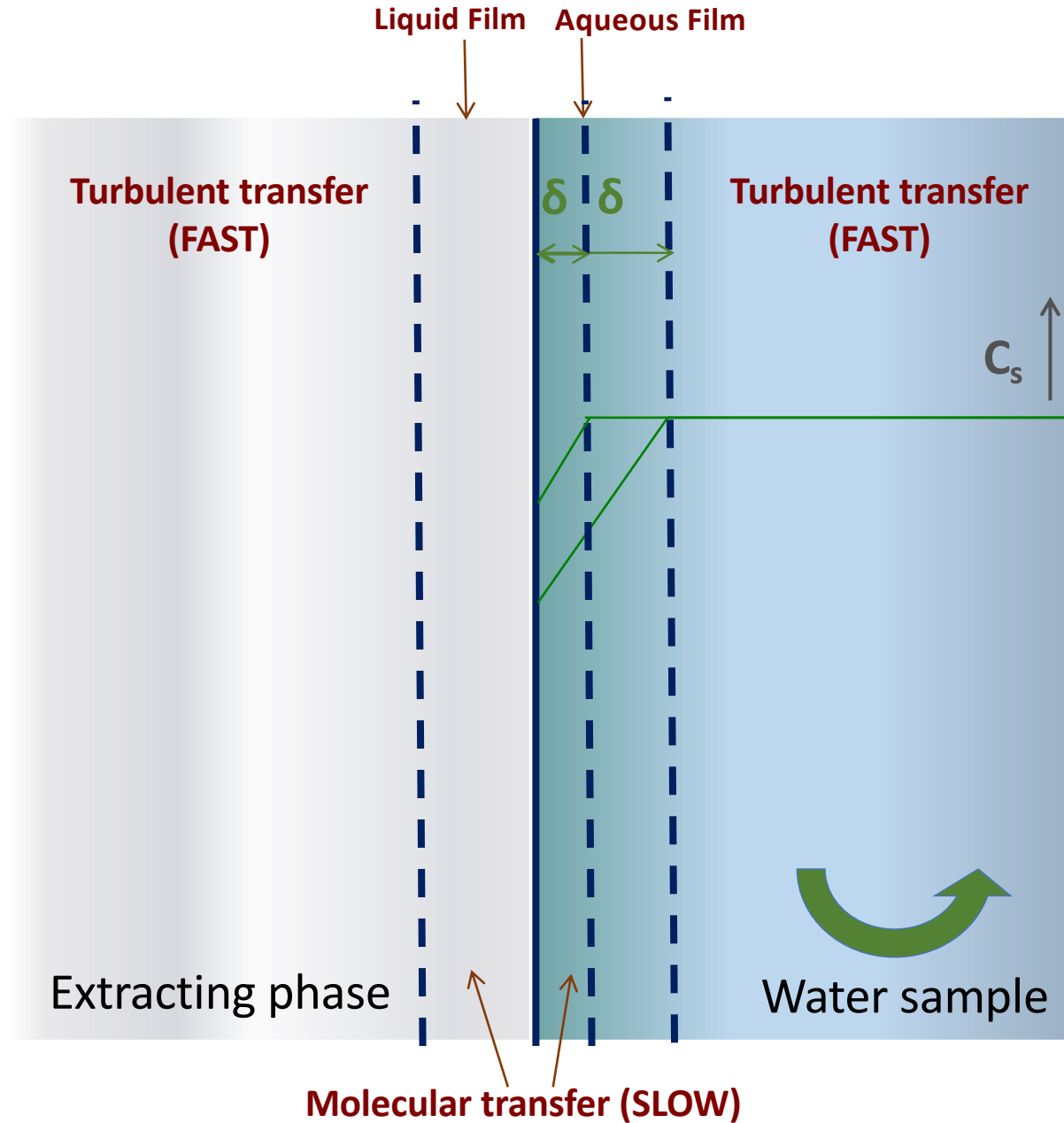
@Pre-Equilibrium



WHEN THE
GOING GET'S
TOUGH, THE
TOUGH GET
GOING
...

Immersion sampling (two-phase systems)

Immersion sampling: The two-film theory



Vortex-Assisted Liquid Liquid Microextraction (VALLME)

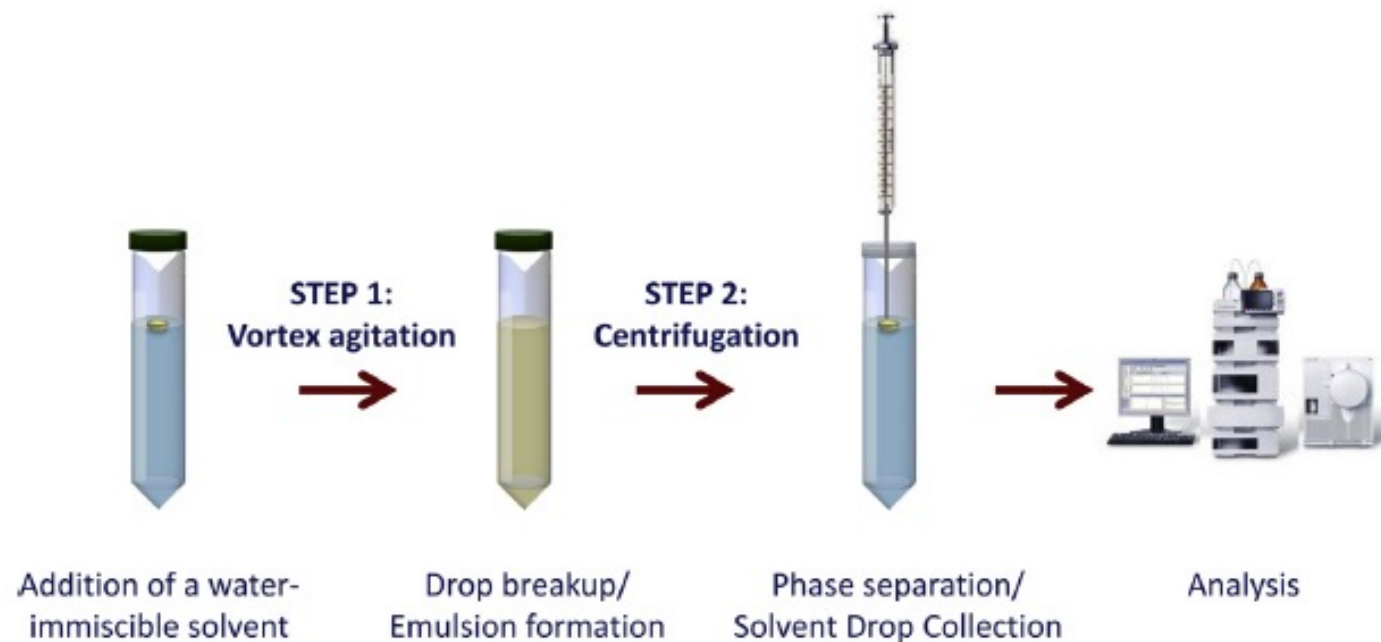


Fig. 1. Schematic representation of the VALLME procedure: In STEP 1 the extracting solvent is dispersed in the aqueous sample vortex agitation; drop breakup takes place and an emulsion is formed. In STEP 2, phase separation of the resulting emulsion is accelerated by centrifugation. The extracting solvent is then collected and used for chromatographic analysis.

Analysis of: Octylphenol, Nonylphenol and Bisphenol-A (Top cited article, *Talanta*)
Perfluorooctane sulfonate (PFOS)

A rapid tool for K_{ow} determination

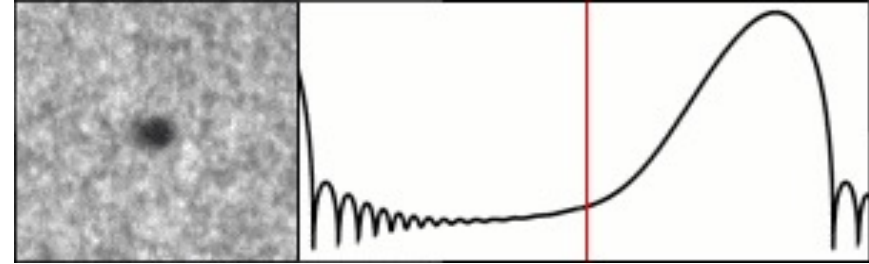
Yiantzi et al., Talanta 80 (2010) 2017; Papadopoulou et al., Analytica Chimica Acta 691 (2011) 56; I.P. Roman et al., J. Chromatogr. A, 1330 (2014) 1

Acoustic Cavitation

When ultrasound (16kHz-100MHz) is applied to a liquid, cavitation takes place

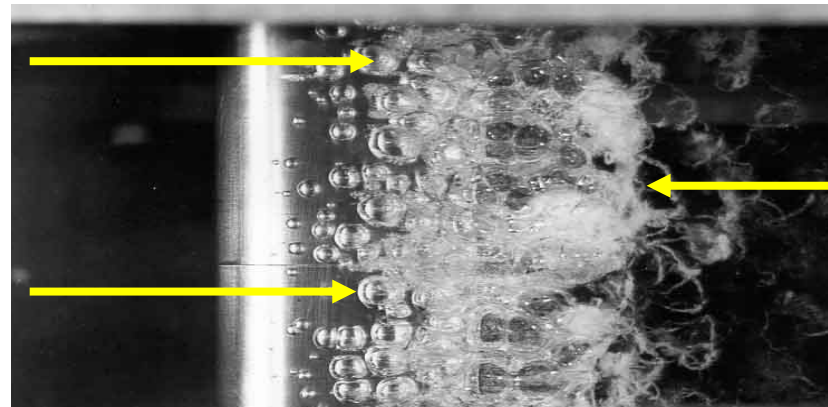
Acoustic cavitation (Hot spot theory)

1. Nucleation
2. Bubble growth
3. Implosive collapse



Three reaction zones

- (i) Bubble (5000 K, 300 atm)
Volatiles, hydrophobics
Pyrolysis
- (ii) Interface (Radial gradient)
Semivolatile, hydrophobics
Pyrolysis & radicals



- (iii) Liquid Phase (298 K, 1 atm)
Non-volatiles, hydrophilics
Radical reactions

Step 1: Drop break up/emulsion formation

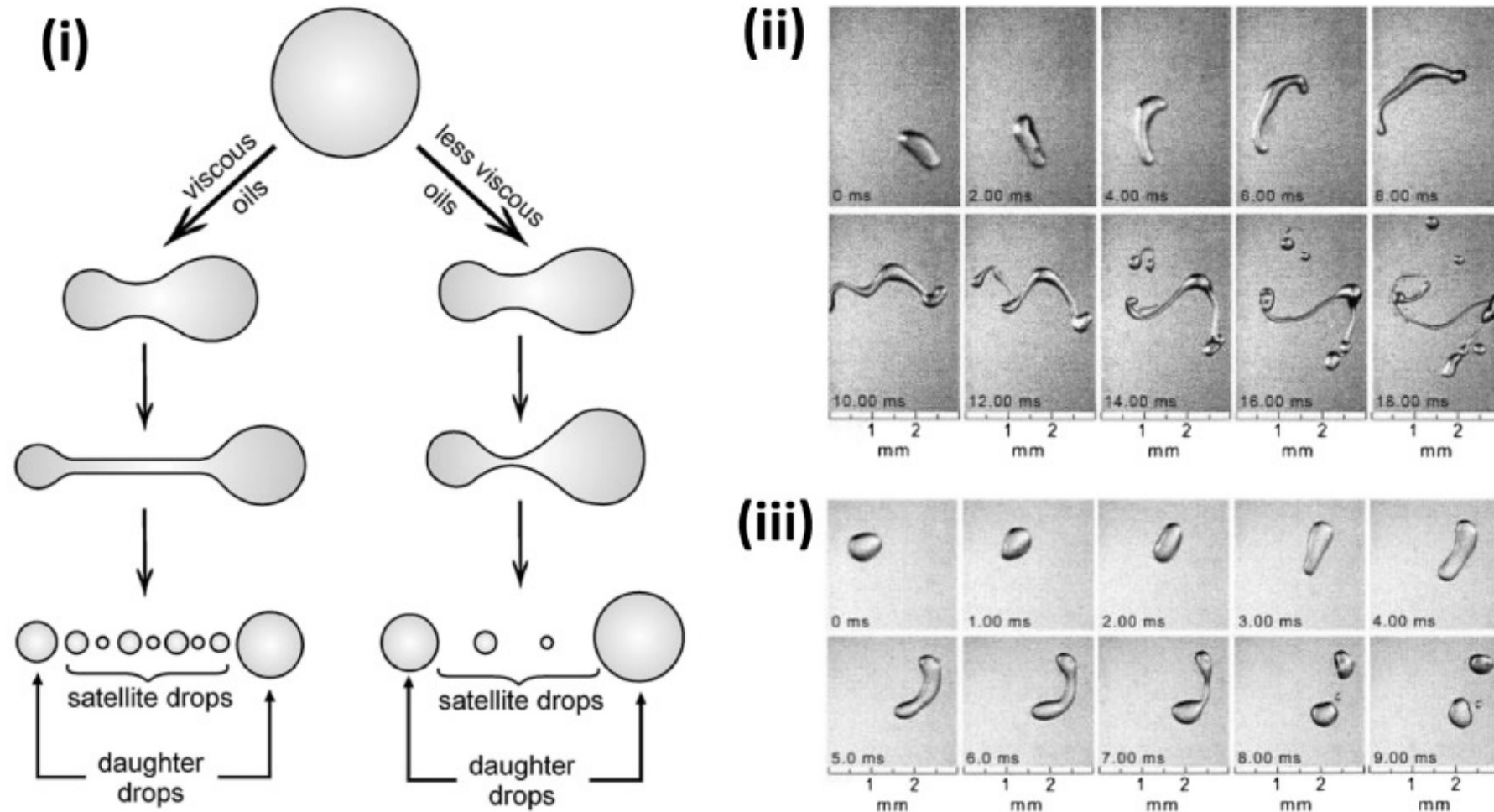


Fig. 2. (i) Schematic presentation of the process of drop breakage of mother drops of less-viscous and more viscous drops (oils) (taken from Ref. [34]); (ii) breakage of a viscous drop (octanol) in turbulent flow into several fragments of different sizes (octanol/water system; turbulent energy dissipation rate per unit mass = $3.7 \text{ m}^2 \text{ s}^{-3}$; picture taken from Ref. [27]) and (iii) breakage of a liquid drop (dodecane) in a turbulent flow into three fragments of different sizes (dodecane/water system; turbulent energy dissipation rate per unit mass = $8.5 \text{ m}^2 \text{ s}^{-3}$; picture taken from Ref. [27]). For (ii) and (iii) the physical properties of the dodecane/water and octanol/water systems are: interfacial tension 0.053 and 0.0085 N m^{-1} respectively, density 750 and 819 kg m^{-3} respectively, viscosity $1.5 \cdot 10^{-3}$ and $6.5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}$ respectively.

Step 2: Emulsion destabilization

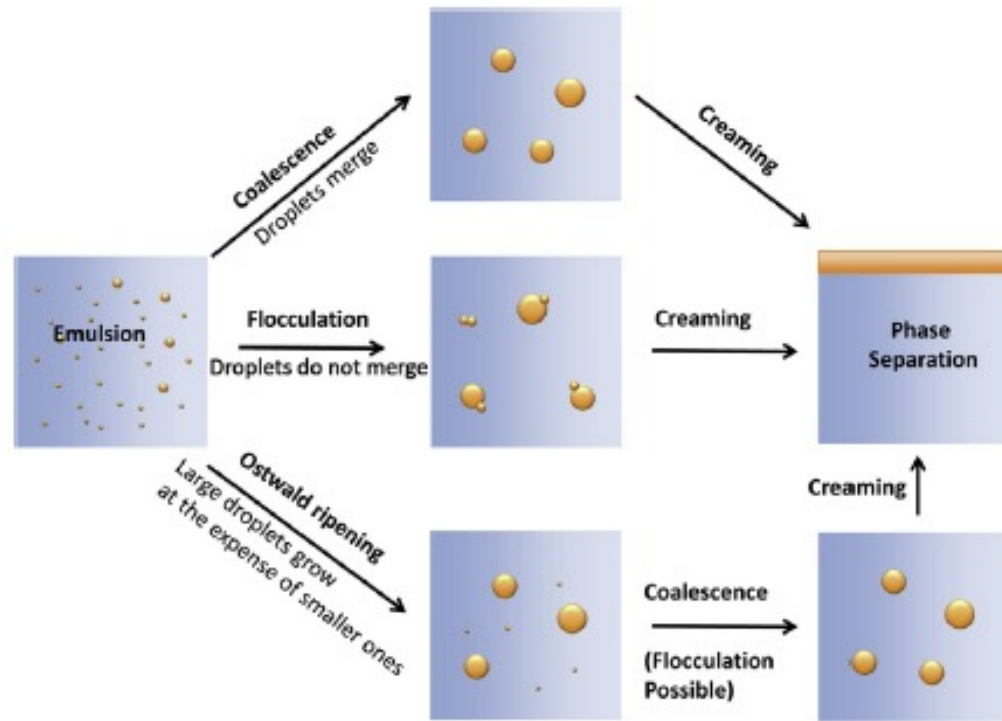
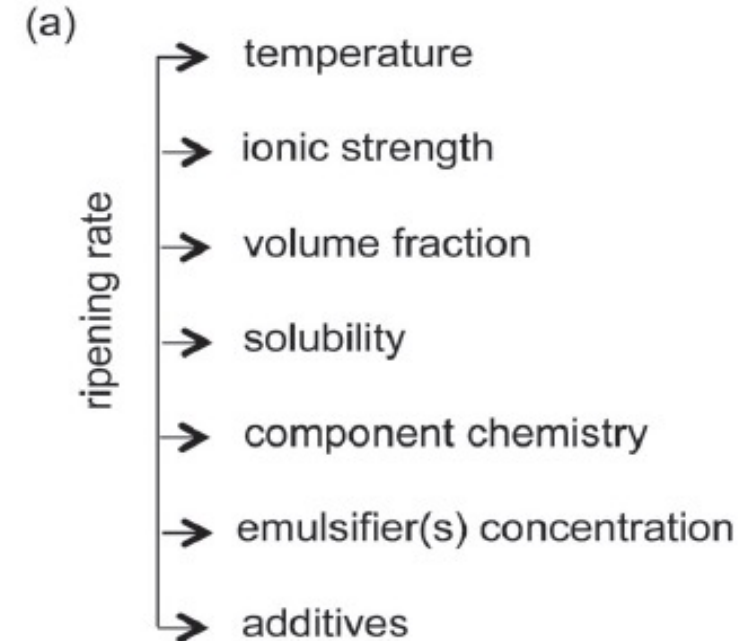


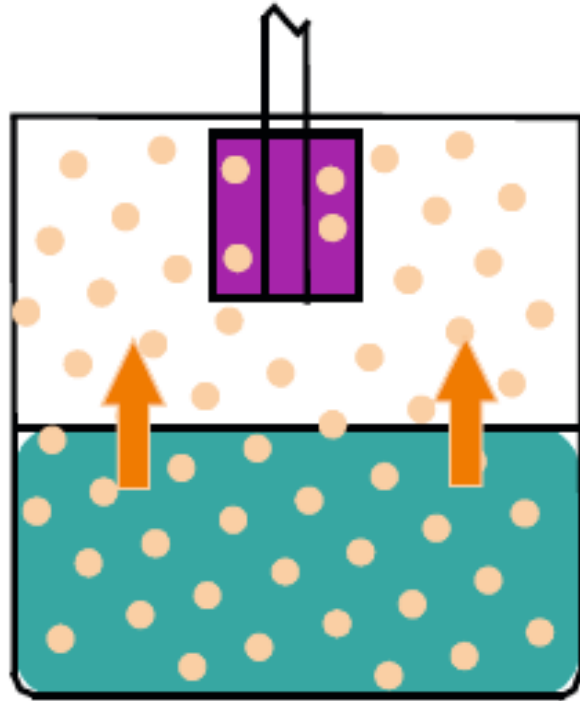
Fig. 3. Schematic representation of various phase separation mechanisms taking place during creaming. Adapted from Ref. [26].



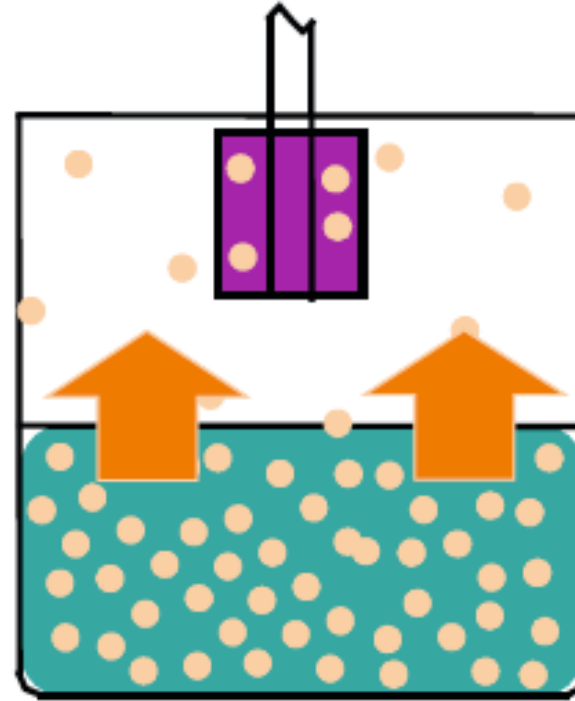
Headspace sampling (three-phase systems)

Headspace sampling

(A) High capacity
 $K_{hs} V_h \gg K_{fh}$

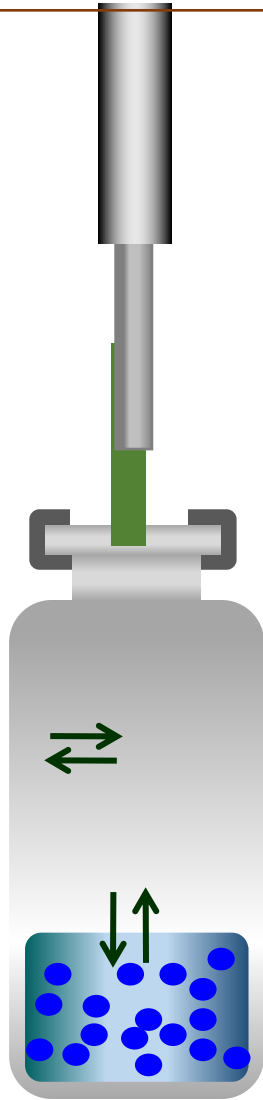


(B) Low capacity
 $K_{hs} V_h \ll K_{fh}$

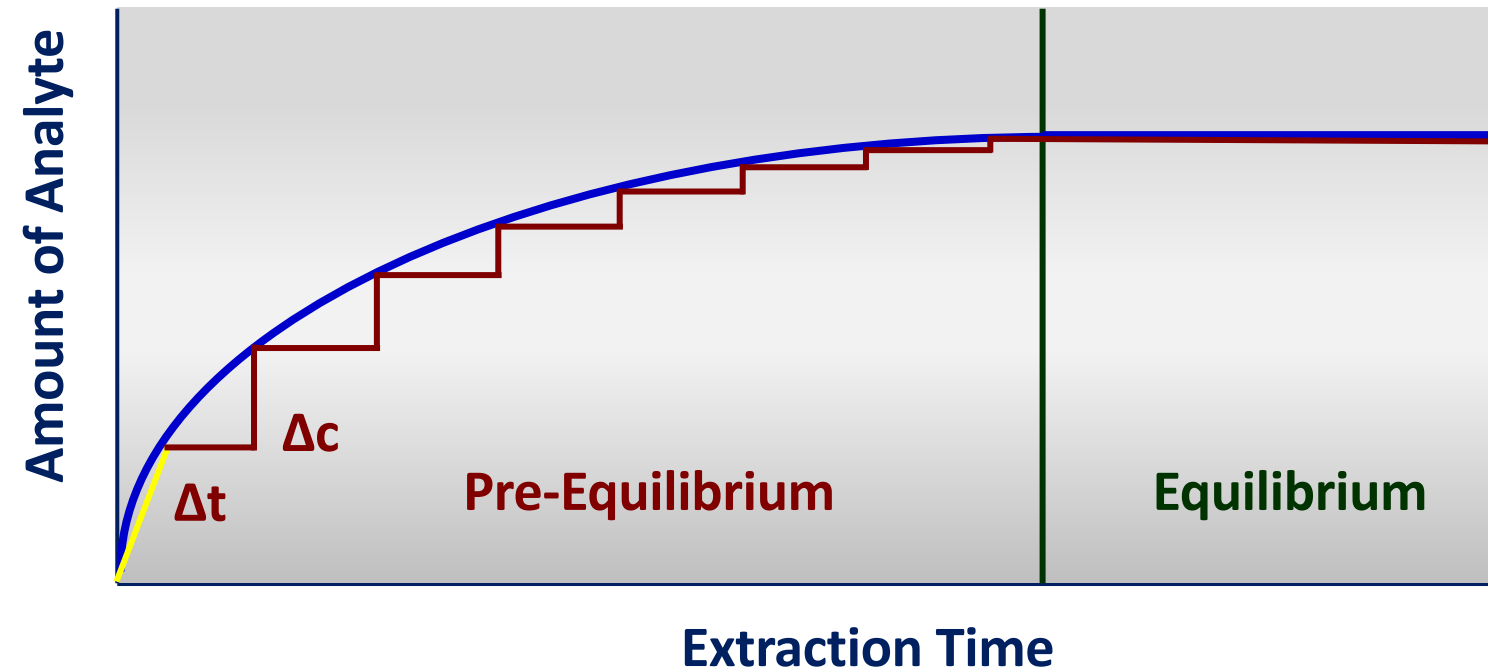


Analyte distribution in headspace extraction, as a function of mass transfer rates.

Headspace SPME (HSSPME) Dynamics



HSSPME is a multi-stage process that involves mass transfer in three phases (sample, gas and fiber) and across two interfaces (sample/gas and gas/fiber)



Vac-HSSPME: The theory

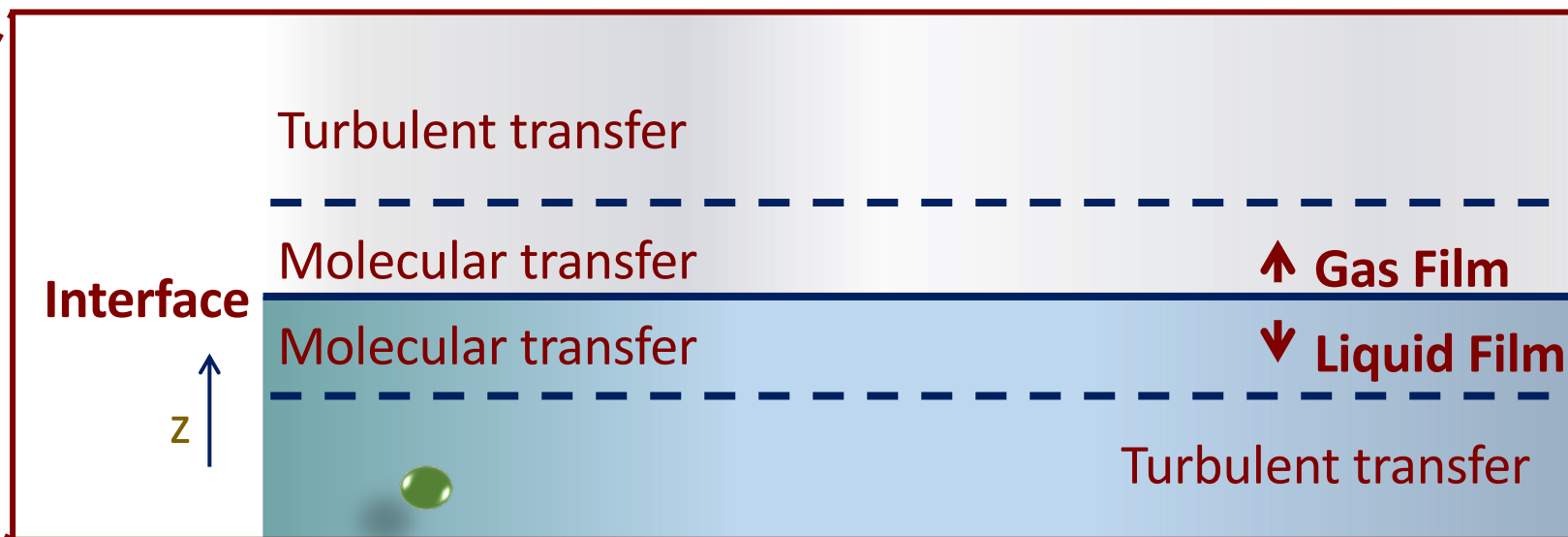
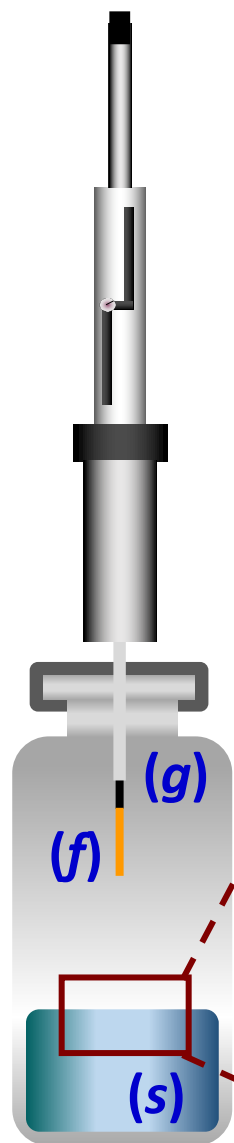
Chemical balance around the water body

$$V_s \frac{dC_s}{dt} = -K_L A (C_s - C_i)$$

A = interfacial contact area

C_s and C_i = concentrations in the liquid phase and at the water/air interface

K_L = overall mass transfer coefficient ($K_L = k \cdot L$)



HS-SPME-Interfacial area

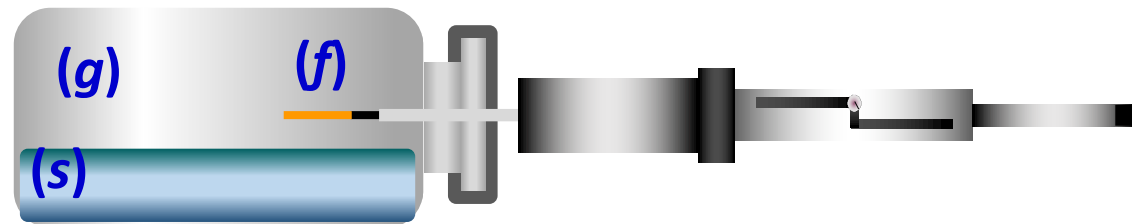
Chemical balance around the water body

$$V_s \frac{dC_s}{dt} = -K_L A (C_s - C_i)$$

A = interfacial contact area

C_s and C_i = concentrations in the liquid phase and at the water/air interface

K_L = overall mass transfer coefficient ($K_L = k \cdot L$)



Temperature and low pressure Headspace SPME Dynamics

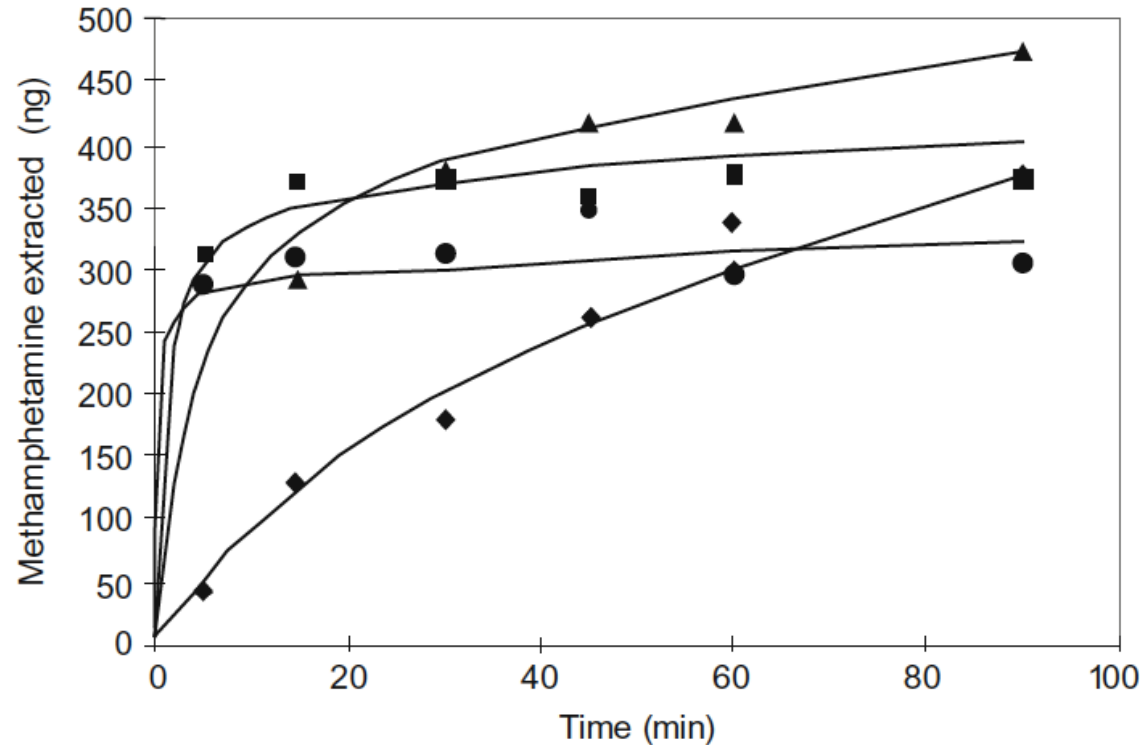
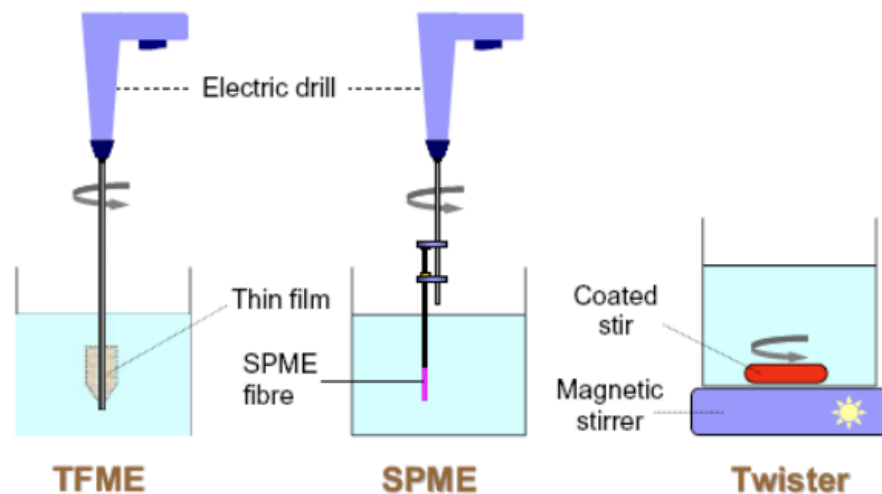


Figure 2.21 Effect of temperature increase on the extraction time profile for methamphetamine. Key: (♦) 22°C, (▲) 40°C, (■) 60°C and (●) 73°C.

Elevated sampling temperature lowers the fibre/sample partition coefficients. This decreases the amount extracted at equilibrium

Comparison of SBSE to solid phase microextraction fiber and thin film microextraction membrane



Device	Thickness (μm)	Volume of extraction phase (mL)	Surface area (cm^2)
Fiber	100	0.00063	0.1
Twister	500	0.025	1
Thin film	127	0.0724	12

