

TÉCNICAS ANALÍTICAS AVANZADAS PARA LA EXTRACCIÓN Y PRECONCENTRACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN MUESTRAS LÍQUIDAS

Sergio Viera-Santana & José Juan Santana-Rodríguez

Departamento de Química, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria
35017 Las Palmas de Gran Canaria, España
josejuan.santana@ulpgc.es

RESUMEN

Las técnicas clásicas de extracción y preconcentración de analitos como son la Extracción Líquido-Líquido (LLE) y la Extracción en Fase Sólida (SPE) presentan algunas limitaciones como son el alto consumo de disolvente orgánico y en muchos casos el tiempo empleado en todo el proceso. Para solventar estos inconvenientes se han desarrollado nuevas técnicas y metodologías, agrupadas bajo el término de Técnicas de Microextracción, que emplean cantidades mínimas de disolventes orgánicos. En este trabajo se presenta una revisión de dichas técnicas y su aplicación a la extracción y preconcentración de contaminantes emergentes en muestras ambientales líquidas.

Palabras claves

Contaminantes Emergentes, Técnicas de Microextracción, Muestras ambientales líquidas

ABSTRACT

Classical techniques of extraction and preconcentration of analytes such as Liquid-Liquid extraction (LLE) and Solid Phase Extraction (SPE) have some drawbacks such as high consumption of organic solvent and time consuming in many cases. To solve these limitations, new techniques and methodologies so called Microextraction Techniques, which use low organic solvent amounts, have been developed. In this work a review of these techniques and their application to the extraction and preconcentration of emerging contaminants in environmental liquid samples is presented.

Key Words

Emerging Contaminants, Microextraction Techniques, Environmental Liquid Samples

1. Introducción

Durante décadas, toneladas de sustancias biológicamente activas, sintetizadas para su uso en la agricultura, la industria, la medicina, etc., han sido vertidas al medio ambiente sin reparar en las posibles consecuencias [1]. En los últimos años, y gracias a la mejora en las técnicas de determinación y análisis, el número de compuestos que se han declarado de importancia medioambiental, ya sea por su toxicidad o sus efectos adversos ha ido en aumento. Un grupo importante de estos compuestos, llamados contaminantes emergentes, se viene detectando a niveles de concentración muy bajos en el medio ambiente y, debido a su baja regulación y conocimiento, la disponibilidad de métodos de análisis y su determinación constituye actualmente un amplio campo de estudio [2].

Por esta razón el objetivo de este trabajo ha sido el revisar el estado actual de las nuevas técnicas analíticas, principalmente las llamadas Técnicas de Microextracción, para la determinación de contaminantes emergentes en muestras ambientales líquidas. Aspecto importante, teniendo en cuenta el bajo nivel de concentraciones en que se encuentran estos contaminantes en el medio ambiente, y la naturaleza, muchas veces compleja, de las muestras ambientales.

2. Técnicas de extracción y preconcentración para muestras líquidas

Uno de los procedimientos tradicionales de extracción de analitos de muestras líquidas es la Extracción Líquido-Líquido (Liquid-Liquid Extraction, LLE). La técnica se basa en un reparto del compuesto deseado y de las impurezas entre el medio orgánico y el medio acuoso [3]. Si bien es una técnica ampliamente extendida, presenta una serie de desventajas, como su alto consumo de disolvente orgánico, el tiempo de duración del proceso, e incluso, lo tedioso que puede llegar a ser el procedimiento.

Otra técnica de extracción muy empleada es la Extracción en Fase Sólida (Solid Phase Extraction, SPE). Es una técnica de preparación y tratamiento de muestras que está basada en la retención selectiva de los analitos en una fase adsorbente y en su posterior elución, utilizando un disolvente adecuado. Es un proceso físico en el que están implicadas una fase sólida y una líquida. La fase sólida tiene mayor atracción por los analitos que el disolvente en el que se encuentran disueltos. Cuando la disolución muestra pasa a través del lecho de adsorbente, los analitos quedan retenidos en su superficie, mientras que los otros componentes de la muestra no retenidos pasan a través de él [4]. Por este motivo es habitual encontrar esta técnica como un paso de limpieza en muestras con matrices complejas [5-9].

Sin embargo, a pesar de la mejora que supuso la SPE en comparación con la LLE, se ha seguido investigando en el desarrollo de nuevas técnicas de extracción y preconcentración para lograr el objetivo de la miniaturización solicitado por la llamada Química Verde. Estas nuevas técnicas más respetuosas con el medio ambiente reciben el nombre de Técnicas de Microextracción [2]. A continuación se describe cada una de ellas, y se resumen sus aplicaciones a la determinación de contaminantes emergentes.

2.1. Microextracción en Fase Sólida (SPME)

La Microextracción en Fase Sólida (SPME) es una técnica simple y eficaz de adsorción y desorción que elimina la necesidad de grandes cantidades de disolvente o el

uso de equipamiento complicado, para la concentración de compuestos volátiles o no volátiles en muestras líquidas principalmente. Además la SPME es compatible con la separación y detección de analitos por cromatografía de gases y cromatografía líquida de alto resolución [10].

La SPME se basa en la extracción de los analitos de la matriz de la muestra mediante una fibra de sílice fundida que está recubierta de un adsorbente, en la mayoría de los casos polimérico, seguida de la desorción de los analitos mediante temperatura o un disolvente orgánico [10]. El pequeño tamaño de la fibra y su geometría cilíndrica permiten incorporarla en una jeringa. De esta forma, se facilita su manipulación y al mismo tiempo se protege la fibra cuando no se utiliza, ya que ésta permanece dentro de la aguja de la jeringa (Figura 1).

También está disponible comercialmente un dispositivo de SPME diseñado para realizar análisis de campo que presenta algunas pequeñas diferencias con el dispositivo convencional y que están enfocadas básicamente a proteger la fibra durante el transporte desde el punto de muestreo al laboratorio [11].

Esta técnica presenta una serie de ventajas como su bajo coste, puede ser automatizada, requiere pequeños volúmenes de muestra y generalmente no precisa del uso de disolventes orgánicos para llevar a cabo la preconcentración, a diferencia de la LLE y la SPE [10, 12].

El principio en el que se basa la SPME generalmente es la partición de los analitos entre la matriz de la muestra y el recubrimiento de fibra [12]. Así, el transporte de los analitos desde la matriz de la muestra hasta la fibra comienza cuando la fibra entra en contacto con la muestra y la extracción se considera completa cuando la concentración de analito ha alcanzado el equilibrio de distribución entre la muestra y la fibra.

En el proceso de SPME se pueden diferenciar principalmente dos etapas. Una primera etapa de extracción en la que la fibra recubierta del adsorbente se pone en contacto con la muestra durante un tiempo y temperatura determinadas, de manera que se produce una emigración de los analitos desde la solución a la fibra hasta que se alcanza la situación de equilibrio. Después de esta primera etapa, se realiza la desorción de los analitos retenidos por la fibra.

Actualmente hay fibras con diferentes recubrimientos de manera que la SPME puede usarse para determinar un amplio grupo de compuestos. Los primeros recubrimientos comercializados fueron los de polidimetilsiloxano (PDMS) y poliacrilato (PA) pero los tipos de recubrimientos han ido aumentando progresivamente y actualmente cubren un amplio conjunto de aplicaciones [13].

Las fibras de PDMS, que es un polímero líquido, son las más utilizadas ya que fueron las primeras fibras introducidas para SPME. Estas fibras son las más adecuadas para los analitos apolares aunque, en algunos casos, también pueden ser usadas para la determinación de analitos con cierta polaridad. Un ejemplo de aplicación de esta técnica ha sido la extracción y preconcentración de compuestos perfluorados en aguas superficiales y residuales [14].

Las fibras de PA, en cambio, son adecuadas para analitos polares y, aunque el recubrimiento es un polímero sólido, su baja densidad hace que los analitos sean adsorbidos por la fibra al igual que en las fibras de PDMS [15-18].

2.2. Extracción por Absorción con Barras Agitadoras (SBSE)

Otra técnica de microextracción muy desarrollada a lo largo de las últimas décadas es la Extracción por Absorción con Barras Agitadoras (Stir Bar Sotrptive Extraction, SBSE). Posee las mismas ventajas que la SPME, pero a diferencia de ésta, la cantidad de recubrimiento polimérico es mucho mayor (entre 55 y 300 μL), lo que hace que la eficacia del método se vea aumentada entre 2 y 3 órdenes de magnitud.

La técnica en sí consiste en la extracción de los analitos de la matriz mediante la agitación de una barra magnética recubierta de un polímero que adsorbe los compuestos, para luego ser desorbidos mediante un segundo paso de desorción térmica o química (Figura 1) [2].

Es una técnica de reciente aparición, desarrollada por el grupo de investigación de P. Sandra en 1999 [19], y cuyos principios básicos son semejantes a los de la SPME.

La barra magnética agitadora, denominada TwisterTM, debido a la única empresa que las ha desarrollado comercialmente, consiste en una barra de vidrio recubierta de una fase polimérica de PDMS, y en cuyo interior se encuentra un imán.

Existen diversos modelos de Twister que varían en la longitud (10 y 20 mm) y el grosor del recubrimiento (0.5 y 1 mm), y por tanto en el volumen total de PDMS. Aquí es donde encontramos la principal diferencia con la SPME, y es que en esta última el volumen de fase PDMS de la fibra es de 0.5 μL , mientras que en las barras agitadoras magnéticas el volumen varía de los 24 μL (barra de 10 mm de longitud y 0.5 mm de grosor) a los 127 μL (barra de 20 mm de longitud y 1 mm de grosor). Por tanto, la eficiencia durante la extracción se puede llegar a considerar 250 veces mayor en la SBSE que en la SPME.

En lo que no existen variaciones es en el tipo de recubrimiento, pues actualmente sólo se comercializan barras con la fase de PDMS, lo cual limita el campo de aplicación de la técnica al no poder extraerse bien compuestos muy polares. Sin embargo, en los últimos años se han llevado a cabo numerosos estudios en los que se han desarrollado nuevas barras agitadoras con otros recubrimientos más adecuados para este tipo de compuestos [20], lo que sin duda llevará en un futuro próximo a su implantación comercial.

Otra de las ventajas destacables de esta técnica, es que facilitan el muestreo, y en concreto el transporte de las muestras desde el punto de muestreo hasta el laboratorio: las barras con los analitos ya extraídos pueden ser almacenadas a 4 °C durante 1 semana sin que se pierdan los mismos, dando la posibilidad de que se realice la extracción en el punto de muestreo, y así sólo se tuvieran que transportar las pequeñas barras, en lugar de los recipientes de muestreo. Resultará especialmente útil cuando el transporte se deba hacer por servicio de mensajería o equivalente, ya que los gastos de envío de una pequeña caja con unas cuantas barras será muy inferior a varios recipientes de muestra acuosa [2].

2.3. Microextracción en Fase Líquida (LPME)

La introducción de la SPME por Pawliszyn y colaboradores [21] inició el interés por las técnicas de microextracción en Química Analítica. Como ya hemos visto, con la técnica de SPME, los analitos de interés se extraen a partir de muestras acuosas o gaseosas en una fibra polimérica sólida [22]. Este método es portátil, fácil de usar, y

relativamente rápido, y se puede automatizar y acoplarse en línea a la instrumentación analítica. Sin embargo, las fibras recubiertas son generalmente caras y tienen una vida útil limitada.

Para reducir los costes y simplificar el procedimiento de extracción se han desarrollado nuevas técnicas como la Microextracción en Fase Líquida (LPME), que se ha convertido en un enfoque alternativo de preparación de la muestra miniaturizado. La LPME es rápida y barata, y utiliza volúmenes mínimos de disolvente con una exposición insignificante a los disolventes orgánicos tóxicos. La LPME se realiza normalmente entre un pequeño volumen de un disolvente inmiscible en agua y una fase acuosa que contiene los analitos de interés. La fase receptora se puede sumergir directamente o suspender por encima de la muestra para la extracción del espacio superior. El volumen de la fase receptora está en el rango de μL o sub- μL , lo que permite altos factores de preconcentración. Se trata por lo tanto de una técnica fácil de utilizar, generalmente es un procedimiento rápido, y se caracteriza por la asequibilidad de los materiales disponibles. La investigación sobre esta técnica comenzó mediante el uso de pequeñas gotitas de disolventes orgánicos suspendidos desde la punta de la aguja de una microjeringa. Sin embargo, nuevos enfoques han sido desarrollados para analizar compuestos de una naturaleza diferente y obtener grandes factores de concentración utilizando tiempos de extracción relativamente cortos [23]. Un ejemplo de aplicación ha sido el análisis de aditivos industriales en agua de lago, de grifo y agua mineral embotellada [24].

A continuación se describen brevemente estos nuevos enfoques, indicando sus características y especificidades. La Figura 1 muestra un esquema de algunas técnicas de LPME.

2.3.1. Microextracción en gota (SDME)

La Microextracción en Gota (Single-Drop Microextraction, SDME) es una técnica de LPME en el que el medio de extracción es en forma de una sola gota. En SDME, una gota inmiscible de disolvente de extracción (aproximadamente 1-10 μL) queda suspendida de una jeringa en el medio, líquido o gaseoso, de muestra. Después de extraer, por un período de tiempo establecido, la gota de disolvente orgánico se retrae de nuevo en la microjeringa y se inyecta en el sistema cromatográfico para la cuantificación de los analitos. La SDME no es exhaustiva, y sólo una pequeña fracción de analito se extrae y se preconcentra para el análisis. Se han encontrado aplicaciones de esta técnica en la extracción y determinación de Bisfenol A y alquil fenoles [25] en agua potable y orina, en la extracción y determinación de aditivos industriales en complementos alimenticios [26] y en el análisis de filtros UV en la orina humana [27].

Desde la introducción de la SDME [28], se han desarrollado diferentes modos de SDME {por ejemplo, la inmersión directa (DI-SDME) [29], la microextracción líquido-líquido-líquido (LLLME) [30], la microextracción de flujo continuo (CFME) [31] y la microextracción en “espacio de cabeza” (HS-SDME) [32]} para diversas aplicaciones analíticas.

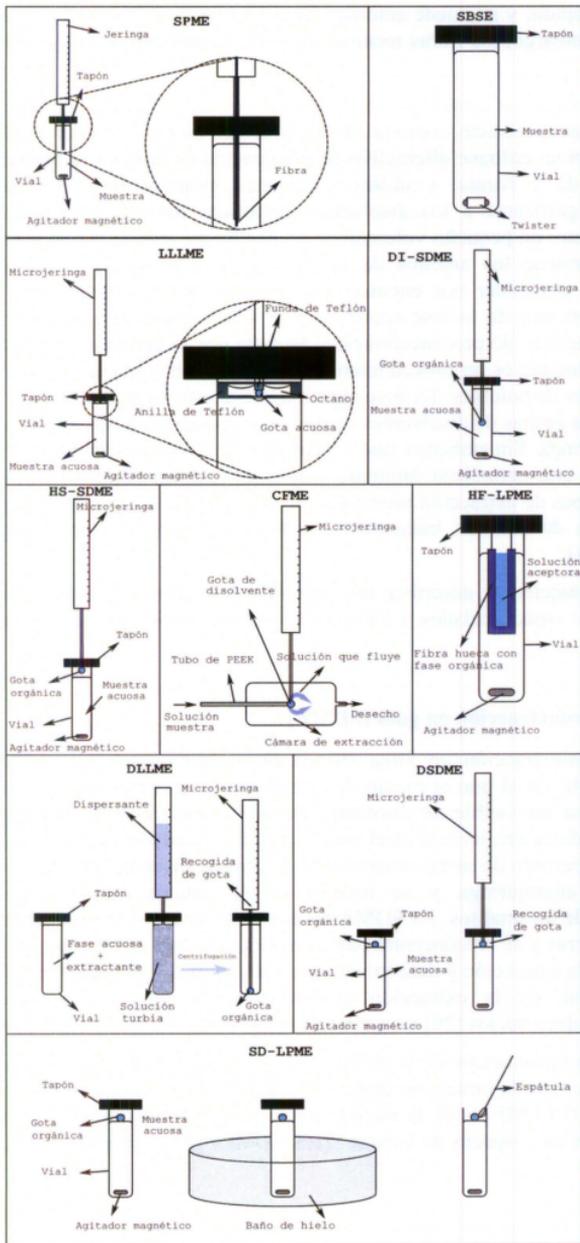


Figura 1: Técnicas de microextracción

2.3.1.1. Inmersión directa (DI-SDME)

En los primeros informes sobre Inmersión Directa (Direct immersion, DI-SDME), se sumergía una microgota de un disolvente orgánico inmisible con agua, ya sea inmersa en una gota grande acuosa que fluye [29] o sostenida en el extremo de una varilla de teflón y suspendida en una solución de muestra acuosa agitada para completar el proceso de extracción. Para mejorar esta técnica, Jeannot y Cantwell [33] utilizaron una microjeringa para contener el disolvente orgánico. Se extrae primero 1 μL de disolvente orgánico en la microjeringa, y luego la aguja de la microjeringa se sumerge en la muestra de líquido. La gotita de disolvente orgánico queda suspendida en la punta de la aguja de la jeringa en una muestra acuosa agitada. Después de la extracción, la fase orgánica se extrae de nuevo en la microjeringa, que se usa directamente para la determinación de los analitos. El disolvente debe ser inmisible en agua, lo que implica el uso de disolventes no polares o sólo levemente polares (Figura 1). En general, el disolvente de extracción es volátil (por ejemplo, hexano o tolueno), lo que lo hace de este modo directamente compatible con cromatografía de gases (GC). Una excepción a esta regla es el uso de líquidos iónicos (ILs) como disolventes de extracción [34]. Este enfoque es el más adecuado para la separación y concentración de analitos no polares o moderadamente polares a partir de matrices relativamente limpias (por ejemplo, agua del grifo o agua subterránea). El principal inconveniente de este modo de SDME es la inestabilidad de la gota a altas velocidades de agitación y la temperatura [35].

2.3.1.2. Microextracción líquido-líquido-líquido (LLLME)

La Microextracción Líquido-Líquido-Líquido (Liquid-liquid-liquid microextraction, LLLME) es una microextracción en tres fases, que es la más adecuada para la extracción de analitos básicos y ácidos. Esta técnica fue desarrollada por Ma y Cantwell en 1999 [30] bajo el nombre de "microextracción del disolvente con re-extracción simultánea". Este modo de microextracción es un proceso de dos pasos, en el que un soluto ionizable se extrae primero en una capa orgánica, seguida por la extracción y la captura en una segunda capa acuosa, cuyo pH resulta en la ionización del soluto. Los disolventes orgánicos utilizados en LLLME deben ser inmiscibles en agua y deben tener una densidad menor que el agua. El tolueno, n-octano, 1-octanol y n-hexano se utilizan con frecuencia (Figura 1) [35]. Puesto que el extracto es una solución acuosa, este modo es directamente compatible con cromatografía líquida (LC) de fase inversa y electroforesis capilar (EC). Una modificación reciente de la LLLME evita el uso de una microjeringa como dispositivo de soporte [36]. En lugar de ello, una gota acuosa grande se suspende libremente en la posición central superior de una capa de disolvente orgánico inmisible, que se coloca en la parte superior de una muestra acuosa agitada.

2.3.1.3. Microextracción en flujo continuo (CFME)

En este modo de SDME, una gota de disolvente hace contacto con la disolución fresca plena y continuamente, que fluye de la muestra [31]. La gota se sostiene en la punta del tubo de PEEK (poliéter éter-cetona), que se sumerge en una muestra que fluye continuamente en la cámara de extracción. Alternativamente, se puede utilizar una microjeringa para mantener una microgota del disolvente de extracción (Figura 1). Los principales inconvenientes de este modo de SDME son la necesidad de equipo adicional (por ejemplo, una bomba de microinfusión) y su limitación en la extracción de semi-

volátiles no polares o ligeramente polares, debido a que sólo disolventes de extracción no polares son estables en el sistema que fluye [34].

2.3.1.4. Microextracción en “espacio de cabeza” (HS-SDME)

Esta técnica fue introducida en 2001 por Theis et al. [32]. Ella permite la extracción y preconcentración de compuestos volátiles o semivolátiles en una microgota expuesta al espacio superior por encima de la muestra. La gota se mantiene en la punta de la microjeringa todo el período de extracción y luego se retrae de nuevo en la microjeringa. En este modo, los analitos se distribuyen en tres fases: la muestra de agua, el espacio superior, y la gota de disolvente orgánico (Figura 1). Este enfoque de microextracción, válida para el análisis de muestras complejas, puede alcanzar un alto grado de extracto limpio debido a que compuestos no volátiles y especies de alto peso molecular no se extraen en la gota colocada en el espacio superior. Los disolventes de extracción más populares de HS-SDME son el 1-octanol, el hexadecano, el dodecano y el decano [37]. Esta técnica fue empleada para la determinación de Bisfenol A en agua de ro [38].

2.3.2. Microextracción en fase líquida por fibra hueca (HF-LPME)

Como una solución para mejorar la estabilidad y la fiabilidad de la LPME, Pedersen-Bjergaard y Rasmussen introdujeron la Microextracción en Fase Líquida por Fibra Hueca (Hollow-fiber liquid-phase microextraction, HF-LPME) en 1999 [39]. En este enfoque, la fase de extracción se coloca dentro del poro de una fibra hueca hidrófoba porosa de manera que el disolvente microextractante no está en contacto directo con la solución problema (Figura 1). El disolvente orgánico forma una fina capa en la pared de la fibra hueca. La fibra hueca se inserta entonces en un vial de muestra lleno con la muestra acuosa de interés. Los analitos se extraen de la muestra acuosa a través de la fase orgánica en los poros de la fibra hueca y luego en una solución receptora en el interior de la misma fibra hueca. La principal ventaja de esta técnica es que la muestra puede agitarse o vibrar vigorosamente sin ninguna pérdida de líquido de extracción, ya que está protegido mecánicamente. Por otra parte, existe un notable aumento de la selectividad debido a que compuestos de alto peso molecular no pueden pasar a través de la barrera de la membrana. Es conveniente para analitos inorgánicos y orgánicos de una amplia gama de polaridad, y tiene la capacidad de acoplamiento en línea a cromatografía y a otros sistemas instrumentales [40-42]. Se han encontrado numerosas aplicaciones de esta técnica para la determinación de contaminantes emergentes, que quedan resumidas en la Tabla 1.

2.3.3. Microextracción de dispersión líquido-líquido (DLLME)

Esta técnica fue introducida por Rezaee et al. en 2006 [43]. La DLLME es un método de microextracción sencillo y rápido basado en el uso de un agente de extracción apropiado (es decir, unos pocos μL de un disolvente orgánico con alta densidad (por ejemplo, clorobenceno o cloroformo)) y un disolvente dispersor (Figura 1). Para controlar la toxicidad y el coste, se han utilizado generalmente como disolventes de dispersión la acetona, el metanol, el etanol y el acetonitrilo. Cuando la mezcla de la fase extractante y el dispersor se inyectan rápidamente en la muestra, la turbulencia es alta. Este régimen turbulento da lugar a la formación de pequeñas gotas, que se dispersan por toda la muestra acuosa. Después de la formación de una solución

turbia, el área de superficie entre el disolvente de extracción y la muestra acuosa se hace muy grande, y el equilibrio se alcanza rápidamente, disminuyendo el tiempo de extracción. Por tanto, este efecto es la principal ventaja de la DLLME. Después de centrifugar la solución turbia, la fase sedimentada en el fondo de un tubo cónico se recupera y se analiza con una técnica apropiada. El principal inconveniente de la DLLME es que se limita a un pequeño número de agentes de extracción debido a las condiciones requeridas, y que parece ser difícil de automatizar [70, 71]. En la Tabla 2 se describen algunas de las aplicaciones de esta técnica para contaminantes emergentes.

2.3.4. Microextracción de gota suspendida directamente (DSDME)

Lu et al. desarrollaron esta técnica de microextracción en 2006 [72]. Se coloca una barra de agitación en la parte inferior de un vial que contiene una muestra acuosa y se hace girar a una velocidad tal que induce un vórtice suave. Cuando se añade un pequeño volumen de un disolvente orgánico inmiscible a la superficie de la disolución acuosa, el vórtice resulta en la formación de una sola gota cerca del centro de rotación (Figura 1). La gotita en sí también puede girar sobre la superficie de la fase acuosa, aumentando la transferencia de masa. La principal desventaja del método es la dificultad de extraer la pequeña cantidad de gotita suspendida de la disolución. Extraer la microgota exacta utilizando una microjeringa es imposible y un poco de agua puede transferirse a la jeringa. Esta técnica se empleó para la extracción y determinación de aditivos industriales en agua mineral, de río y de grifo [73].

2.3.5. Microextracción en fase líquida de gota sólida (SD-LPME)

Para superar el problema de la eliminación de la pequeña cantidad de la gotita suspendida en DSDME, se introdujo una nueva técnica de extracción basada en la solidificación de la gotita orgánica flotante por Khalili-Zanjani et al. en 2007 [74]. La técnica es llamada Microextracción en Fase Líquida de Gota Sólida (SD-LPME), también denominada Microextracción de Gota Sólida Orgánica Flotante (SFODME) (Figura 1). En este modo de microextracción, un volumen apropiado de un disolvente orgánico (menos de 20 μL) se añade a la superficie de la disolución acuosa situada en un vial de vidrio. El disolvente orgánico debe tener un punto de fusión cerca de la temperatura ambiente (en el intervalo de 10-30°C). Disolventes con estas características son por ejemplo: 1-undecanol, 1-dodecanol, 2-dodecanol y n-hexadecano. La fase acuosa se agita durante un tiempo determinado, y, a continuación, el vial de muestra se transfiere a un baño de hielo. Después de un corto período de tiempo, el disolvente orgánico se solidifica y puede ser eliminado por una pequeña espátula. La gota sólida se funde rápidamente a temperatura ambiente, se retira con una microjeringa y se inyecta en un instrumento analítico para el análisis. Las ventajas de la SD-LPME incluyen la simplicidad de operación, rapidez, bajo costo, alta recuperación y alto factor de preconcentración. Sin embargo, su principal inconveniente es la limitada selección de disolventes de extracción porque sólo unos pocos disolventes orgánicos tienen puntos de fusión cerca de la temperatura ambiente. Otro problema en esta técnica es la posible superposición de los picos de disolvente con los de los analitos en los cromatogramas [75].

Tabla 1: Análisis de muestras ambientales líquidas mediante HF-LPME

Matriz (g)	Analitos	Preparación de la muestra	Determinación	LOD (µg/L)	Referencia
Agua residual, de grifo y superficial	Ibuprofeno, ketoprofeno y naproxeno	HF-LPME: Solvente: 1-octanol	GC-FID	0,001-0,002	40
Agua de grifo	amitriptilina, imipramina, sertralina y clorpromazina	HF-LPME: Disolvente: n-dodecano	LC-UV	0,5-0,7	44
Agua tratada, de río, de grifo y agua bruta	TPrP, TBP, TiBP, TCEP, TDCP, TBEP, TPP, TEHP y TPPO	HF-LPME: Disolvente: Octanol	GC-NPD	0,008-0,12	45
Agua residual	Clorhidrato de amitriptilina, clorhidrato de clomipramina, clorhidrato de doxepina, clorhidrato de mianserina y clorhidrato de nortriptilina	HF-LPME: Disolvente: dihexileter	LC-UV y LC-MS	5*10 ⁻⁶ -30*10 ⁻⁶	46
Agua	Ibuprofeno, fenazona, carbamacepina y EDCs	HF-LPME: Solvente: n-octanol	GC-MS	0,02-0,04	47
Agua residual	Ibuprofeno, diclofenaco y ácido salicílico	HF-LPME: Solvente: 1-octanol	LC-MS/MS	0,02-0,3	48
Fango (0,5-1,5)	Antiinflamatorios (4)	HF-LPME	LC-MS	10	49
Leche de bovino, plasma humano y agua	Tetraciclina, oxitetraciclina y doxiciclina	HF-LPME: Solvente: 1-octanol	LC-UV	0,5-1	50
Agua residual y agua de granjas	Sulfonamidas	HF-LPME: Aditivo: TOPO, IL: [C8MIM][PF6]	LC-UV	0,1-0,4	51
Agua residual	Naproxeno, ácido 2-(4-clorofenoxi)-2-metilpropanoico y ketoprofeno	HF-LPME: Solvente: 1-octanol	LC-UV	0,03-0,3	42
Agua de grifo y residual	Ibuprofeno, ketoprofeno, naproxeno y ácido clofibrico	HF-LPME: Solvente: 1-octanol	GC-MS	0,01-0,05	52
Agua de río y de mar	4-isobutilacetofenona	HF-LPME: Solvente: 2-heptanona	GC-MS	0,007-0,014	53
Agua de grifo y de mar	17 β-estradiol, estrona y 17α-etinilestradiol	HF-LPME: Solvente: dihexileter	GC-MS	0,0016-0,01	54

Tabla 2: Análisis de muestras ambientales líquidas mediante DLLME

Matriz (g)	Analitos	Preparación de la muestra	Determinación	LOD (µg/L)	Referencia
Agua de grifo y de río	17 β-estradiol, 17α- etinilestradiol, estriol y estrona	DLLME-SFO: Extractante: 1- undecanol. Dispersante: metanol	UPLV-DAD	0,5-3,1	52
Miel	Cloramfenicol y tiamfenicol	DLLME: Dispersante: acetonitrilo. Extractante: 1, 1, 2, 2- tetracloroetano	LC-UV	0,6 y 0,1	53
agua de grifo, mineral y de río	DEHP, DAP, DCHP, DMP, DnBP y BBP	DLLME: Extractante: Clorobenceno. Dispersante: acetona	GC-MS	0,002- 0,008	54
Agua	MTBE	DLLME: Extractante: tetracloroetileno. Dispersante: acetonitrilo	GC-FID	0,1	55
Agua	TPrP, TBP, TiBP, TCEP, TDCP, TBEP, TPP, TEHP y TPPO	DLLME: Dispersante: Acetona. Extractante: 1, 1, 1-tricloroetano	GC-NPD	0,01- 0,08	56
Agua de río, regadío, regenerada y doméstica	TCS, TCC, metil-TCS	DLLME: Dispersante: tetrahidrofurano. Extractante: 1, 3- diclorobenceno	UHPLC-TUV	0,0451- 0,236	57
Agua del grifo, lago y río	BDE -209	DLLME: Dispersante: tetrahidrofurano, Extractante: tetracloroetano	LC-UV	0,2	35
Agua de lago, de grifo y mineral embotellada	DMP, DEP y DnBP	DLLME: Extractante: Tetracloruro de carbono. Dispersante: acetonitrilo	HPLC	0,64- 1,8	59
Tejido de animales acuáticos	BDE -47, -85, -99, -100, -153, -154	DLLME: Dispersante: acetona, Extractante: clorobenceno	GC-MS	2400- 4900	60
Agua de pozo, lago, mar, lixiviados y plantas	BDE -28, -47, -99, -209	SPE-DLLME: Extractante: 1, 1, 2, 2-tetracloroetano	GC-ECD	30-150	6
Agua de río, grifo, agua bruta y residual tratada	TCS, metil-TCS	DLLME: Dispersante: metanol. Extractante: tricloroetano	GC-MS/MS	0,002- 0,005	61



Matriz (g)	Analitos	Preparación de la muestra	Determinación	LOD (µg/L)	Referencia
Agua de mar, río y lago	Fragancias policíclicas (HHCB, AHTN, ADBI, AHMI, ATII)	DLLME: Dispersante: metanol. Extractante: tetracloruro de carbono	GC-MS	0,008- 0,063	62
Agua de mar	Filtros UV: HMB, DHB, DHMB y THB	DLLME: Extractante: cloroformo, Dispersante: acetona	GC-MS	0,032- 0,05	63
Músculo porcino	Quinolonas	DLLME-DMSPE: Dispersante: acetonitrilo. Extractante: diclorometano	HPLC-DAD	5,6- 23,8	64
Agua potable	BPA	DLLME: acetona (dispersante) clorobenceno (extractante)	GC-MS	0,01	65
Agua residual y de grifo	TCS, TCC	IL-DLLME: Extractante: [C6MIM][PF6]. Dispersante: metanol	HPLC-ESI- MS/MS	0,04- 0,58	66

3. Abreviaturas

ADBI	4-acetil-1,1-dimetil-6-terc-butilindan
AHMI	6-acetil-1,1,2,3,3,5-hexametilindan
AHTN	7-acetil-1,1,3,4,4,6-hexametil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno
ATII	5-acetil-1, 1,2,6 - tetrametil-3-isopropilindan
BBP	Ftalato de bencilo y butilo
BDE-	Decabromodifeniléter
BPA	Bisfenol A
CFME	Microextracción de flujo continuo
DAD	Detección por red de diodos
DAP	Ftalato de dialilo
DCHP	Diciclohexilftalato
DEHP	Ftalato de di-2-etilhexil
DEP	Dietil ftalato
DHMB	2,2 β-dihidroxi-4-metoxibenzofenona
DI-SDME	Inmersión directa
DLLME	Microextracción en dispersión líquido-líquido
DLLME-SFO	DLLME con solidificación de gota orgánica flotante
DMP	Ftalato de dimetilo
DnBP	Ftalato de di-n-butil
DSDME	Microextracción en gota suspendida directamente
EC	Electroforesis capilar
EDCs	Disruptores endocrinos
ESI	Ionización por electrospray
FID	Detección por ionización de llama
GC	Cromatografía de gases
HF-LPME	Microextracción en Fase Líquida por Fibra Hueca
HHCB	1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametilciclopenta (g)-2-

	benzopirano
HMB	2-hidroxi-4-metoxibenzofenona
HS-SDME	Microextracción en "espacio de cabeza"
IL	Líquidos iónicos
LC	Cromatografía líquida
LLE	Extracción líquido-líquido
LLLME	Microextracción líquido-líquido-líquido
LPME	Microextracción en fase líquida
MS	Espectrometría de masas
MS/MS	Espectrometría de masas en tándem
MTBE	Metil tercbutil eter
NPD	Detector de nitrógeno-fósforo
PA	Poliacrilato
PDMS	Polidimetilsiloxano
PEEK	Poliéter éter-cetona
SBSE	Extracción por Absorción con Barras Agitadoras
SD-LPME	Microextracción en Fase Líquida de Gota Sólida
SDME	Microextracción en Gota
SFODME	Microextracción de Gota Sólida Orgánica Flotante
SPE	Extracción en fase sólida
SPME	Microextracción en Fase Sólida
TBEP	Tris (butoxietilo) fosfato
TBP	Tributilfosfato
TCC	Triclocarban
TCEP	Tris (2-cloro-1-chlorometiletil) fosfato
TCS	Triclosan
THB	2,3,4-trihidroxibenzofenona
TiBP	Triisobutil fosfato
TPP	Fosfato de trifenilo
TPPO	Óxido de fosfina de trifenilo
TPrP	Tripropilo fosfato



TUV	Detección ultravioleta sintonizable
UHPLC	Cromatografía líquida de ultra resolución
UPLV	Cromatografía líquida de

	alta resolución
UV	Detector ultravioleta

4. Referencias

- 1 L Damià Barceló y María José López de Alda. "Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes". Convenio Universidad de Sevilla-Ministerio de Medio Ambiente.
- 2 Adrián del Toro Moreno. TFM: "Optimización y desarrollo de un método de extracción (SBSE) y determinación (UHPLC-MS/MS) de benzotriazoles en agua". 2012
- 3 http://ocw.unizar.es/ciencias-experimentales/tecnicas-basicas-de-laboratorio-quimico/teoria/Extraccion_teoría.pdf
- 4 Rayco Guedes Alonso. TFM: "Determinación mediante SPE-LC-MS/MS de compuestos hormonales en aguas depuradas procedentes de EDARs". 2012
- 5 Lara-Martín, P.A., Petrovic, M., Gómez-Parra, A., Barceló, D. & González-Mazo, E. 2006, "Presence of surfactants and their degradation intermediates in sediment cores and grabs from the Cadiz Bay area", *Environmental Pollution*, vol. 144, no. 2, pp. 483-491.
- 6 Liu, X., Li, J., Zhao, Z., Zhang, W., Lin, K., Huang, C. & Wang, X. 2009, "Solid-phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of polybrominated diphenyl ethers in different environmental matrices", *Journal of Chromatography A*, vol. 1216, no. 12, pp. 2220-2226.
- 7 Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M. & Gawlik, B.M. 2010, "Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water", *Water research*, vol. 44, no. 14, pp. 4115-4126.
- 8 Quiñones, O. & Snyder, S.A. 2009, "Occurrence of perfluoroalkyl carboxylates and sulfonates in drinking water utilities and related waters from the United States", *Environmental Science and Technology*, vol. 43, no. 24, pp. 9089-9095.
- 9 Wille, K., Vanden Bussche, J., Noppe, H., De Wulf, E., Van Caeter, P., Janssen, C.R., De Brabander, H.F. & Vanhaecke, L. 2010, "A validated analytical method for the determination of perfluorinated compounds in surface-, sea- and sewagewater using liquid chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry", *Journal of Chromatography A*, vol. 1217, no. 43, pp. 6616-6622.
- 10 Alpendurada, M. F., 2000, "Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis", *Journal of Chromatography A*, vol. 889, pp. 3
- 11 Supelco, Nota de aplicación n. 143.
- 12 J. Pawliszyn, "Solid phase microextraction, theory and practice", Wiley- VCH, New York, 1997.
- 13 Alejandra M. Peñalver Hernando. Tesis Doctoral: "Aplicación de la microextracción en fase sólida al análisis medioambiental". 2002
- 14 Saito, K., Uemura, E., Ishizaki, A. & Kataoka, H. 2010, "Determination of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate by automated in-tube solid-

- phase microextraction coupled with liquid chromatography-mass spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, vol. 658, no. 2, pp. 141-146.
- 15 C.L. Arthur, J. Pawliszyn. 1990, "Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers" *Analytical Chemistry*, vol. 62, no. 19, pp. 2145-2148
 - 16 Górecki, T., Yu, X. & Pawliszyn, J. 1999, "Theory of analyte extraction by selected porous polymer SPME fibres", *Analyst*, vol. 124, no. 5, pp. 643-649.
 - 17 J. Pawliszyn, "Applications of Solid Phase Microextraction", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999.
 - 18 Vaes, W.H.J., Hamwijk, C., Urrestarazu Ramos, E., Verhaar, H.J.M. & Hermens, J.L.M. 1996, "Partitioning of organic chemicals to polyacrylate-coated solid phase microextraction fibers: Kinetic behavior and quantitative structure-property relationships", *Analytical Chemistry*, vol. 68, no. 24, pp. 4458-4462.
 - 19 Baltussen, E., Sandra, P., David, F. & Cramers, C. 1999, "Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles", *Journal of Microcolumn Separations*, vol. 11, no. 10, pp. 737-747.
 - 20 Melo, L.P., Nogueira, A.M., Lanças, F.M. & Queiroz, M.E.C. 2009, "Polydimethylsiloxane/polypyrrole stir bar sorptive extraction and liquid chromatography (SBSE/LC-UV) analysis of antidepressants in plasma samples", *Analytica Chimica Acta*, vol. 633, no. 1, pp. 57-64.
 - 21 C.L. Arthur, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* 62 (1990) 2145.
 - 22 Risticvic, S., Niri, V.H., Vuckovic, D. & Pawliszyn, J. 2009, "Recent developments in solid-phase microextraction", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 393, no. 3, pp. 781-795.
 - 23 Sarafraz-Yazdi, A. & Amiri, A. 2010, "Liquid-phase microextraction", *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 29, no. 1, pp. 1-14.
 - 24 Xu, J., Liang, P. & Zhang, T. 2007, "Dynamic liquid-phase microextraction of three phthalate esters from water samples and determination by gas chromatography", *Analytica Chimica Acta*, vol. 597, no. 1, pp. 1-5.
 - 25 Fiamegos, Y.C. & Stalikas, C.D. 2007, "In-drop derivatisation liquid-phase microextraction assisted by ion-pairing transfer for the gas chromatographic determination of phenolic endocrine disruptors", *Analytica Chimica Acta*, vol. 597, no. 1, pp. 32-40.
 - 26 Batlle, R. & Nerín, C. 2004, "Application of single-drop microextraction to the determination of dialkyl phthalate esters in food simulants", *Journal of Chromatography A*, vol. 1045, no. 1-2, pp. 29-35.
 - 27 Vidal, L., Chisvert, A., Canals, A. & Salvador, A. 2007, "Sensitive determination of free benzophenone-3 in human urine samples based on an ionic liquid as extractant phase in single-drop microextraction prior to liquid chromatography analysis", *Journal of Chromatography A*, vol. 1174, no. 1-2, pp. 95-103.
 - 28 Jeannot, M.A. & Cantwell, F.F. 1996, "Solvent microextraction into a single drop", *Analytical Chemistry*, vol. 68, no. 13, pp. 2236-2240.
 - 29 Liu, H. & Dasgupta, P.K. 1996, "Analytical chemistry in a drop. solvent extraction in a microdrop", *Analytical Chemistry*, vol. 68, no. 11, pp. 1817-1821.
 - 30 Ma, M. & Cantwell, F.F. 1999, "Solvent microextraction with simultaneous back-extraction for sample cleanup and preconcentration: Preconcentration into a single microdrop", *Analytical Chemistry*, vol. 71, no. 2, pp. 388-393.
 - 31 Liu, W. & Lee, H.K. 2000, "Continuous-flow microextraction exceeding 1000-fold concentration of dilute analytes", *Analytical Chemistry*, vol. 72, no. 18, pp. 4462-4467.

- 32 Theis, A.L., Waldack, A.J., Hansen, S.M. & Jeannot, M.A. 2001, "Headspace solvent microextraction", *Analytical Chemistry*, vol. 73, no. 23, pp. 5651-5654.
- 33 Jeannot, M.A. & Cantwell, F.F. 1997, "Mass Transfer Characteristics of Solvent Extraction into a Single Drop at the Tip of a Syringe Needle", *Analytical Chemistry*, vol. 69, no. 2, pp. 235-239.
- 34 Vidal, L., Chisvert, A., Canals, A. & Salvador, A. 2010, "Ionic liquid-based single-drop microextraction followed by liquid chromatography-ultraviolet spectrophotometry detection to determine typical UV filters in surface water samples", *Talanta*, vol. 81, no. 1-2, pp. 549-555.
- 35 Jeannot, M.A., Przyjazny, A. & Kokosa, J.M. 2010, "Single drop microextraction-Development, applications and future trends", *Journal of Chromatography A*, vol. 1217, no. 16, pp. 2326-2336.
- 36 Yazdi, A.S., Mofazzeli, F. & Es'haghi, Z. 2009, "Determination of 3-nitroaniline in water samples by directly suspended droplet three-phase liquid-phase microextraction using 18-crown-6 ether and high-performance liquid chromatography", *Journal of Chromatography A*, vol. 1216, no. 26, pp. 5086-5091.
- 37 Eljarrat, E. & Barceló, D. 2004, "Sample handling and analysis of brominated flame retardants in soil and sludge samples", *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 23, no. 10-11, pp. 727-736.
- 38 Kawaguchi, M., Ito, R., Endo, N., Okanouchi, N., Sakui, N., Saito, K. & Nakazawa, H. 2006, "Liquid phase microextraction with in situ derivatization for measurement of bisphenol A in river water sample by gas chromatography-mass spectrometry", *Journal of Chromatography A*, vol. 1110, no. 1-2, pp. 1-5.
- 39 Pedersen-Bjergaard, S. & Rasmussen, K.E. 1999, "Liquid-liquid-liquid microextraction for sample preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis", *Analytical Chemistry*, vol. 71, no. 14, pp. 2650-2656.
- 40 Es'haghi, Z. 2009, "Determination of widely used non-steroidal anti-inflammatory drugs in water samples by in situ derivatization, continuous hollow fiber liquid-phase microextraction and gas chromatography-flame ionization detector", *Analytica Chimica Acta*, vol. 641, no. 1-2, pp. 83-88.
- 41 Lee, J., Lee, H.K., Rasmussen, K.E. & Pedersen-Bjergaard, S. 2008, "Environmental and bioanalytical applications of hollow fiber membrane liquid-phase microextraction: A review", *Analytica Chimica Acta*, vol. 624, no. 2, pp. 253-268.
- 42 Wu, Y. & Hu, B. 2009, "Simultaneous determination of several phytohormones in natural coconut juice by hollow fiber-based liquid-liquid-liquid microextraction-high performance liquid chromatography", *Journal of Chromatography A*, vol. 1216, no. 45, pp. 7657-7663.
- 43 Rezaee, M., Assadi, Y., Milani Hosseini, M.-., Aghaee, E., Ahmadi, F. & Berijani, S. 2006, "Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction", *Journal of Chromatography A*, vol. 1116, no. 1-2, pp. 1-9.
- 44 Esrafil, A., Yamini, Y. & Shariati, S. 2007, "Hollow fiber-based liquid phase microextraction combined with high-performance liquid chromatography for extraction and determination of some antidepressant drugs in biological fluids", *Analytica Chimica Acta*, vol. 604, no. 2, pp. 127-133.
- 45 García-López, M., Rodríguez, I. & Cela, R. 2008, "Evaluation of liquid-liquid microextraction using polypropylene microporous membranes for the determination of organophosphorus flame retardants and plasticizers in water samples", *Analytica Chimica Acta*, vol. 625, no. 2, pp. 145-153.

- 46 Ho, T.S., Vasskog, T., Anderssen, T., Jensen, E., Rasmussen, K.E. & Pedersen-Bjergaard, S. 2007, "25,000-fold pre-concentration in a single step with liquid-phase microextraction", *Analytica Chimica Acta*, vol. 592, no. 1, pp. 1-8.
- 47 Müller, S., Möder, M., Schrader, S. & Popp, P. 2003, "Semi-automated hollow-fibre membrane extraction, a novel enrichment technique for the determination of biologically active compounds in water samples", *Journal of Chromatography A*, vol. 985, no. 1-2, pp. 99-106.
- 48 Ramos Payán, M., Bello López, M.Á., Fernández-Torres, R., Callejón Mochón, M. & Gómez Ariza, J.L. 2010, "Application of hollow fiber-based liquid-phase microextraction (HF-LPME) for the determination of acidic pharmaceuticals in wastewaters", *Talanta*, vol. 82, no. 2, pp. 854-858.
- 49 Sagristà, E., Larsson, E., Ezoddin, M., Hidalgo, M., Salvadó, V. & Jönsson, J.Å. 2010, "Determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in sewage sludge by direct hollow fiber supported liquid membrane extraction and liquid chromatography-mass spectrometry", *Journal of Chromatography A*, vol. 1217, no. 40, pp. 6153-6158.
- 50 Shariati, S., Yamini, Y. & Esrafil, A. 2009, "Carrier mediated hollow fiber liquid phase microextraction combined with HPLC-UV for preconcentration and determination of some tetracycline antibiotics", *Journal of Chromatography B*, vol. 877, no. 4, pp. 393-400.
- 51 Tao, Y., Liu, J., Hu, X., Li, H., Wang, T. & Jiang, G. 2009, "Hollow fiber supported ionic liquid membrane microextraction for determination of sulfonamides in environmental water samples by high-performance liquid chromatography", *Journal of Chromatography A*, vol. 1216, no. 35, pp. 6259-6266.
- 52 Zhang, J. & Lee, H.K. 2009, "Application of dynamic liquid-phase microextraction and injection port derivatization combined with gas chromatography-mass spectrometry to the determination of acidic pharmaceutically active compounds in water samples", *Journal of Chromatography A*, vol. 1216, no. 44, pp. 7527-7532.
- 53 Zorita, S., Barri, T. & Mathiasson, L. 2007, "A novel hollow-fibre microporous membrane liquid-liquid extraction for determination of free 4-isobutylacetophenone concentration at ultra trace level in environmental aqueous samples", *Journal of Chromatography A*, vol. 1157, no. 1-2, pp. 30-37.
- 54 Zorita, S., Hallgren, P. & Mathiasson, L. 2008, "Steroid hormone determination in water using an environmentally friendly membrane based extraction technique", *Journal of Chromatography A*, vol. 1192, no. 1, pp. 1-8.
- 55 Chang, C. & Huang, S. 2010, "Determination of the steroid hormone levels in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction with solidification of a floating organic drop followed by high-performance liquid chromatography", *Analytica Chimica Acta*, vol. 662, no. 1, pp. 39-43.
- 56 Chen, H., Chen, H., Ying, J., Huang, J. & Liao, L. 2009, "Dispersive liquid-liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography as an efficient and sensitive technique for simultaneous determination of chloramphenicol and thiamphenicol in honey", *Analytica Chimica Acta*, vol. 632, no. 1, pp. 80-85.
- 57 Farahani, H., Norouzi, P., Dinarvand, R. & Ganjali, M.R. 2007, "Development of dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry as a simple, rapid and highly sensitive method for the determination of phthalate esters in water samples", *Journal of Chromatography A*, vol. 1172, no. 2, pp. 105-112.
- 58 Farhadi, K., Maleki, R. & Nezhad, N.M. 2009, "Determination of trace methyl tert-butyl ether in water samples using dispersive liquid-liquid microextraction coupled with GC-FID", *Journal of the Chinese Chemical Society*, vol. 56, no. 3, pp. 575-580.

- 59 García-López, M., Rodríguez, I. & Cela, R. 2007, "Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method for organophosphorus flame retardants and plasticizers determination in water samples", *Journal of Chromatography A*, vol. 1166, no. 1-2, pp. 9-15.
- 60 Guo, J., Li, X., Cao, X., Li, Y., Wang, X. & Xu, X. 2009, "Determination of triclosan, triclocarban and methyl-triclosan in aqueous samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with rapid liquid chromatography", *Journal of Chromatography A*, vol. 1216, no. 15, pp. 3038-3043.
- 61 Li, Y., Hu, J., Liu, X., Fu, L., Zhang, X. & Wang, X. 2008, "Dispersive liquid-liquid microextraction followed by reversed phase HPLC for the determination of decabrominated diphenyl ether in natural water", *Journal of Separation Science*, vol. 31, no. 13, pp. 2371-2376.
- 62 Liang, P., Xu, J. & Li, Q. 2008, "Application of dispersive liquid-liquid microextraction and high-performance liquid chromatography for the determination of three phthalate esters in water samples", *Analytica Chimica Acta*, vol. 609, no. 1, pp. 53-58.
- 63 Liu, Q., Liu, Y., Chen, S. & Liu, Q. 2010, "Ionic liquid for single-drop microextraction followed by high-performance liquid chromatography-ultraviolet detection to determine carbonyl compounds in environmental waters", *Journal of Separation Science*, vol. 33, no. 15, pp. 2376-2382.
- 64 Montes, R., Rodríguez, I., Rubí, E. & Cela, R. 2009, "Dispersive liquid-liquid microextraction applied to the simultaneous derivatization and concentration of triclosan and methyltriclosan in water samples", *Journal of Chromatography A*, vol. 1216, no. 2, pp. 205-210.
- 65 Panagiotou, A.N., Sakkas, V.A. & Albanis, T.A. 2009, "Application of chemometric assisted dispersive liquid-liquid microextraction to the determination of personal care products in natural waters", *Analytica Chimica Acta*, vol. 649, no. 2, pp. 135-140.
- 66 Tarazona, I., Chisvert, A., León, Z. & Salvador, A. 2010, "Determination of hydroxylated benzophenone UV filters in sea water samples by dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry", *Journal of Chromatography A*, vol. 1217, no. 29, pp. 4771-4778.
- 67 Tsai, W., Chuang, H., Chen, H., Huang, J., Chen, H., Cheng, S. & Huang, T. 2009, "Application of dispersive liquid-liquid microextraction and dispersive micro-solid-phase extraction for the determination of quinolones in swine muscle by high-performance liquid chromatography with diode-array detection", *Analytica Chimica Acta*, vol. 656, no. 1-2, pp. 56-62.
- 68 Wang, X., Diao, C.-. & Zhao, R.-. 2009, "Rapid determination of bisphenol A in drinking water using dispersive liquid-phase microextraction with in situ derivatization prior to GC-MS", *Journal of Separation Science*, vol. 32, no. 1, pp. 154-159.
- 69 Zhao, R.-., Wang, X., Sun, J., Wang, S.-., Yuan, J.-. & Wang, X.-. 2010, "Trace determination of triclosan and triclocarban in environmental water samples with ionic liquid dispersive liquid-phase microextraction prior to HPLC-ESI-MS-MS", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 397, no. 4, pp. 1627-1633.
- 70 Herrera-Herrera, A.V., Asensio-Ramos, M., Hernández-Borges, J. & Rodríguez-Delgado, M.T. 2010, "Dispersive liquid-liquid microextraction for determination of organic analytes", *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 29, no. 7, pp. 728-751.
- 71 Rezaee, M., Yamini, Y. & Faraji, M. 2010, "Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method", *Journal of Chromatography A*, vol. 1217, no. 16, pp. 2342-2357.

- 72 Yangcheng, L., Quan, L., Guangsheng, L. & Youyuan, D. 2006, "Directly suspended droplet microextraction", *Analytica Chimica Acta*, vol. 566, no. 2, pp. 259-264.
- 73 Farahani, H., Ganjali, M.R., Dinarvand, R. & Norouzi, P. 2008, "Screening method for phthalate esters in water using liquid-phase microextraction based on the solidification of a floating organic microdrop combined with gas chromatography-mass spectrometry", *Talanta*, vol. 76, no. 4, pp. 718-723.
- 74 Khalili Zanjani, M.R., Yamini, Y., Shariati, S. & Jönsson, J.A. 2007, "A new liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop", *Analytica Chimica Acta*, vol. 585, no. 2, pp. 286-293.
- 75 Ganjali, M.R., Sobhi, H.R., Farahani, H., Norouzi, P., Dinarvand, R. & Kashtiaray, A. 2010, "Solid drop based liquid-phase microextraction", *Journal of Chromatography A*, vol. 1217, no. 16, pp. 2337-2341.

AGRADECIMIENTOS

Sergio Santana agradece al Consejo Social de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, la beca concedida para el curso 2013/2014, que ha servido para la realización de su Trabajo Fin de Máster, el cual ha dado lugar a esta publicación.