

# La Micro Extraction en Phase Solide (SPME)



# **Principe de la Méthode SPME**

**La SPME est une miniaturisation du procédé d'extraction sur phase solide (SPE)**

## **Principe de la Méthode SPME**

**La SPME est une technique de concentration ne nécessitant pas de solvant et où la préparation de l'échantillon est très souvent limitée à son prélèvement.**

## **Principe de la Méthode SPME**

**.Elle repose sur la partition des composés d'intérêts entre la matrice de l'échantillon et une phase polymérique spécifique supportée par une fibre en silice.**

## **Principe de la Méthode SPME**

**.Il s'établie un équilibre thermodynamique entre la quantité d'analytes adsorbée sur la fibre et la quantité présente dans l'échantillon**

# **Sur quoi est basée la Méthode SPME?**

**Cette méthode de préparation de l'échantillon est basée sur la capacité d'adsorption d'une fibre polymère pour extraire des analytes directement dans la matrice naturelle**

# Les étapes de la SPME

## 1<sup>ère</sup> étape

- Les solutés se concentrer(solubilisent) dans la phase polymérique

# Les étapes de la SPME

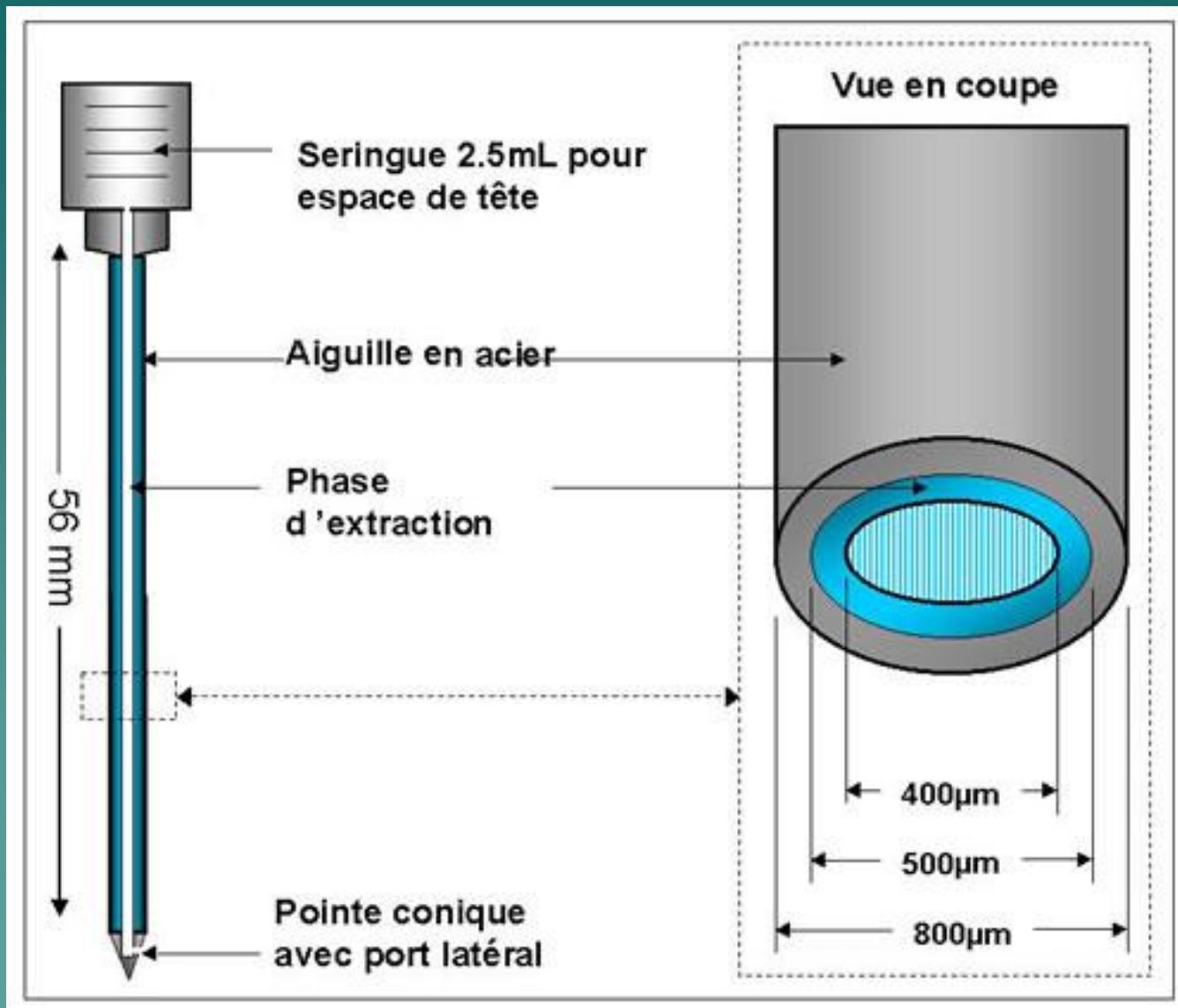
## Comment?

**La phase solide polymérique enrobant la fibre en verre de silice est protégée dans une aiguille creuse amovible**

**La fibre est déployée hors de l'aiguille dans le flacon étanche contenant l'échantillon**



# Les étapes de la SPME



# Les étapes de la SPME

Pour les phases polymériques utilisées en extraction SPME, **la quantité d'analyte adsorbé**, après un certain temps d'équilibre, est **directement reliée à la concentration de cet analyte dans l'échantillon par la relation:**

$$n = \frac{K_{fs} V_f C_0 V_s}{K_{fs} V_f + V_s}$$

**n = masse d'analyte adsorbé par la fibre**

**C<sub>0</sub> = concentration de l'analyse dans l'échantillon**

**K<sub>fs</sub> = coefficient de partage (ou de répartition) de l'analyte entre la fibre et l'échantillon.**

**V<sub>f</sub> = Volume de la phase (imprégnation de la fibre)**

**V<sub>s</sub> = Volume de l'échantillon**

# Les étapes de la SPME

Cette équation montre que la relation qui existe entre la concentration initiale de l'analyte dans l'échantillon et celle retenue par le remplissage de la fibre est linéaire

$$n = \frac{K_{fs} V_f C_0 V_s}{K_{fs} V_f + V_s}$$

n = masse d'analyte adsorbé par la fibre

C<sub>0</sub> = concentration de l'analyse dans l'échantillon

K<sub>fs</sub> = coefficient de partage (ou de répartition) de l'analyte entre la fibre et l'échantillon.

V<sub>f</sub> = Volume de la phase (imprégnation de la fibre)

V<sub>s</sub> = Volume de l'échantillon

# **Les étapes de la SPME**

**Les phases matériaux utilisés en extraction SPME sont choisi de sorte à avoir une très grande affinité pour les composés organiques.**

**La constante  $K_{fs}$  des composés à extraire est par conséquent grande et l'analyte à extraire est concentré dans la fibre. D'où un effet de concentration assez grand dans la fibre.**

**Les valeurs de  $K_{fs}$  des composés à extraire ne sont généralement pas assez grands pour les extraire quantitativement.**

**Cependant, à travers une courbe d'étalonnage, la méthode SPME peut être utilisée pour déterminer quantitativement et correctement les composés d'intérêts dans une matrice.**

# Les étapes de la SPME

## 2<sup>ème</sup> étape

- Consiste en une vaporisation des solutés dissous dans la phase stationnaire à travers l'injecteur CPG
- ou par rinçage par un solvant spécifique dans le cas d'un couplage avec un chromatographe en phase liquide

# **Les étapes de la SPME**

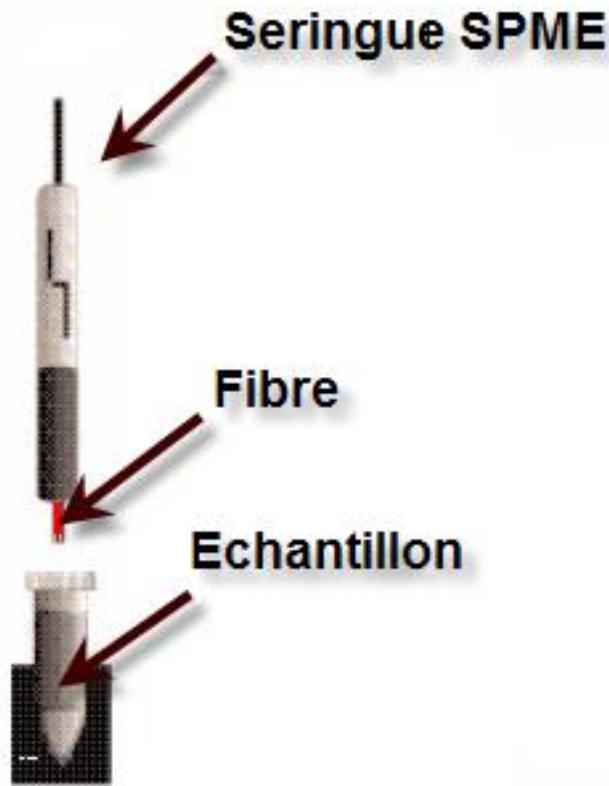
**Comment se fait la vaporisation des analytes cibles, dans le cas d'un couplage SPME/ CPG?**

**La fibre en silice recouverte du film polymère et protégée dans l'aiguille est plongée dans un injecteur CPG chauffé.**

**Une fois dans l'injecteur, la fibre est déployée hors de l'aiguille amovible protectrice.**

**Les solutés dissous sont alors rapidement vaporisés et transférés vers la colonne CPG**

## PROCEDURE D'EXTRACTION PAR SPME



Echantillon et seringue  
SPME aiguille de la  
seringue relevée

Introduction de l'aiguille  
dans l'échantillon pendant  
un temps déterminé

Aiguille de la seringue  
relevée Injection des  
solutés en  
chromatographie

# Les modes de dissolution sur la fibre SPME

En fonction de la tension de vapeur des composés cibles, la dissolution sur la fibre SPME peut être conduite soit en:

*Mode espace de tête ( Head Space)*

*Mode d'immersion (extraction directe)*

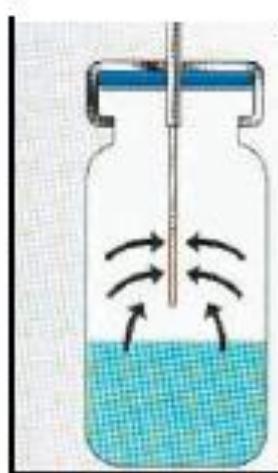
# Les modes d'adsorption sur la fibre SPME

## *Mode espace de tête ( Head Space)*

**La fibre dissous les analytes d'intérêts dans la phase gazeuse située au dessus de la matrice**

**L'échantillon, contenu dans un flacon fermé, doit être chauffé au préalable.**

**Ce mode d'adsorption est privilégié pour les composés volatils ou semi volatils**



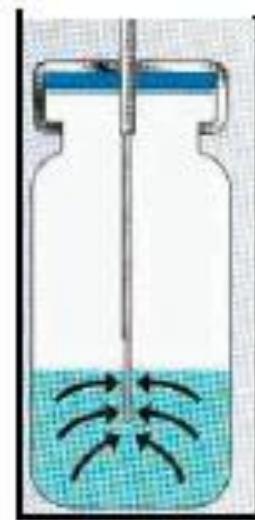
*Figure n°1 : Modes de mise en oeuvre de la SPME Espace de tête*

# Les modes d'adsorption sur la fibre SPME

## Mode d'immersion

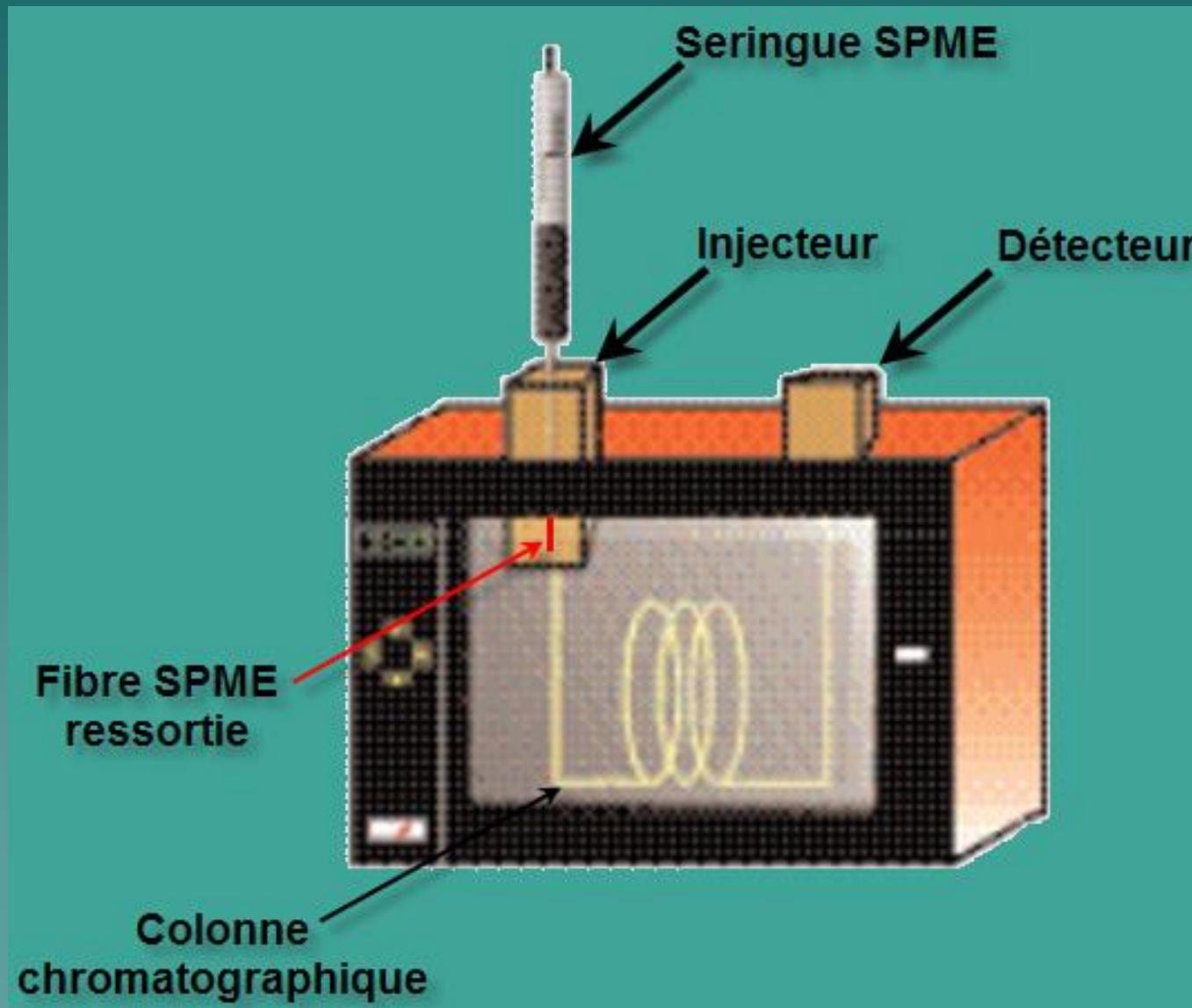
**La fibre est plongée dans la matrice à analyser**

**Dans ce mode de dissolution, une agitation par ultra son pour atteindre l'équilibre est recommandée avant l'extraction directe**



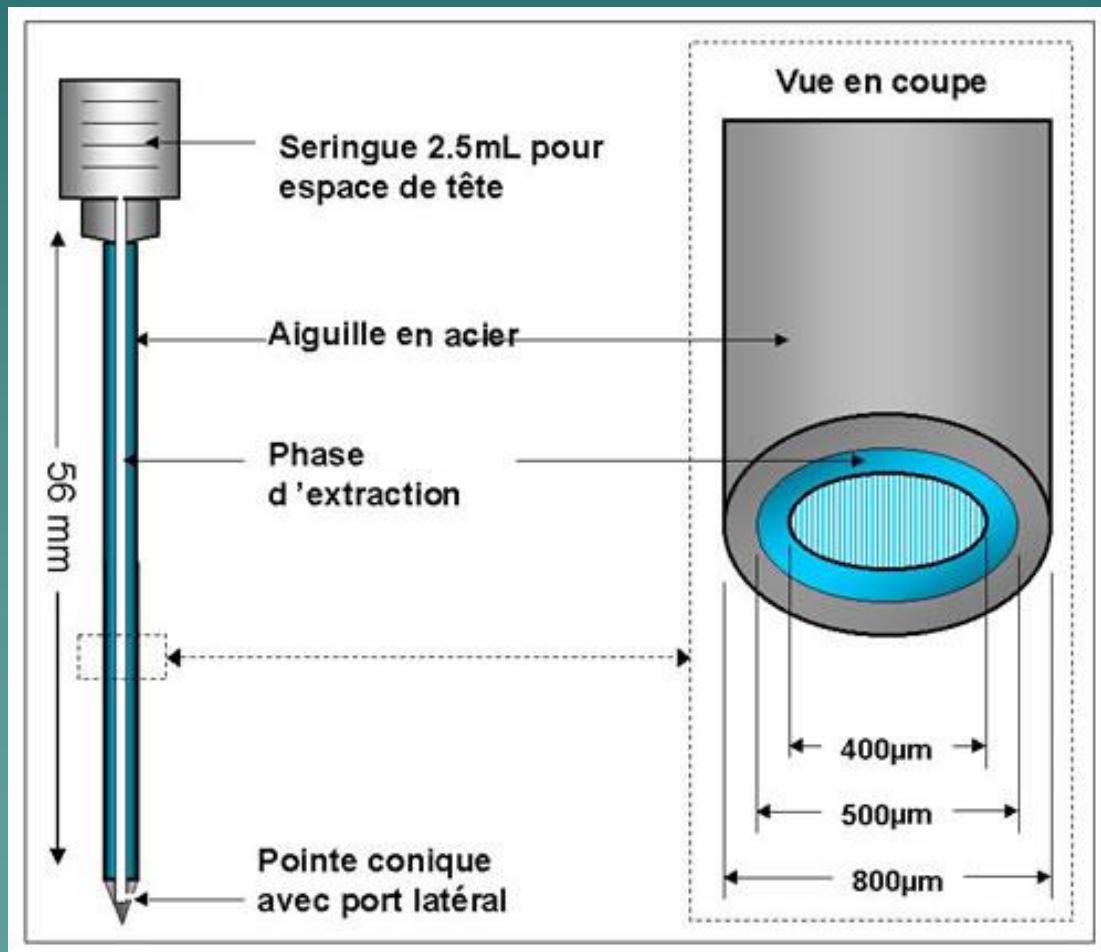
*Figure n°1 : Modes de mise en oeuvre de la SPME Immersion directe*

# INTRODUCTION DE LA FIBRE DANS LE CHROMATOGRAPHE

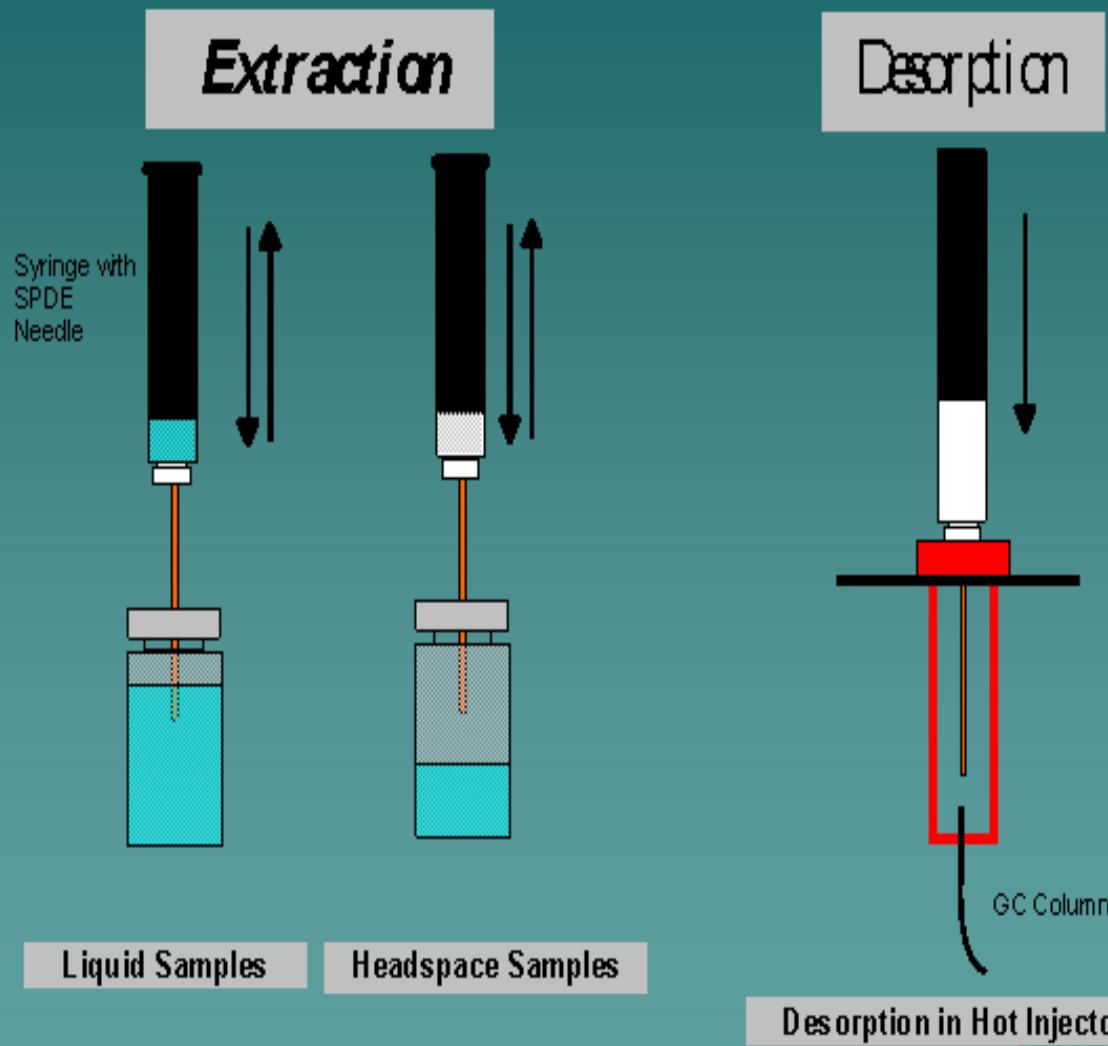


# La Fibre SPME

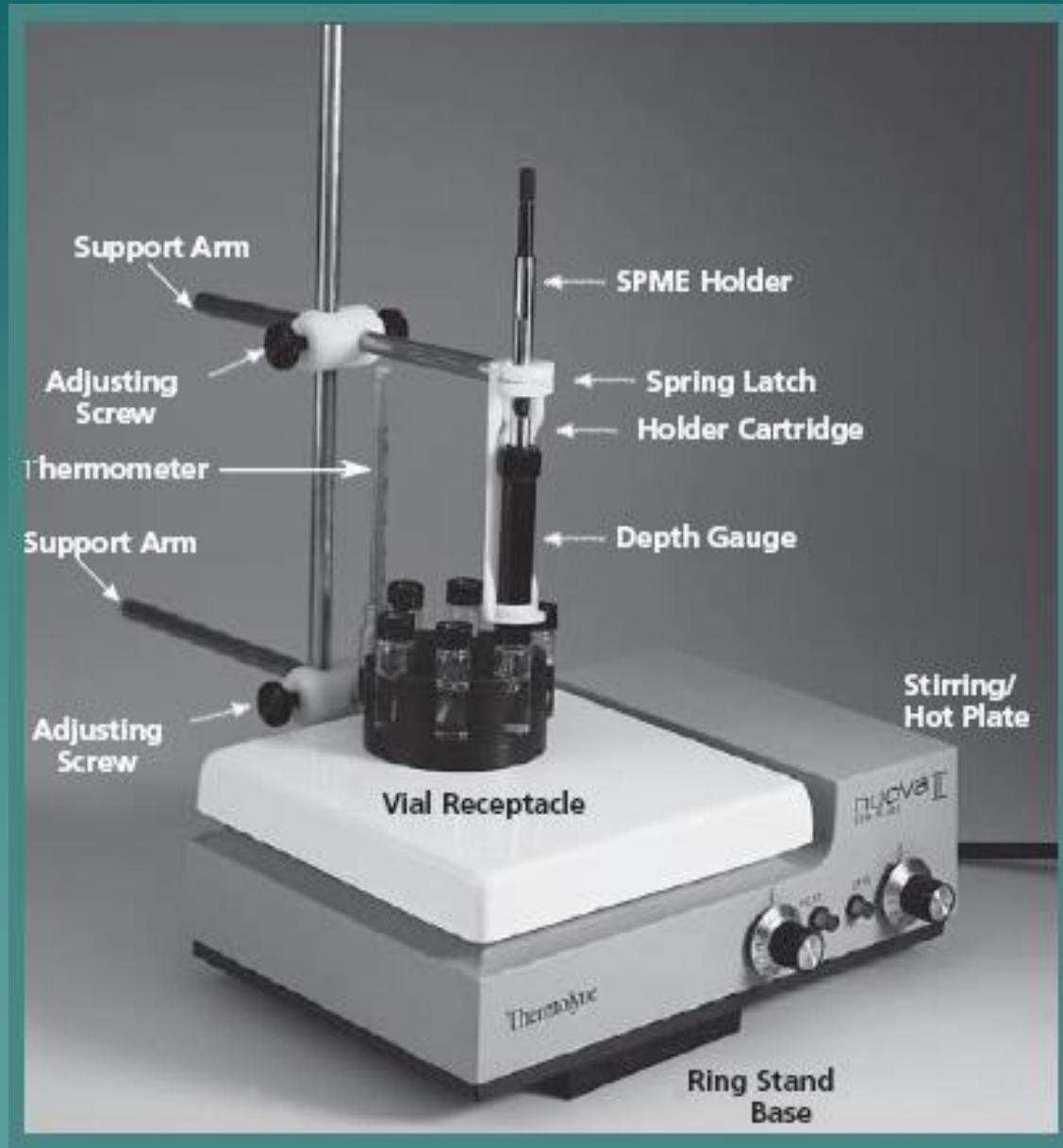
Elle est enduite d'un liquide (polymère), d'un solide (sorbant), ou d'une combinaison de tous les deux.



# Illustration de l'extraction et de la désorption par SPME



## Illustration de l'extraction par SPME



# Les étapes de la SPME

**Comment se fait la dissolution des analytes cibles, dans le cas d'un SPME/ HPLC?**

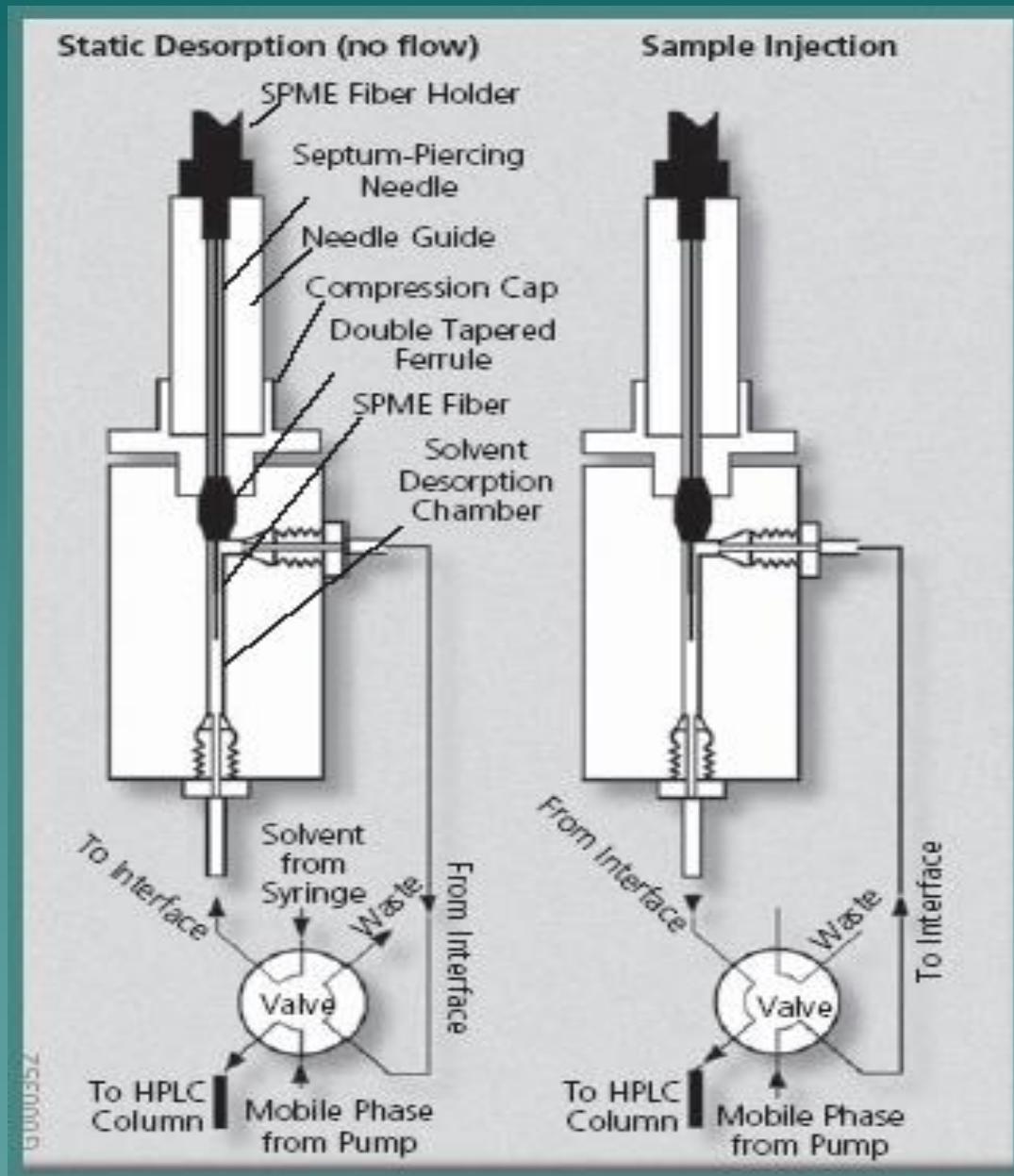
**Un adaptateur est nécessaire pour extraire de la fibre les composés d'intérêts**

**Une interface constituée d'une vanne d'injection à 6 voies et d'une chambre de dissolution, permet à la phase mobile d'être en contact avec la fibre SPME, d'en extraire les analytes dissous, puis de les transférer dans la colonne pour y être séparés**

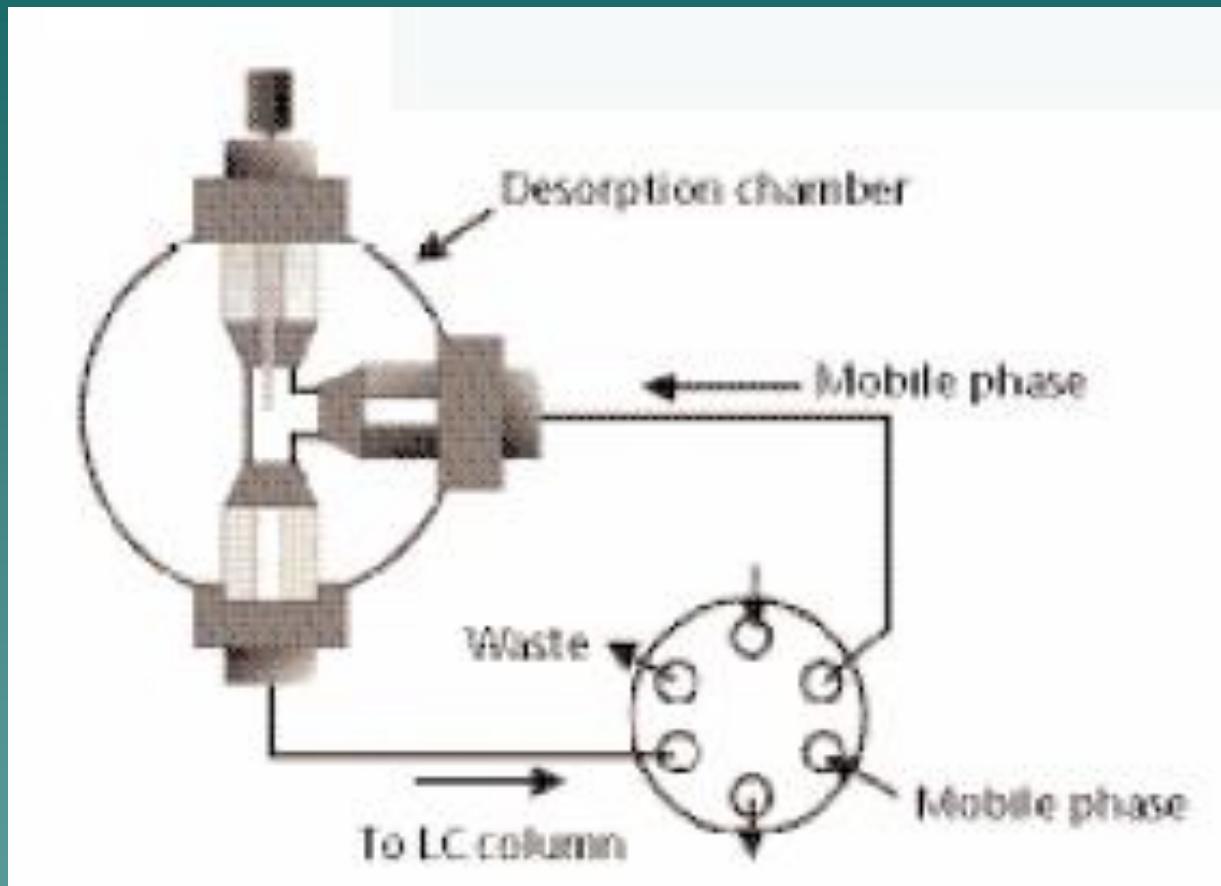
# INTERFACE DE DESORPTION (HPLC)



# INTERFACE DE DESORPTION (HPLC)



## INTERFACE DE DESORPTION (HPLC)



# La Fibre SPME

## Son Rôle?

**L'enduit de fibre enlève les composés de votre échantillon par dissolution dans le cas des enduits liquides ou, adsorption dans le cas des enduits pleins (solide). Polymères poreux type Porapack**

**La fibre de SPME est alors insérée directement dans le chromatographe en phase gazeuse pour la vaporisation ou la désorption et l'analyse**

# Nature des échantillons traités

- Solide
- Liquide
- Gazeux

## Exemples de Fibres SPME

- **Polydiméthylsiloxane (PDMS) : Apolaire**
- **Polydiméthylsiloxane/divinylbenzène (PDMS/DVB)**  
**(Moyemment polaire)**
- **Polyacrylate (PA):polaire**
- **Carbowax/divinylbenzène (CW/DVB):Moy/polaire**
- **Polydiméthylsiloxane/carboxen (PDMS/CAR)**  
**(Moyennement polaire)**
- **Polydiméthylsiloxane/divinylbenzène/carboxen (PDMS/DVB/CAR)**
- **Carbowax/Templated resin (CW/TPR):Polaire**

## **Les Principaux paramètres à optimiser pour toute analyse SPME**

**L'efficacité de la technique SPME dépend principalement de la quantité d'analytes qu'il est possible de concentrer sur la fibre.**

**Chaque phase présente une spécificité pour une classe de composés donnés.**

## **Les Principaux paramètres à optimiser pour toute analyse SPME**

**La répartition des composés à analyser entre la matrice de l'échantillon, l'espace de tête et la fibre est fonction de plusieurs paramètres physico-chimiques, dont les plus importants sont**

- **La température**

**Le chauffage modéré de l'échantillon pendant l'extraction permet d'atteindre l'équilibre rapidement**

## Les Principaux paramètres à optimiser pour toute analyse SPME

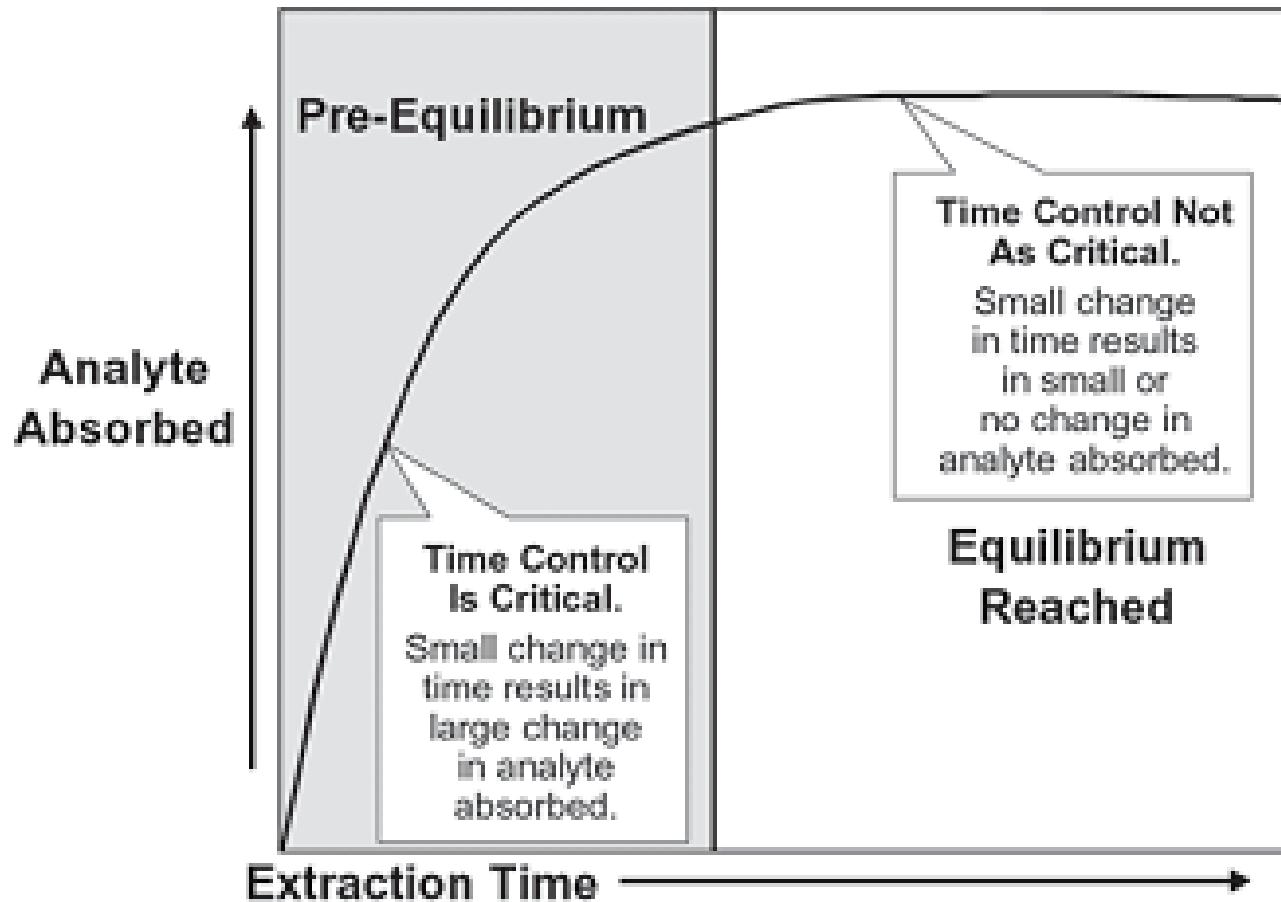
La répartition des composés à analyser entre la matrice de l'échantillon, l'espace de tête et la fibre est fonction de plusieurs paramètres physico-chimiques, dont les plus importants sont

- **Le temps de contact entre la fibre et l'échantillon**

Il traduit le temps au bout duquel l'équilibre entre la quantité de composés dissous et la quantité de composés présents dans l'échantillon est atteint.  
Il dépend de la nature des analytes et de la sensibilité souhaitée

Il peut varier entre une minute et quatre heures

**Figure D. Effect of Time on Amount of Analyte Absorbed**



## **Les Principaux paramètres à optimiser pour toute analyse SPME**

**La répartition des composés à analyser entre la matrice de l'échantillon, l'espace de tête et la fibre est fonction de plusieurs paramètres physico-chimiques, dont les plus importants sont**

- **Le pH**

**Parfois il faut modifier le pH de l'échantillon pour obtenir une forme indissociée (acide ou basique)**  
**Pour les fibres PDMS, qui sont sensibles au pH, il faut avoir un pH compris entre 4 et 10**

## Les Principaux paramètres à optimiser pour toute analyse SPME

**La répartition des composés à analyser entre la matrice de l'échantillon, l'espace de tête et la fibre est fonction de plusieurs paramètres physico-chimiques, dont les plus importants sont**

- La force ionique

**La présence de sels dans l'échantillon augmente la force ionique et donc diminue la solubilité  
Plus une solution est saline, moins elle dissous les produits**

## **Les Principaux paramètres à optimiser pour toute analyse SPME**

**La répartition des composés à analyser entre la matrice de l'échantillon, l'espace de tête et la fibre est fonction de plusieurs paramètres physico-chimiques, dont les plus importants sont**

- L'agitation

**Dans le cas d'une dissolution en immersion, l'agitation par micro onde permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique rapidement**

# **Les Principaux paramètres à optimiser pour toute analyse SPME**

**La répartition des composés à analyser entre la matrice de l'échantillon, l'espace de tête et la fibre est fonction de plusieurs paramètres physico-chimiques, dont les plus importants sont**

- La nature de la phase polymérique appliquée sur la fibre.**

**Elle permet de sélectionner la nature de l'analyte**

## **Les Principaux paramètres à optimiser pour toute analyse SPME**

**La répartition des composés à analyser entre la matrice de l'échantillon, l'espace de tête et la fibre est fonction de plusieurs paramètres physico-chimiques, dont les plus importants sont**

**·Le temps de vaporisation des analytes cibles**

**En CPG, la vaporisation se fait thermiquement et en quelques minutes**

**En HPLC, pour les analytes fortement absorbés, il faut mettre la fibre en contact avec la phase mobile pendant un temps donné (plusieurs lavages)**

## Les Avantages

- Rapidité
- Quantité d'échantillon minimale
- Pas de solvant
- Simplicité de mise en œuvre
- Selective en fonction de la nature de la fibre<sub>(analyte)</sub> et de son diamètre<sub>(masse molaire)</sub>
- Réutilisation de la fibre plusieurs fois
- Analyse qualitative et quantitative

# Les Applications en SPME

Table I: Application of SPME in plasma samples

Analyte	Extraction Mode	Analytical System (LOQ or LOD)	Remarks	References
				Fiber Coating (thickness, mm)
Valproic acid	Direct immersion PDMS (100)	GC-FID (LOD: 1 mg/mL)	Equilibrium dialysis followed SPME	Krogh et al., 1995 (7)
Aniline, phenols, nitrobenzenes	Direct immersion PA (85)	GC-MS	Protein binding study, determination of free concentrations	Vaes et al., 1996 (8)
Antidepressants	Direct immersion PDMS (100)	GC-NPD, GC-MS (LOQ: 90–200 ng/mL)	Theoretical model for influence of proteins	Ulrich and Martens, 1997 (9)
Diazepam	Direct immersion PA (85) PDMS (7, 100)	GC-FID (LOQ: 0.25 nmol/mL)	1-Octanol-modified PA fiber, pretreated plasma (TCA)	Krogh et al., 1997 (10)
Benzodiazepines	Direct immersion PA (85)	GC-FID (LOQ: 0.01–0.48 mmol/mL)	1-Octanol-modified PA fiber, pretreated plasma (TCA)	Reubaet al., 1998 (11)
Clozapine	Direct immersion PDMS (100)	GC-NPD (LOD: 30 ng/mL)	Influence of proteins and triglycerides	Ulrich et al., 1999 (12)
Lidocaine and three of its metabolites	Direct immersion CW-DVB (65) PA (85) PDMS (100)	GC-NPD (LOQ: 8–21 ng/mL)	Effect of different fiber coating	Abdel-Rehim et al., 2000 (13)
Lidocaine	Direct immersion PDMS (100)	GC-FID (LOD: 5 ng/mL)	Analysis of free, protein-bound, and total amount of lidocaine in human plasma	Koster et al., 2000 (14)
Anesthetics	Direct immersion CW-DVB (65) PA (85) PDMS (100)	GC-NPD (LOQ: 0.5 mmol/mL)	Study of protein-binding ultra filtrate plasma	Abdel-Rehim et al., 2000 (15)
Gamma-hydroxybutyric acid	Derivatization headspace	GC-PICI-MS (LOQ: 1 mg/mL)	Conversion of gamma-hydroxybutyric to gamma-butyrolactone	Frison et al., 2000 (16)
Methadone and its main metabolite	Direct immersion PDMS (100)	GC-MS (LOD: 40 ng/mL)	Application to methadone -treated patients	Bermejo et al., 2000 (17)
Levomepromazine	Direct immersion PDMS (100)	GC-NPD (LOQ: 5 ng/mL)	Application to therapeutic drug monitoring	Kruggel and Ulrich, 2000 (18)
Midazolam	PA (85)	GC-MS (SIM) (LOD: 1.0 ng/mL)	Application to therapeutic drug monitoring	Frison et al., 2001 (19)
Anticonvulsants	Direct immersion CW-TPR (50)	LC-UV (LOQ: 0.05–1.0 mg/mL)	Off-line desorption	Queiroz et al., 2002 (20)
Anticonvulsants	Direct immersion CW-DVB (65)	GC-TSD (LOQ: 0.05–0.2 mg/mL)	Application to therapeutic monitoring	Queiroz et al., 2002 (21)
Thymol	Headspace PDMS-DVB (65)	GC-FDI (LOQ: 8.1 ng/mL)	Enzymatic cleavage of thymol sulfate	Kohlert et al., 2002 (22)
Sulfentanil	Direct immersion PDMS-DVB (65)	GC-MS (LOQ: 6.0 ng/mL)	Influence of pH and ionic strength	Paradis et al., 2002 (23)
Amitraz	Direct immersion PDMS (100)	GC-TSD (LOQ: 20 ng/mL)	Application to toxicity studies in dogs	Queiroz et al., 2003 (24)
Busulphan	Direct immersion CW-DVB (65)	GC-MS (LOQ: 20 ng/mL)	In-vial derivatization	Abdel-Rehim et al., 2003 (25)

PDMS = polydimethylsiloxane, PA = polyacrylate, CW = Carbowax, DVB = divinylbenzene, FID = flame ionization detection, NPD = nitrogen-phosphorus  
detection, TSD = thermionic specific detection, LOQ = limit of quantitation, LOD = limit of detection, TCA = trichloroacetic acid, PICI-MS = positive ion chemical  
MS, SIM = selected ion monitoring

# **Les Applications en SPME**

**Les saveurs, Arômes volatils  
Les parfums,  
Les médecines légales,  
La toxicologie,  
Les matrices environnementales,  
Les matrices biologiques,  
Les sciences forensiques,  
Les drogues,  
Les explosifs,  
Les pesticides,  
Les hydrocarbures.....**

## Analyse des Pesticides POP's dans le Thé

- Ajouter 15 ml d'eau pure à 0,5g de thé
- Placé le récipient fermé pd 10 mn au micro onde à 80% de sa puissance
- Revenir à Tambiente
- Transférer dans un vial
- Extraction SPME
  - HS/SPME: 40mn à 90°C en présence de NaCl
  - Immersion/SPME: 40mn à 60°C

**3 fibres testées:** PPMS 70 micromètres  
PMS 75 micromètres  
PDMS 100 micromètres

# Les Applications en SPME

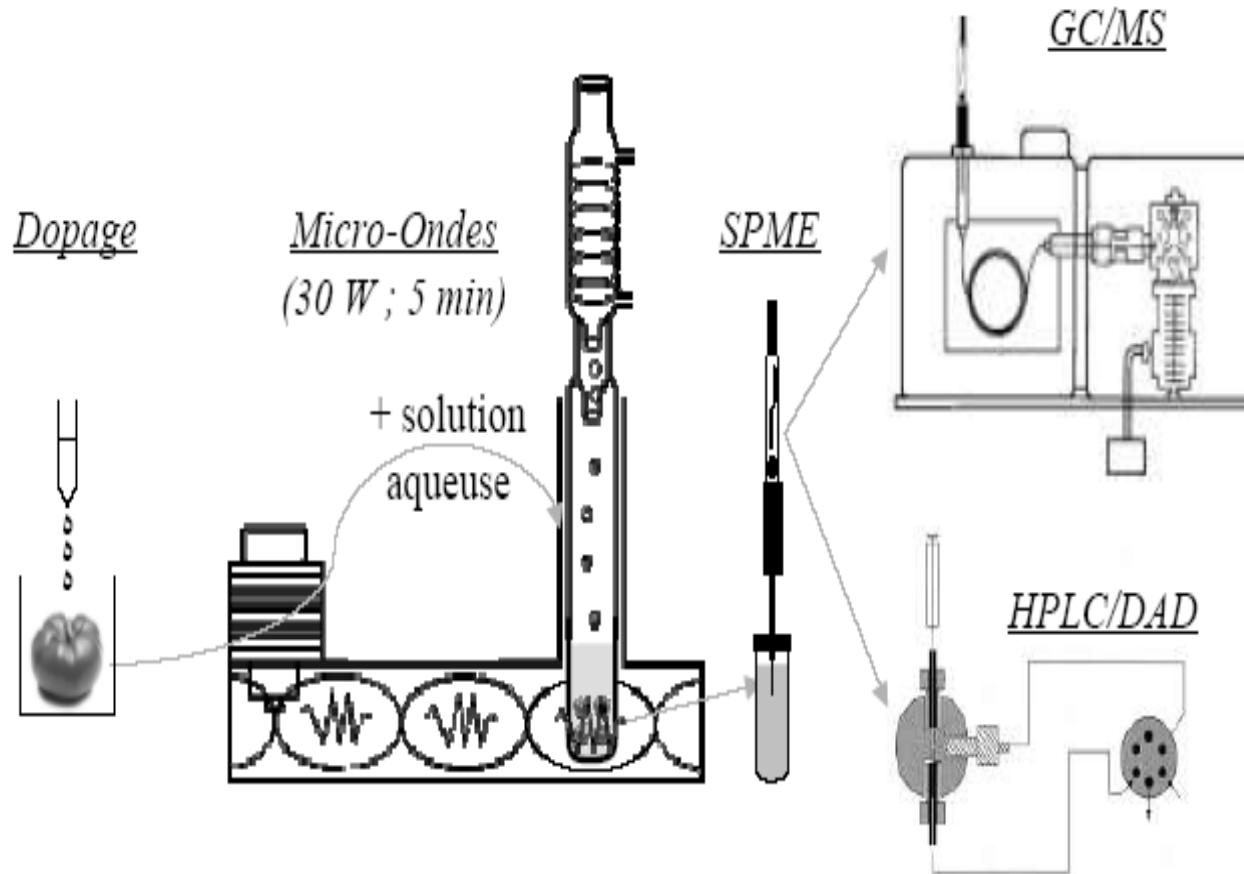
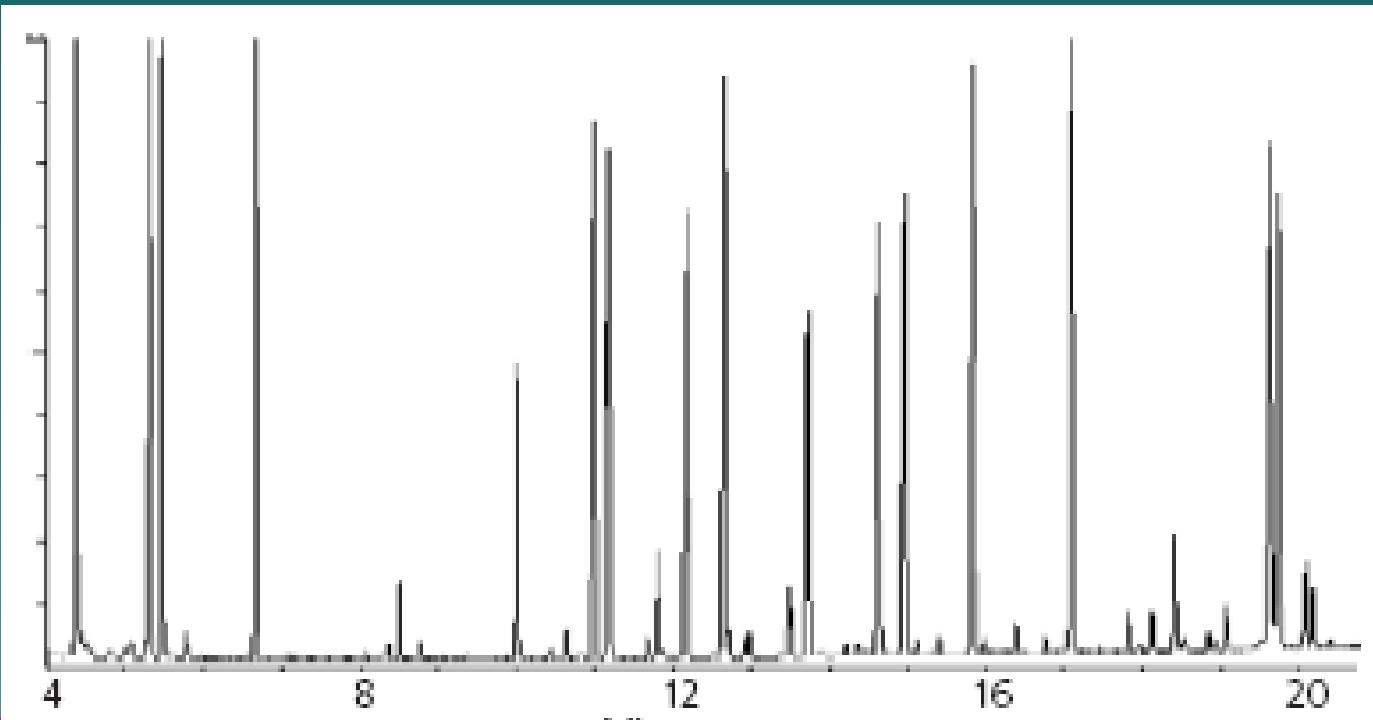


Figure 1 : Protocole d'analyse des résidus de pesticides dans les tomates.

# SPME-Applications: Pesticides Organochlorés



## Conditions

**Sample:** 200ppt each analyte in 2mL water

**SPME Fiber:** polydimethylsiloxane, 100 $\mu$ m film

Extraction: immersion, 15 min (rapid stirring)

**Column:** SPB-5, 15m x 0.20mm ID, 0.20 $\mu$ m film

Oven: 120°C (1 min) to 180°C at 30°C/min, then to 290°C at 10°C/min

**Carrier:** helium, 37cm/sec (set at 120°C)

**Det.:** ECD, 300°C

**Inj.:** splitless (splitter closed 3 min), 260°C

Sample: 1mL urine (100 $\mu$ g each analyte, 5 $\mu$ g d5-methamphetamine, 0.7g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) in 12mL vial

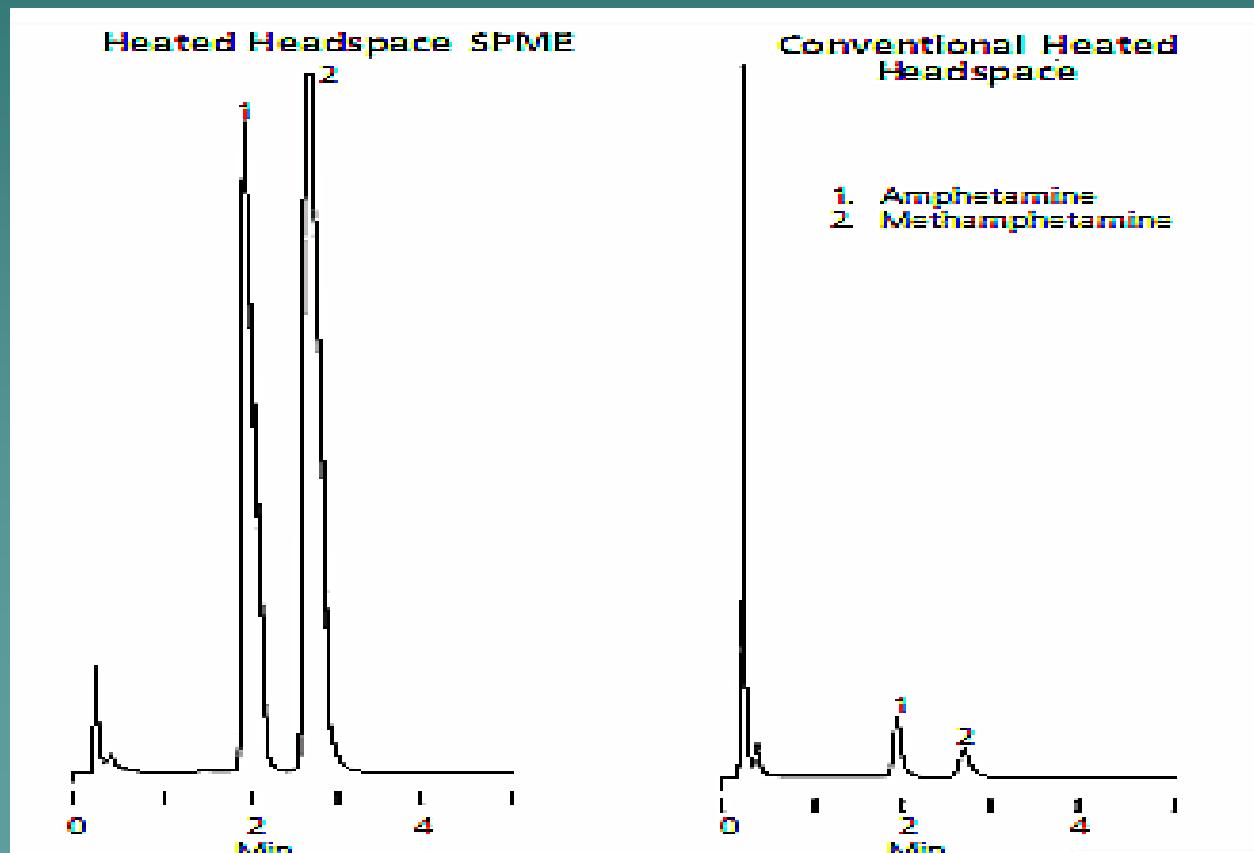
SPME Fiber: **100 $\mu$ m polydimethylsiloxane**

Extraction: headspace, 80°C, 5 min (sample incubated 20 min)

Desorption: 3 min, 250°C

Column: polydimethylsiloxane, 15m x 0.53mm ID, 2.0 $\mu$ m film ; Oven: 110°C

Carrier: nitrogen, 25mL/min ; Det.: FID, 250°C ; Inj.: splitless, 250°C

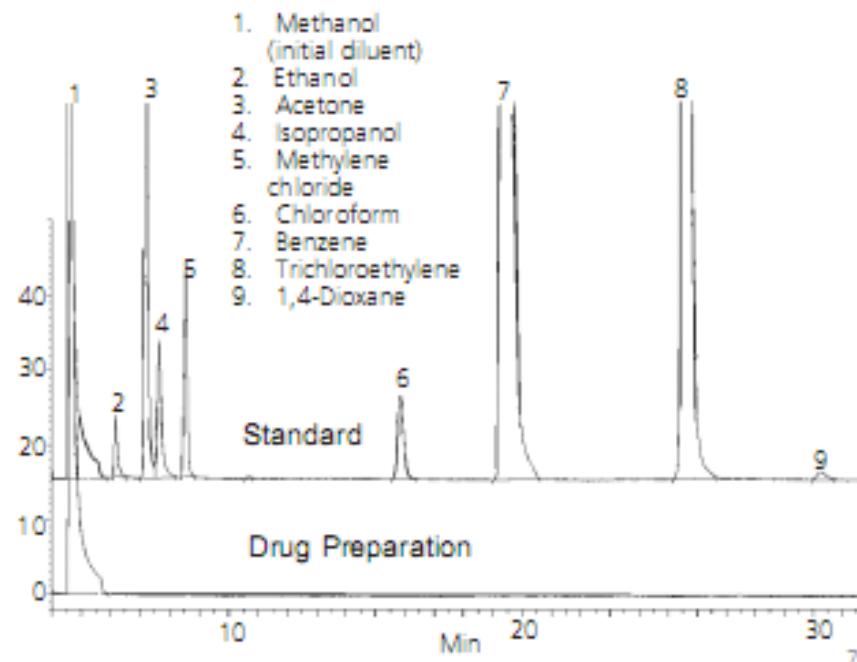


# Monitor Organic Volatile Impurities (OVIs) in Pharmaceutical Products, Using Solid Phase Microextraction/Capillary GC

**Figure A. Residual Organic Solvents in a Pharmaceutical Preparation**

SPME: 100 $\mu$ m polydimethylsiloxane phase fiber  
Cat. No.: 57300-U  
headspace or immersion sampling (15 min)  
1 min desorption

Column: 6% cyanopropylphenyl / 94% polydimethylsiloxane phase,  
75m x 0.53mm ID, 3.0 $\mu$ m film  
Oven: 40°C (35 min) to 220°C at 40°C/min, hold 5 min  
Carrier: helium, 35cm/sec  
Det.: FID, 80°C  
Inj.: splitless (closed 3 min), 200°C



## Figure A. Fat Soluble Vitamins by SPME/HPLC

Sample: 2.5mL supernatant obtained from dissolving vitamin tablet in 1% acetic acid / 33% isopropanol

SPME Fiber:  
Cat. No.: 57311

Extraction: immersion (40 min), with stirring

Description: static, 2 min in mobile phase; dynamic, valve open during run

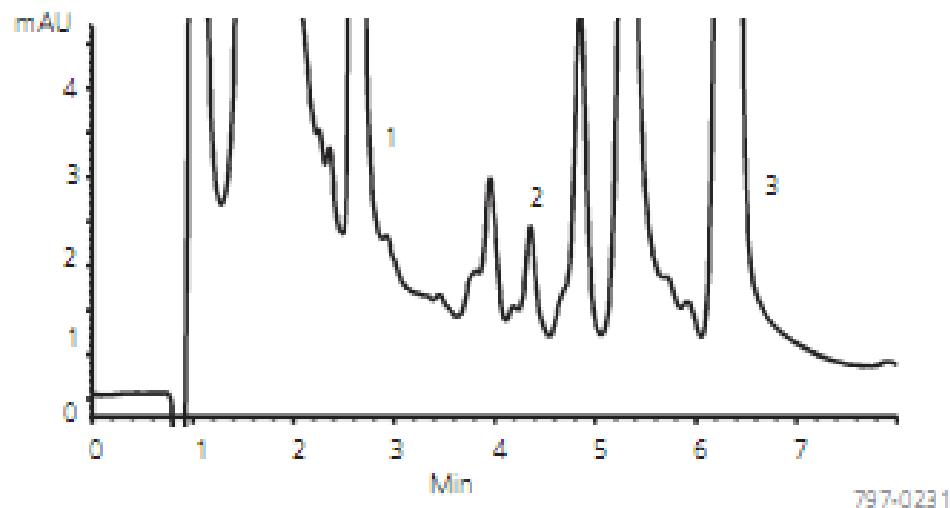
Column: SUPELCOSIL™ LC-8, 25cm x 4.6mm ID, 5µm particles  
Cat. No.: 5-8297

Mobile Phase: acetonitrile:methanol:water (63:33:4)

Flow Rate: 2mL/min

Temp.: 35°C

1. Vitamin A
2. Vitamin D<sub>3</sub>
3. Vitamin E



**Figure D. Cocaine in Urine**

Sample: 0.5mL urine (250ng each analyte, 20 $\mu$ L 2.5% NaF  
in 1mL vial

SPME Fiber: **100 $\mu$ m polydimethylsiloxane**

Cat. No.: **57300-U** (manual sampling)

Extraction: immersion, 30 min

Desorption: 3 min, 240°C

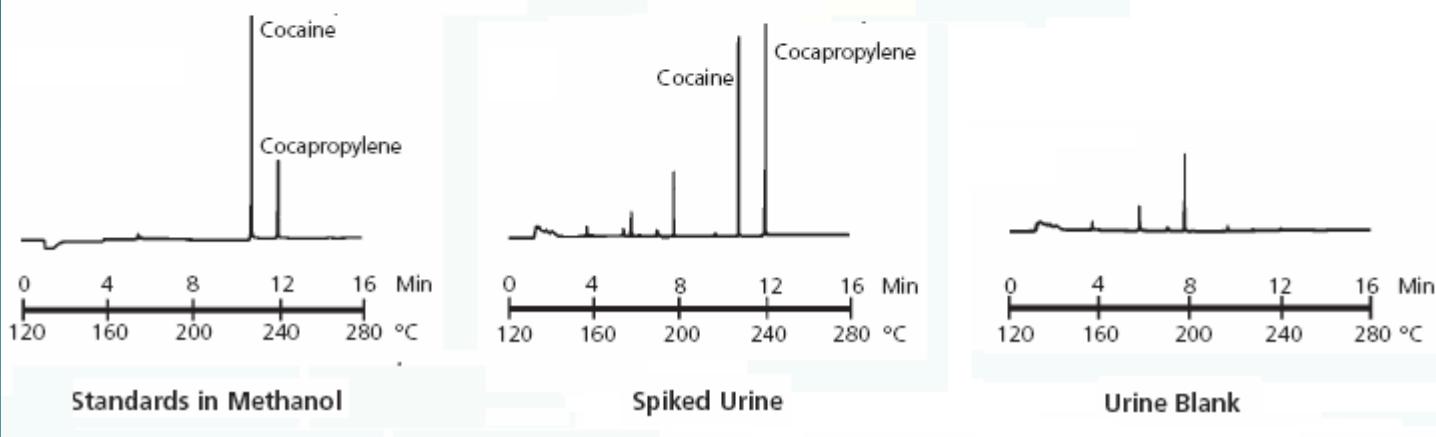
Column: polydimethylsiloxane, 30m x 0.32mm ID, 0.25 $\mu$ m film

Oven: 120°C to 280°C at 10°C/min

Carrier: helium, 3mL/min

Det.: NPD, 280°C

Inj.: splitless (splitter opened after 1 min), 240°C



# SPME-Applications: Drogue

## Conditions

**Sample:** 0.5mL urine (250ng each analyte, 20 $\mu$ L 2.5% NaF) in 1mL vial

## SPME Fiber:

polydimethylsiloxane, 100 $\mu$ m film

**Extraction:** immersion, 30 min

**Desorption:** 3 min, 240°C

## Column:

poly(dimethylsiloxane), 30m x 0.32mm ID, 0.25 $\mu$ m film  
(equivalent to SPB-1 phase,  
Oven: 120°C to 280°C at  
10°C/min)

**Carrier:** helium, 3mL/min

**Det.:** NPD, 280°C

**Inj.:** splitless (splitter closed 1 min), 240°C

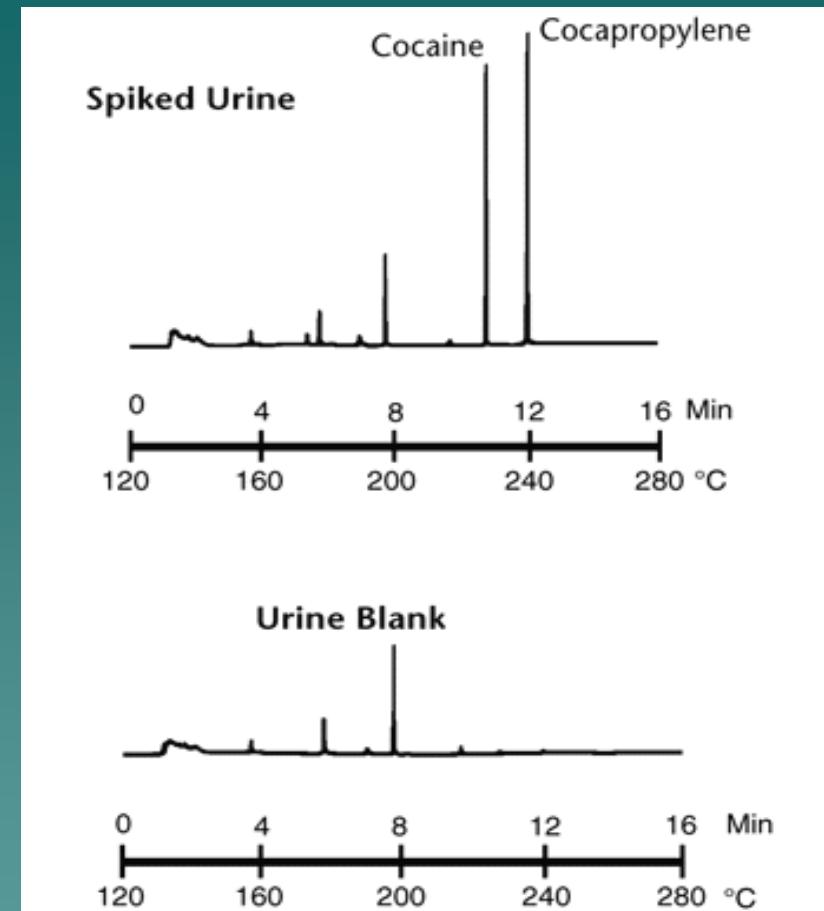


Figure provided by T. Kumazawa and K. Sato, Dept. Legal Medicine, Showa University School of Medicine, Tokyo, Japan and K. Watanabe, H. Seno, A. Ishii, and O. Suzuki, Dept. Legal Medicine, Hamamatsu University School of Medicine, Hamamatsu, Japan.

Used with permission of Japanese Journal of Forensic Toxicology.

## Conditions

**Sample:** 1mL urine + 0.7g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 20mL headspace vial,  
**equilibrated** at 80°C, 30 min

**SPME Fiber:** polydimethylsiloxane,  
100µm film

**Extraction:** headspace, 3-5 min,  
80°C

**Derivatization:** methyl bis-trifluoroacetamide (headspace, 0.5 min, ambient)

**Desorption:** 1 min, 270°C

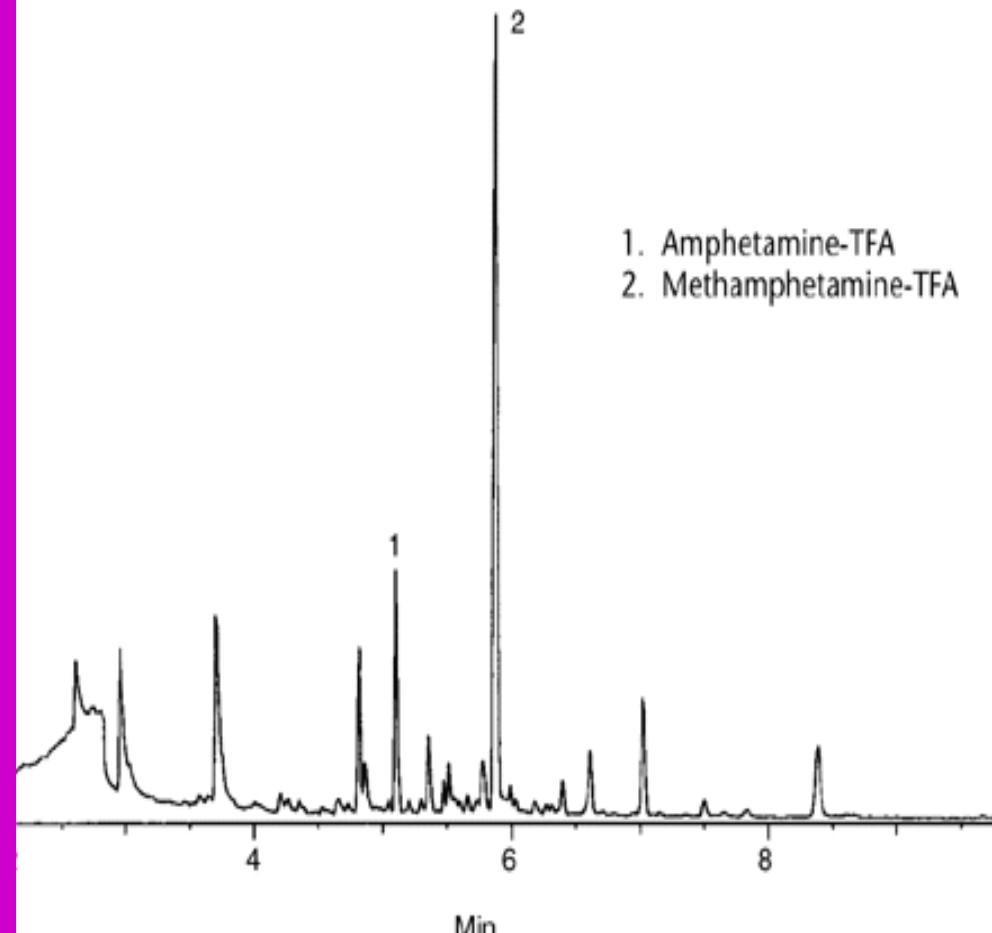
**Column:** methylsiloxane, 12.5m x 0.2mm ID, .033µm film

**Oven:** 60°C (1 min) to 140°C (4 min) at 30°C/min,  
then to 276°C at 20°C/min, 4 min

**Det.:** MS, full scan

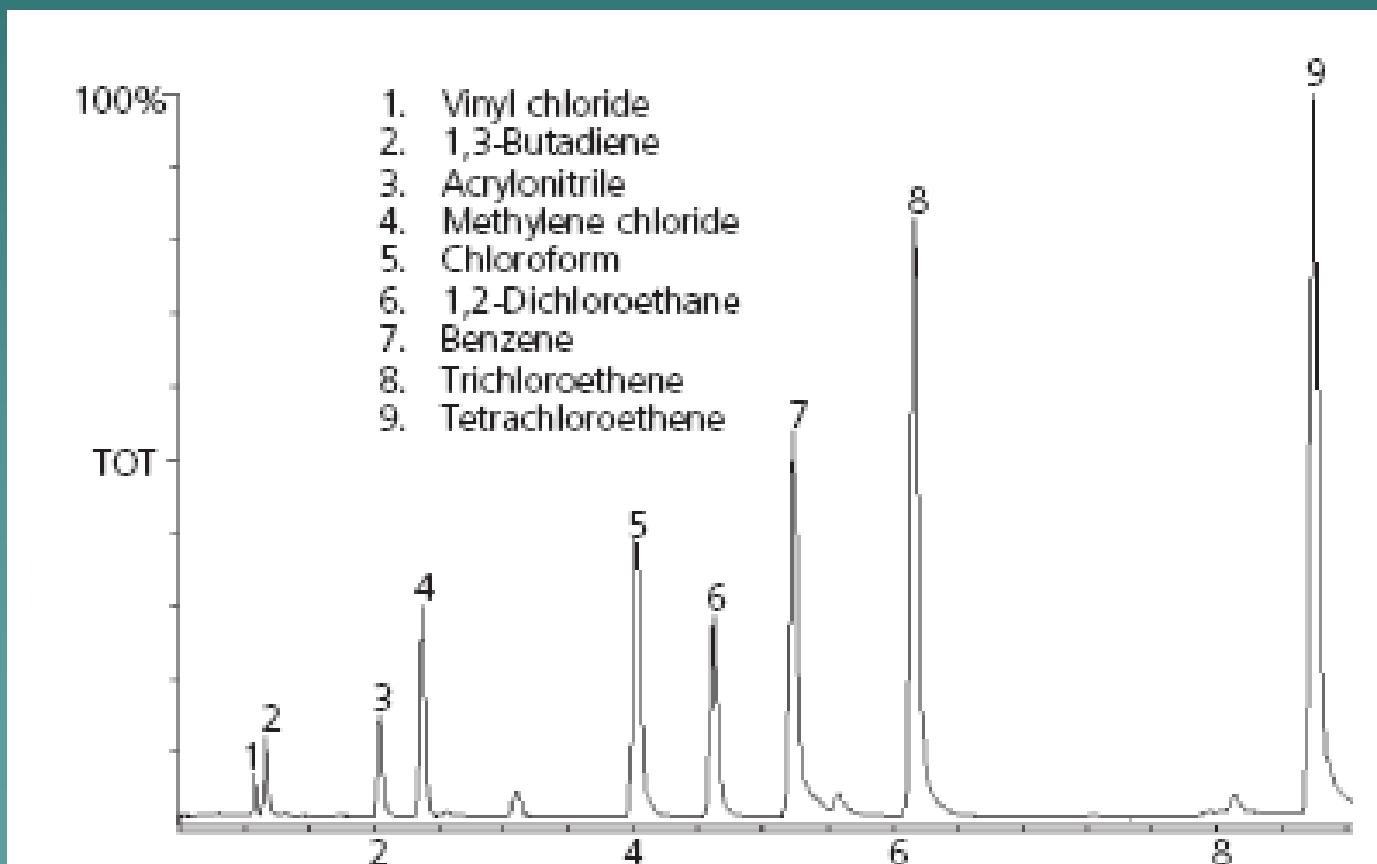
**Inj.:** splitless (closed 1 min), 270°C

## Amphetamines in Urine

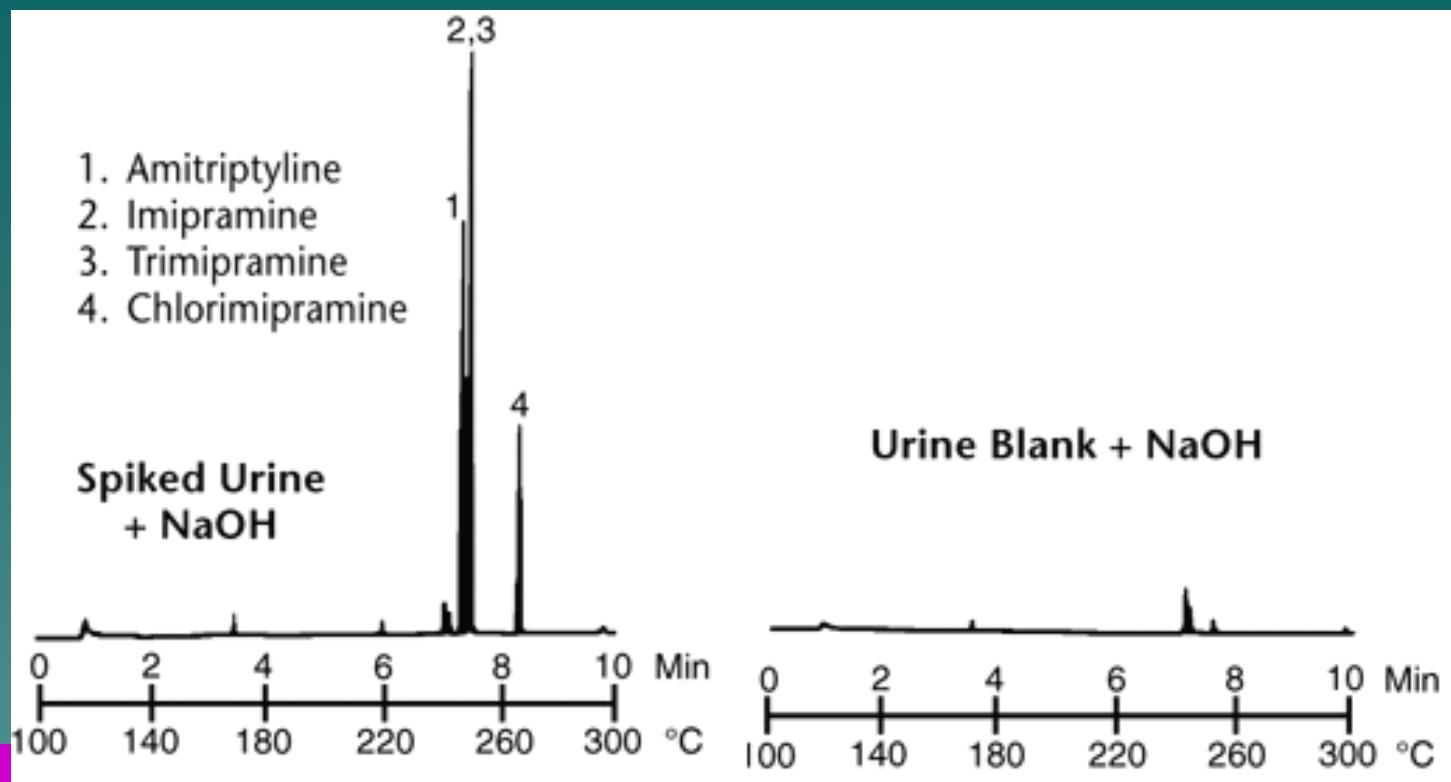


## VOCs in Air at 10ppb

SPME Fiber: **Carboxen/PDMS, 75µm film** ; Extraction: headspace, 10 min  
Desorption: 5 min, 300°C ; Column: **SPB™-1 SULFUR, 30m x 0.32mm ID, 4.0µm film**  
Oven: 40°C (2 min) to 150°C at 8°C/min  
Carrier: helium, 35cm/sec ; Inj.: splitless (closed 2 min), 0.75mm ID liner  
Det.: GC/MS ion trap, m/z = 45 - 260



# SPME-Applications : Tricyclic Antidepressants



## Conditions

**Sample:** 1mL urine ( $1\mu\text{g}$  each analyte  $\pm 50\mu\text{L}$  5M NaOH) in 7.5mL vial

**SPME Fiber:** polydimethylsiloxane, 100 $\mu\text{m}$  film

**Extraction:** headspace, 15 min, 100°C (sample incubated 30 min)

**Desorption:** 3 min, 280°C

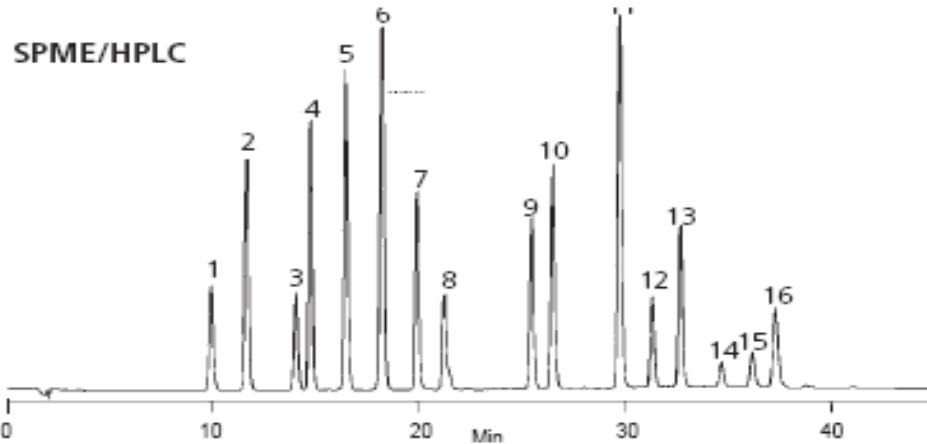
**Column:** poly(dimethylsiloxane), 30m x 0.32mm ID, 0.25 $\mu\text{m}$  film (equivalent to SPB-1 column,

**Oven:** 100°C to 300°C at 20°C/min ; **Carrier:** helium, 3cm/sec

**Det.:** FID, 280°C ; **Inj.:** splitless (splitter closed 1 min), 280°C

# SPME-Applications: PAH<sub>s</sub> (HPLC)

- |                     |                              |
|---------------------|------------------------------|
| 1. Naphthalene**    | 9. Benzo(a)anthracene*       |
| 2. Acenaphthylene** | 10. Chrysene*                |
| 3. Acenaphthene***  | 11. Benzo(b)fluoranthene ■   |
| 4. Fluorene ■       | 12. Benzo(k)fluoranthene*    |
| 5. Phenanthrene*    | 13. Benzo(a)pyrene*          |
| 6. Anthracene*      | 14. Dibenzo(a,h)anthracene ■ |
| 7. Fluoranthene ■   | 15. Benzo(ghi)perylene ■     |
| 8. Pyrene*          | 16. Indeno(1,2,3-cd)pyrene*  |



## Conditions

**Sample:** 5µL PAH mix in 5mL water, 100-2000ng/mL each analyte

**SPME Fiber:** polydimethylsiloxane, 100µm film ; SPME/HPLC interface)

**Extraction:** immersion, 30 min (rapid stirring)

**Desorption:** Requires SPME/HPLC interface: static, 200µL acetonitrile:water, 40:60, 2 min

**Column:** SUPELCOSIL LC-PAH, 15cm x 4.6mm ID, 5µm particles

**Mobile Phase:** acetonitrile:water gradient

## **Gradient Program**

### **Time (min)    %ACN**

0	50
5	50
30	100
45	100

flow rate increased at 2 min ; Flow Rate: 0.2mL/min (0-2 min), 1.0mL/min (2-45 min)

**Det.:** UV, 254nm

## Conditions

**Sample:** 50ppb phenols  
in 1.8mL saturated salt  
water, pH 2

**SPME Fiber:**

polyacrylate, 85 $\mu$ m film

**Extraction:** immersion,  
20 min (rapid stirring)

**Desorption:** splitless  
(splitter closed 3 min),  
280°C

**Column:** PTE-5, 30m x  
0.25mm ID, 0.25 $\mu$ m film

**Oven:** 40°C (4 min) to  
260°C at 12°C/min

**Carrier:** helium,  
40cm/sec (set at 40°C)

**Det.:** MS (scan range  
 $m/z = 45-465$ , 0.6  
sec/scan)

## SPME-Applications: Phenols



# SPME-Applications: HA

## Conditions

**Sample:** 0.7mL water spiked with 2-600µg/liter each analyte,  
0.25g NaCl added

**SPME Fiber:** 30µm polydimethylsiloxane

**Extraction:** headspace, 12 sec, ambient temp. (no stirring)

**Desorption:** 2-3 min, 250°C (0.75-1.0mm ID injector liner)

**GC Column:** SPB-1, 10m x 0.20mm ID, 1.2µm film (prepared on request)

**Oven:** 70°C (0.2 min) to 180°C at 50°C/min

**Carrier:** hydrogen, 12psi (+ 30mL/min nitrogen make-up gas)

**Det.:** FID, 250°C

1. Methanol, 2. Acetone, 3. Methylene chloride, 4. MTBE (Methyl *tert*-butyl ether), 5. *cis*-1,2-Dichloroethylene, 6. 1,1,1-Trichloroethane, 7. Benzene, 8. Trichloroethane, 9. Toluene, 10. Tetrachloroethylene, 11. Chlorobenzene, 12. Ethylbenzene, 13. m-Xylene, 14. o-Xylene, 15. Cumene (Isopropylbenzene, 16. 1,4-Dichlorobenzene, 17. Naphthalene