

## EXTRAKTION MIT SCHWUNG

Am Anfang stand die Frage, ob sich eine miniaturisierte Extraktionstechnik finden und etablieren lässt, die der SPME vergleichbar ist, jedoch bessere Extraktionsleistung besitzt. Dieses Ziel wurde vor genau 20 Jahren mit der Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) erreicht, eine vom Research Institute for Chromatographie (RIC) entwickelte und von GERSTEL patentierte und kommerzialisierte Extraktionstechnik. Seit damals wurde und wird die SBSE stetig weiterentwickelt.

Der Hightech-Anbieter GERSTEL ist auf das Rührstäbchen gekommen. Drehen Sie jetzt durch? – Mit dieser provokanten Frage eröffnete GERSTEL Aktuell vor 20 Jahren in Ausgabe 24 ein Interview mit Ralf Bremer, dem technischen Geschäftsführer des Unternehmens. Anlass für das Gespräch bot die Markteinführung des patentierten GERSTEL-Twisters. Hierbei handelt es sich um ein spezielles Rührstäbchen für Magnetrührer, dessen Glaskörper mit einer Schicht aus Polydimethylsiloxan (PDMS) ummantelt ist und das für die vom RIC im belgischen Kortrijk entwickelte Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) als Medium für die Anreicherung unpolarer bis mittelpolarer organischer Verbindungen aus seinerzeit vornehmlich wässrigen Matrices vorgesehen war.

Die SBSE beziehungsweise der Einsatz des Twisters erfolge ohne aufwendige und zeitraubende Probenvorbereitung und ohne den Einsatz von sonst üblicherweise erforderlichen, zum Teil toxischen Lösungsmitteln. Zudem erlaube der Twister eine um bis zu 1000-fach empfindlichere Analytik als die Festphasenmikroextraktion (SPME).

Diese Beschreibung ließ die Fach-

welt aufhorchen. Sie wird seitdem nicht müde, etablierte SPME-Methoden auf den Prüfstand zu stellen und neue Applikationen für die SBSE zu erschließen: Seit der Markteinführung des Twisters wurden mehr als 900 wissenschaftliche Arbeiten in anerkannten Fachmagazinen publiziert, die den Einsatz der SBSE und des Twisters in unterschiedlichen Anwendungsfeldern thematisieren [1].

Über die Zeit hat sich die Analysetechnik verändert. Sie ist leistungsfähiger geworden. In vergleichbarer Weise hat auch die SBSE einen Wandel erfahren. Neben der klassischen SBSE haben sich SBSE-Varianten unter Einsatz eines oder mehrerer Twister, differenter Phasen und Extraktionsbedingungen als effiziente Lösungen zur Bestimmung einer großen Bandbreite verschiedenster Verbindungen oder bestimmter Verbindungsklassen in flüssigen, viskosen und gasförmigen Matrices etabliert.

### Miniaturisierung und Automatisierung im Blick

Während der 1980er Jahre arbeiteten Forscher an der Entwicklung miniaturisierter Probenvorbereitungsmethoden auf der Basis von Sorptions- und Verteilungsmechanismen. In den meisten Fällen kamen zur Extraktion flüchtiger organischer Verbindungen aus gasförmigen und wässrigen Proben offene, röhrenförmige, innen mit Silikon beschichtete Kapillaren zum Einsatz. Nach der Probennahme wurden die angereicher-



ten Stoffe thermisch desorbiert und mittels Kapillargaschromatographie analysiert. Die erzielten Ergebnisse seien zwar interessant gewesen, berichten David et al. [1]. Allerdings habe sich die vornehmlich manuelle Vorgehensweise als arbeitsintensiv erwiesen, außerdem seien hausgemachte Kapillaren sowie ein speziell angepasstes analytisches Equipment vonnöten gewesen. Der Weg zu mehr Effizienz in puncto Extraktion und Analytik ließ sich zehn Jahre später mit der Entwicklung der Festphasenmikroextraktion (SPME) durch Janusz Pawliszyn [2, 3] beschreiten.

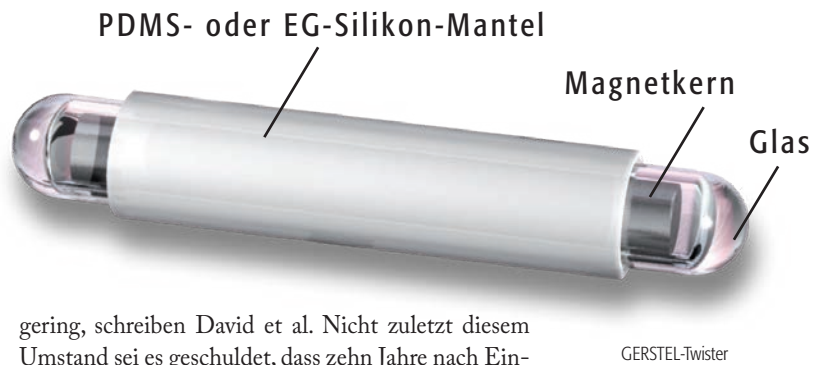
Die Anreicherung organischer Verbindungen erfolgt bei der SPME mit einer äußerlich beschichteten Faser, die in die (meist wässrige) flüssige Probe (Immersion-SPME) eingetaucht oder im Headspace über einer festen oder flüssigen Probe (Headspace-SPME) positioniert wird. Richtungsweisend für den Routinebetrieb war die Tatsache, dass sich die SPME mit einem geeigneten Roboter automatisieren ließ – heute gängige Praxis in analytischen Laboratorien. Von Bedeutung für die SPME war zudem auch die Verwendung von Polydimethylsiloxan (PDMS) als Extraktionsphase.

## Leistungsträger PDMS

Das Polymer PDMS besitzt für analytische Zwecke überaus günstige Eigenschaften. Es eignet sich seiner Natur nach insbesondere zum Nachweis unpolarer bis mittelpolarer organischer Verbindungen ( $\log K_{O/W} > 3$ ). PDMS ist vergleichsweise unpolar und hat eine flüssige sowie gleichsam feste (viskose) Konsistenz, die in einem weiten Temperaturbereich stabil ist. PDMS lässt sich dem Grunde nach auch als flüssige Phase begreifen und der Anreicherungsprozess, bezogen auf eine wässrige Probe, als Flüssig-Flüssig-Extraktion. Die Extraktionsleistung wird beeinflusst durch das Verhältnis von Proben- und Sorptionsphasenvolumen einerseits und dem Verteilungskoeffizienten zwischen PDMS und Wasser andererseits, schreiben David et al. [1]. Der Koeffizient gleiche für viele Substanzen dem Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $K_{O/W}$ ), der oft als logarithmischer Wert ausgedrückt wird ( $\log K_{O/W}$  oder  $\log P$ ). Es braucht etwas Zeit, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Ist dieses Gleichgewicht erreicht, lässt sich die theoretische Wiederfindung aus dem Phasenverhältnis und dem  $K_{O/W}$  ableiten, erläutern die Wissenschaftler. Soweit dieser kurze theoretische Exkurs.

## Alles eine Frage der Kapazität

Bei aller Güte besitzt die SPME eine Schwachstelle: Das Volumen der Extraktionsphase ist aufgrund der verwendeten Fasergröße und -oberfläche relativ



gering, schreiben David et al. Nicht zuletzt diesem Umstand sei es geschuldet, dass zehn Jahre nach Einführung der SPME die Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) und der Twister an den Start gingen:

Der Twister bietet seiner Geometrie wegen nicht nur den Vorzug einer der SPME gegenüber deutlich großvolumigeren Sorptionsphase, was die hohe Empfindlichkeit der SBSE begründet; kommerziell verfügbar sind gegenwärtig PDMS-Twister mit 24, 47, 63 oder 126  $\mu\text{L}$  PDMS. Zudem beflügelt die gleichsam einfache wie effiziente Handhabung des Twisters den Erfolg der SBSE:

Die Extraktion der Analyten erfolgt bei der klassischen SBSE, während der Twister – seiner Natur nach ein „Rührfisch“ – die Probe durchmischt. Anschließend wird der Twister der Probe entnommen, trocken getupft, in ein Glasröhrchen überführt und mittels GERSTEL-MultiPurposeSampler (MPS) in Verbindung mit der GERSTEL-ThermalDesorptionUnit (TDU) oder dem GERSTEL-ThermalDesorptionSystem (TDS/TDSA) automatisiert in einem Trägergasfluss thermisch desorbiert, wobei die Analyten freigesetzt und in ein GC/MS-System überführt werden – vollständig und lösungsmittelfrei, wie David et al. nicht müde werden zu betonen.

## Anforderungen stoßen Veränderung an

Zu Anfang wurde der PDMS-Twister vor allem in der Lebensmittel- und Umweltanalytik eingesetzt, etwa zur Bestimmung von Aroma-, Geschmacks- und Schadstoffen wie PAKs, PCBs oder Pestiziden; wohlgernekt Verbindungen mit einem  $\log K_{O/W} > 3$ .

Um auch stärker polare Verbindungen mit einem  $\log K_{O/W} < 3$  in unterschiedlichen Matrices bestimmen zu können, wurden verschiedene Methoden der *In-situ*-Derivatisierung entwickelt. Einen Schritt in eine weitere neue Richtung bedeutete es, den Twister nach Extraktion der Analyten einer Flüssigextraktion zu unterziehen, um das resultierende Extrakt flüssigchromatographischen (LC) und auch anderen analytischen Trenntechniken zuzuführen.

Der Twister wurde im Headspace-Modus (Headspace-Sorptive-Extraction, HSSE) über flüssigen und festen Proben eingesetzt. Er diente als passiver Probensammler bei der Analyse von Luft. Eine neue Stufe nahm die SBSE schließlich mit Einführung

der Ethylenglykol-Silikon-Phase (EG-Silikon-Twister), die in Ergänzung mit dem PDMS-Twister den Nachweis einer deutlich größeren Bandbreite polarer Verbindungen, insbesondere Wasserstoffdonatoren, aus den unterschiedlichsten Matrices ermöglicht.

## Kombinationen öffnen das Tor der Möglichkeiten

Endlich eröffnete auch die Kombination verschiedener Twister-Phasen und Extraktionsparameter weiteres Potenzial. Bei der Multi-SBSE (<sup>m</sup>SBSE) [4] etwa kommen sowohl der PDMS- als auch der EG-Silikon-Twister zum Einsatz: Während der PDMS-Twister die Probe in klassischer Weise wie ein Rührfisch durchmischt und dabei die in Lösung befindlichen hydrophoben Analyten extrahiert, wird der EG-Silikon-Twister innen mit einem magnetischen Clip (GERSTEL-Twicester) an der Seitenwand des Vials befestigt. Nach Abschluss der Extraktionszeit werden beide Twister dem Vial entnommen und zugleich in der GERSTEL-ThermalDesorptionUnit (TDU) thermisch desorbiert.

Der Einsatz beider Twister-Typen ermöglicht die gleichmäßige Anreicherung von Verbindungen eines weiten Polaritätsbereichs. Für die Extraktion (und Analyse) bestimmter hydrophiler/polarer gelöster Stoffe kann die SBSE auch in Verbindung mit einer *In-situ*-

Derivatisierung (derivat-SBSE) eingesetzt werden. Bereits in früheren Arbeiten wurden zwei Twister-Rührstäbchen in unterschiedlichen Medien eingesetzt, also in derselben Probe, allerdings bei unterschiedlichen Bedingungen, etwa in puncto pH-Wert und Salzgehalt (Sequentielle-SBSE). Auch hierdurch war es gelungen, etwa Pestizide mit niedrigem und hohem  $K_{OW}$  auch im Bereich sehr niedriger Konzentrationen (sub- $\mu\text{g/L}$ ) in wässrigen Proben in einem GC-Lauf zu bestimmen [6].

## Aktuelle SBSE-Variationen im Fokus

Zu den neuesten SBSE-Variationen, bei denen jeweils mit dem PDMS-Twister gearbeitet wird, gehören die sogenannte lösungsmittelgestützte SBSE,

kurz SA-SBSE genannt, sowie die ICECLES. In beiden Fällen erfolgt eine Modifikation des Phasenverhältnisses: Bei der ICECLES wird das Phasenverhältnis der wässrigen Probe dahingehend verändert, dass sie nach und nach eingefroren wird und der Twister die resultierende Schmelze extrahiert. In diesem Prozess wird das Matrixwasser ausgefroren, während sich die darin gelösten Stoffe allmählich in der Schmelze konzentrieren. ICECLES habe sich bereits erfolgreich zur Bestimmung von Triazinpestiziden in Oberflächenwasser sowie von Duft- und Geschmacksstoffen in grünem Tee einsetzen lassen, berichten David et al.

Den Nutzen, den das Erhitzen der Proben, im Gegensatz zum Einfrieren, während der Extraktion mit sich bringt, dokumentieren Lerch et al. [7]. Diese Vorgehensweise erlaube es, an Partikel adsorbierte Analyten in wässrigen Proben zu bestimmen.

Bei der SA-SBSE wiederum wird die PDMS-Phase durch Zusatz eines Lösungsmittels aufgequollen. Das Volumen der Sorptionsphase vergrößert sich hierbei nicht nur. Gleichzeitig verändere sich auch die Polarität des Sorbens, wodurch sich die Wiederfindung von polaren Stoffen verbessern ließe, schreiben David et al. Der Einsatz der SA-SBSE habe sich unter anderem bei der Bestimmung von Aromastoffen und Pestiziden sowie im Zuge biomedizinischer Anwendungen bewährt.

## Blick zurück in die Zukunft

Zu guter Letzt erhält Prof. Dr. Pat Sandra vom RIC das Wort, der maßgeblich an der Entwicklung der SBSE beteiligt war. Der Emeritus lenkt die Aufmerksamkeit auf die wohl wichtigsten Merkmale und Mehrwerte der SBSE: „Bei der SBSE handelt es sich um eine ‚grüne‘ Probenvorbereitungstechnik, die ohne Lösungsmittel auskommt, die Wiederfindung der Analyten lässt sich aus dem  $\log-K_{OW}$ -Wert ableiten, ist damit vorhersehbar, die Detektionsgrenzen sind sehr niedrig (ppq wurde im Zusammenhang mit dem Nachweis zinnorganischer Verbindungen genannt), die Reproduzierbarkeit ist exzellent, die Verfügbarkeit verschiedener Methoden der *In-situ*-Derivatisierung ermöglicht den Nachweis von Verbindungen mit niedrigen  $\log-K_{OW}$ -Werten und führt zu einer Verbesserung der chromatographischen Bestimmbarkeit. Die SBSE lässt sich auf eine Vielzahl von Matrices anwenden und erfordert in der Regel nur ein Minimum an Probenvorbereitungsschritten, unter anderem auch, weil eine weitere Aufreinigung im Anschluss nicht erforderlich ist. Da ein Twister wiederverwendbar ist, erweist sich die SBSE auch aus ökonomischer Sicht als sinnvoll und nützlich.“

## REFERENZEN

- [1] F. David, N. Ochiai und P. Sandra, Two decades of stir bar sorptive extraction: A retrospective and future outlook, Trends in Analytical Chemistry 112 (2019) 102-111, DOI: 10.1016/j.trac.2018.12.006, <http://bit.ly/2VCFEBA>
- [2] C. Arthur, J. Pawliszyn: Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers, Analytical Chemistry 62 (1990) 2145-2148, DOI: 10.1021/ac00218a019, <http://bit.ly/2uHCTnd>
- [3] J. Pawliszyn, Solid Phase Microextraction – Theory and Practice, Wiley-VCH, New York/Weinheim 1997, ISBN 0-471-19034-9
- [4] N. Ochiai, K. Sasamoto, T. Ieda, F. David und P. Sandra, Multi-stir bar sorptive extraction for analysis of odor compounds in aqueous samples, Journal of Chromatography A 1315 (2013) 70-79, DOI: 10.1016/j.chroma.2013.09.070, <http://bit.ly/2VzUvMU>
- [5] Frank David und Pat Sandra, Stir bar sorptive extraction for trace analysis, Journal of Chromatography A 1152 (2007) 54-69, DOI: 10.1016/j.chroma.2007.01.032, <http://bit.ly/2PEe7eZ>
- [6] N. Ochiai, K. Sasamoto, H. Kanda, T. Yamagami, F. David, B. Tienpont und P. Sandra, Optimization of a multi residue screening method for the determination of 85 pesticides in selected food matrices by stir bar sorptive extraction and thermal desorption GC-MS, Journal of Separation Science 28 (2005) 1083-1092, DOI: 10.1002/jssc.200500017, <http://bit.ly/3ajtsti>
- [7] O. Lerch, J. Zboron, K. Brady und J.-L. Aybar, Highly Sensitive Determination of Contaminants in Surface Water in the Context of the EU Water Framework Directive using Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) and GC-MS/MS, GERSTEL Application Note 196 (2018), <http://bit.ly/2Tdz02U>