

Desarrollo de metodología analítica para la determinación de un compuesto perfluorocarbonado en una matriz compleja

I.V Lobatto, M. Stratico, R.P. Gauna, V. Zannoni, C. Alberti

INTI Química
ilobatto@inti.gob.ar

Introducción

Las limitaciones en cuanto a la naturaleza química de las sustancias compatibles con la técnica de Cromatografía Gaseosa acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS), involucran la necesidad de su aislamiento previo a partir de la matriz real. En una mezcla multicomponente, se encuentran generalmente tanto los analitos afines al sistema instrumental GC-MS, como los no aptos para este análisis, tal como es el caso de las emulsiones cosméticas. El análisis de la fase vapor generada al calentar una muestra en un vial cerrado posee grandes ventajas desde el punto de vista analítico, porque se eliminan muchas interferencias. Sin embargo, al no poder reproducir estándares de calibración con las mismas interacciones matriciales, el análisis de emulsiones mediante la técnica espacio de cabeza (headspace: HS) requiere de una corrección para la matriz de la muestra. En estos casos se puede aplicar la técnica de extracción múltiple de espacio de cabeza (MHE), en la cual se extrae exhaustivamente el analito presente en una muestra re-analizando el espacio de cabeza del mismo vial varias veces. Es una técnica que permite cuantificar un compuesto en una matriz sólida o compleja, sin la necesidad de contar con estándares de calibración que coincidan con la matriz de la muestra. (Kolb et al. 2006).

Objetivo

Desarrollar una metodología analítica para cuantificar un principio activo perfluorocarbonado (PFC) presente en una matriz compleja del tipo de las emulsiones cosméticas.

Descripción

Preparación de estándares. El compuesto perfluorocarbonado utilizado en estos análisis fue perfluorodecalina (PFD) REOXIGENOX provista por Fabriquímica S.R.L. Se prepararon estándares conteniendo 4% m/m de principio activo en heptano grado PA, marca Merck.

Preparación de muestras. Las muestras analizadas fueron tres emulsiones del tipo O/W (dispersión aceite en agua) denominadas M1, M2 y M3, de concentración 4% m/m de PFD,

provistas por el laboratorio de Sistemas de Liberación Controlada del Centro de Química de INTI. Se pesaron aproximadamente 0,1 g de las mismas, por duplicado, dentro de viales de HS de 20 ml. Las muestras y sus duplicados (MD1, MD2, y MD3) se extrajeron en cinco pasos consecutivos de MHE. Para el estándar se colocaron 100µl de solución 4% m/m en viales HS y se analizaron con el mismo proceso extractivo que las muestras.

Instrumental. Cromatógrafo en Fase Gaseosa marca Shimadzu modelo GC-2010, acoplado a un muestreador Headspace marca Perkin Elmer modelo TurboMatrix 40 y un Detector Selectivo de Masas modelo GCMS-QP2010.

Condiciones Experimentales. Se realizaron estudios previos para obtener las condiciones óptimas de temperatura y tiempo de termostatación del HS. Ver Tabla 1 con las condiciones instrumentales

HeadSpace			
Modo	MHE		
Temperatura de horno	70°C		
Temperatura de aguja	75°C		
Tiempo de termostatación	140 min		
Tiempo de Presurización	3 min		
Cromatógrafo gaseoso			
Columna	HP-624		
Temperatura de inyector	180°C		
Gas Carrier	Helio		
Programa de Horno	Temp.	Tiempo	Rampa
	50°C	5 min	
	200°C	1 min	20°C/min
Detector de Masas			
Temperatura cámara de ionización	220°C		
Modo Adquisición	Full scan		
Rango de masas	m/z 33 - 500		

Tabla 1: Condiciones instrumentales

De acuerdo con el principio de MHE, el área total fue calculada según la ecuación 1:

$$A_T = A_1 + \frac{A_2}{(1 - e^{-k})}$$

Ecuación 1: cálculo de áreas totales

Donde:

A_T : Área total de las extracciones, A_1 : Área de la primera etapa de extracción, A_2 : Área de la segunda etapa de extracción, k : coeficiente de ajuste de la curva A_i vs N° inyección.

Resultados

En la Figura 1 puede observarse el perfil cromatográfico típico para extracciones MHE en muestras de emulsión cosmética donde se evidencian dos picos correspondientes a los isómeros de PFD.

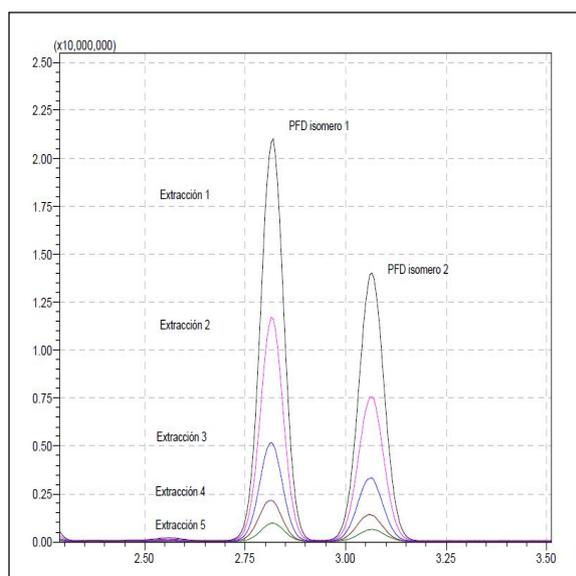


Figura 1: MHE de cinco pasos para PFD en emulsiones

En la Tabla 2 y en la Figura 2 se muestran a modo de ejemplo los parámetros obtenidos para el cálculo de la muestra M1.

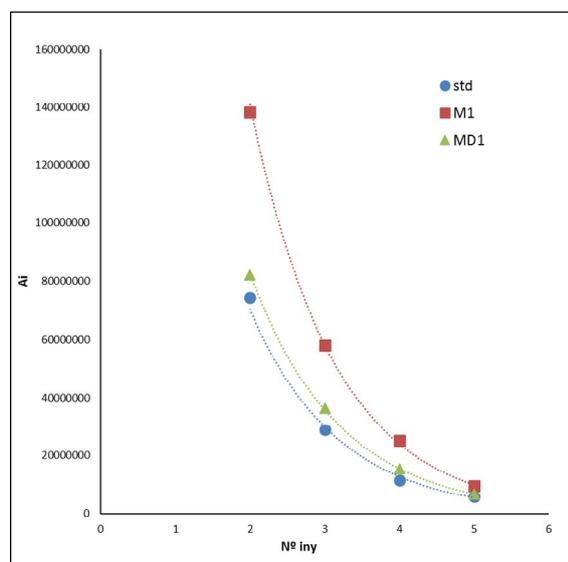


Figura 2: Determinación de PFD en M1 y MD1 por MHE utilizando una solución de PFD en heptano como estándar externo.

	M1	MD1	Std
A_1	149580992	149175092	154067080
A_2	138261232	82021100	74286951
k	-0,885	-0,836	-0,852
R^2	0,9989	0,9999	0,9943
A_T	385070866	293948445	283606781
%Cc	3,83	3,84	4,01

Tabla 2: Resultados obtenidos para M1 y su duplicado. %Cc: concentración expresada en % m/m de PFD en la muestra.

En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos para cada una de las muestras considerando el promedio entre los duplicados, con su incertidumbre asociada.

	% Concentración	
M1	3,8	± 0,3
M2	3,6	± 0,3
M3	4,0	± 0,4

Tabla 3: Resultados obtenidos. Concentración de PFD expresada en % m/m para cada una de las muestras.

Conclusiones

Los resultados fueron satisfactorios ya que se lograron reproducir los valores calculados con muestras independientes y cuyas matrices presentaban pequeñas diferencias en la composición y en el proceso de obtención. Por lo tanto, el uso de HS-GC-MS con procedimiento de extracciones múltiples (MHE) presenta una buena solución para aquellos casos donde se necesiten cuantificar determinados analitos en matrices complejas como este tipo de emulsiones.

Se espera aplicar esta metodología en un rango mayor de concentraciones, de manera de poder ampliar el alcance para la determinación de principios activos perfluorocarbonados y otros principios activos semi-volátiles en emulsiones.

Agradecimientos

Agradecemos al Lic. Eduardo E. López, Coordinador de Química Orgánica y a la Dra. Victoria Defain, Coordinadora de Tecnología de Nuevos Procesos y Productos por las sugerencias y ayuda en la corrección del manuscrito original, al Laboratorio de Sistemas de Liberación Controlada del Centro de Química y a la empresa Fabriquímica S.R.L por la preparación de las muestras.

Bibliografía

Kolb B. 2006. Static head-space chromatography: theory and practice. Wiley interscience. United States of America. ISBN: 0-417-74944-3.

Albert E. Gudat; Susan M. Brillante. 1996 Multiple Headspace extraction –Capillary gas chromatography for the quantitative determination of volatiles in solid matrices.