

Les substàncies húmiques, formades per àcids húmics i fúlvics, són macromolècules que componen la major part de matèria orgànica dissolta en l'aigua [1]. La seva concentració en aigües mediambientals oscil·la entre 0 i 10 mg l⁻¹ [2]. Degut a la seva elevada aromaticitat donen una gran banda inicial emprant la detecció ultraviolada en les anàlisis d'aquestes mostres. A més, quan s'utilitza un sorbent amb elevada capacitat de retenció, tal i com el que s'emprarà en aquest treball, aquesta banda és més gran [3].

En la bibliografia poden trobar-se alguns mètodes per tal de disminuir la senyal proporcionada per aquestes substàncies tot i que no l'eliminen totalment. Alguns autors opten per emprar una precolumna que permet l'exclusió de macromolècules [2], altres per fer un pas de *clean-up* addicional [4] i altres una oxidació amb KMnO₄ [5] tal i com ja s'ha comentat en el Capítol I de la present Tesi Doctoral.

Els resultats satisfactoris obtinguts en el treball anterior com a conseqüència de l'addició de Na₂SO₃ han originat el plantejament del present estudi. L'objectiu principal d'aquest treball ha consistit en aprofundir sobre l'efecte del sulfit sòdic de disminuir el senyal corresponent a les substàncies húmiques presents en mostres d'aigua reals, i a més provar altres tractaments químics de la mostra que també permetin reduir aquesta banda inicial interferent, i així facilitar la determinació de compostos d'elevada polaritat que coelueixen amb les substàncies húmiques.

Igual que en els treballs anteriors, les mostres han estat analitzades mitjançant l'acoblament *on-line* de l'extracció en fase sòlida a la cromatografia de líquids. La detecció ha estat de nou la ultraviolada, ja que aquesta és la més habitual en laboratoris d'anàlisi, i perquè és la que proporciona un senyal major per les substàncies húmiques i per tant permet observar millor l'efecte dels tractaments aplicats. El sorbent emprat per a realitzar l'extracció ha estat el sintetitzat en l'últim treball, és a dir el polímer de PS-DVB funcionalitzat amb el grup o-

carboxibenzoil, ja que ha proporcionat millors recuperacions pels analits polars que altres sorbents comercials.

Els analits escollits per a realitzar aquest treball han estat una mescla de 7 compostos fenòlics i plaguicides d'elevada polaritat (el resorcinol, el fenol, el 4-nitrofenol, el 2-clorofenol, l'oxamil, el metomil i la bentazona) que han estat eluïts de la precolumna en contracorrent emprant únicament el solvent orgànic de la fase mòbil. Aquest tipus d'elució evita l'eixamplament dels pics cromatogràfics, però té el desavantatge que provoca un lleuger augment de les dimensions de la banda inicial interferent.

Abans de començar a aplicar algun tractament químic a la mostra s'ha procedit a optimitzar la separació cromatogràfica dels 7 compostos. A continuació, s'han determinat experimentalment els volums de ruptura i les recuperacions de tots els analits mitjançant el mètode descrit per *Pichon et al.* [6] que consisteix en la preconcentració de diferents volums de mostra mantenint constant la quantitat d'analit injectada.

Un cop trobat el volum de mostra màxim a preconcentrar, s'ha avaluat l'efecte de diversos reactius químics amb diferents propietats reductores sobre la banda de les substàncies húmiques presents en l'aigua de l'aixeta. Aquests reactius han estat solucions del 10% (p/v) de sulfit sòdic, tiosulfat sòdic i àcid oxàlic de les quals s'han addicionat diferents volums a la mostra. També s'ha provat de disminuir la banda mitjançant l'oxidació amb permanganat potàssic tal i com havien realitzat *Bonifazi et al.* [5] prèviament.

De tots els tractaments avaluats, l'addició de sulfit sòdic és el que ha proporcionat una major disminució de la banda inicial, i per tant s'ha aplicat en l'anàlisi d'aigua del riu Ebre i també s'ha obtingut una disminució considerable d'aquesta banda. Aquesta disminució de la interferència de la matriu ha permès la determinació dels analits més polars habitualment emmascarats per les substàncies húmiques.

Després de l'optimització del volum de sulfít sòdic adequat per ambdós tipus de matriu, aigua de l'aixeta i del riu Ebre, s'han comparat les recuperacions obtingudes mitjançant aquest mètode i les obtingudes en l'anàlisi de dissolucions estàndard en les que no s'ha fet cap tractament químic.

Per tal de poder determinar la quantitat exacta de Na_2SO_3 que cal addicionar a la mostra segons la concentració de substàncies húmiques dissoltes, el següent pas ha consistit en l'addició de diferents volums de dissolució de sulfít a una sèrie de mostres d'aigua superficial simulades en les que s'han dissolt diferents quantitats d'àcids húmics de diversos pesos moleculars.

Aquests estudis realitzats i els resultats obtinguts s'han exposat en el treball publicat en la revista *Chromatographia*, 48 (1998) 231-236, que s'inclou a continuació.

Bibliografia

- 1 J. Peuravuori, K. Pihlaja, *Anal. Chim. Acta*, 337 (1997) 133.
- 2 P. Önnérjörd, D. Barceló, J. Emnéus, L. Gorton, G. Marko-Varga, J. *Chromatogr. A*, 737 (1996) 35.
- 3 D. Puig, D. Barceló, J. *Chromatogr. A*, 733 (1996) 371.
- 4 R.B. Geerdink, S. van Tol-Wildenburg, W.M.A. Niessen, U.A.Th. Brinkman, *Analyst*, 122 (1997) 889.
- 5 P. Bonifazi, E. Pierini, F. Bruner, *Chromatographia*, 44 (1997) 595.
- 6 V. Pichon, M-C. Hennion, J. *Chromatogr. A*, 665 (1994) 269.