

En els apartats anteriors s'ha pogut observar que tots els sorbents desenvolupats proporcionen millors recuperacions pels analits més polars que la corresponent reïna polimèrica de partida i que alguns dels sorbents comercials. Però tal i com ja s'ha esmentat en el segon capítol d'aquesta Tesi, aquests sorbents, i també els sorbents comercials convencionals i els polímers altament entrecruats, no presenten una especificitat adequada per a poder extreure selectivament un analit o grup d'analits determinat, sinó que es caracteritzen per tenir una elevada capacitat de retenció que els fa útils per a la determinació d'un ampli ventall d'analits. Tanmateix, aquesta gran efectivitat implica que altres substàncies presents en la mostra, com ara els àcids húmics i fúlvics, també siguin extretes i puguin interferir en la determinació dels analits d'interès.

Per tal de solventar la limitació d'aquests sorbents, en els darrers anys s'han desenvolupat els immunosorbents que han estat aplicats en la SPE de contaminants orgànics presents en mostres mediambientals complexes [1]. Els immunosorbents estan basats en interaccions altament selectives antigen-anticòs que els proporciona una elevada especificitat, però la dificultat d'obtenir els anticossos biològics, entre altres inconvenients, ha provocat el desenvolupament d'anticossos artificials, com ara els polímers amb empremta molecular (MIPs).

Tal i com ja s'ha esmentat en el Capítol II, els MIPs són polímers que presenten elevada selectivitat per l'analit (*template*) pel qual han estat sintetitzats. Principalment, aquests polímers han estat emprats amb èxit com a materials de separació en la determinació de fàrmacs en mostres biològiques i plaguicides en mostres mediambientals complexes [2,3]. Tot i que existeixen altres aplicacions d'aquests polímers, un camp d'investigació prometedora actualment és la seva aplicació com a sorbents per a la SPE selectiva de diferents classes de compostos en diversos tipus de mostres (mediambientals, biològiques, aliments, ...).

L'aplicació dels MIPs en la SPE de contaminants orgànics en mostres d'aigua és molt reduïda i es limita a l'extracció d'alguns plaguicides [4-7]. Totes aquestes extraccions s'han realitzat *off-line* al sistema cromatogràfic, tret de dues en què una precolumna de C₁₈ en sèrie a una de MIP s'han acoblat *on-line* a la cromatografia de líquids [6,7].

La necessitat de nous MIPs que siguin selectius per a altres tipus de compostos i també de la seva aplicació en la SPE acoblada *on-line* al sistema cromatogràfic han originat el plantejament d'aquest treball. Per tant, en aquest treball es pretén desenvolupar un MIP selectiu pel 4-nitrofenol i la seva avaluació en la SPE acoblada *on-line* a la cromatografia de líquids per a la determinació d'aquest analit en mostres d'aigua. Tot i ser el 4-nitrofenol un dels compostos fenòlics regulats per la US EPA, no s'ha trobat en la bibliografia cap aplicació d'un MIP selectiu per a aquest analit.

La síntesi dels polímers emprats en aquest treball i l'avaluació cromatogràfica dels mateixos s'ha realitzat en el *Department of Pure and Applied Chemistry* de la *University of Strathclyde* a Glasgow, sota la tutela del Professor David C. Sherrington i el Doctor Peter A.G. Cormack, en una estada de tres mesos a l'any 1998. Cal destacar que aquest grup de recerca forma part d'un projecte europeu en el qual es desenvolupen MIPs amb finalitats analítiques. L'avaluació dels polímers com a sorbents en la SPE s'ha dut a terme en l'Àrea de Química Analítica de la Universitat Rovira i Virgili.

Aquest treball s'ha iniciat amb la síntesi del MIP i del corresponent polímer de control, aquest últim s'ha sintetitzat de la mateixa manera que el MIP però sense la presència del template. Un cop finalitzada la síntesi s'ha procedit a la preparació (tritació i tamisat) d'ambdós polímers per a poder ser avaluats cromatogràficament i en l'extracció en fase sòlida. Cal esmentar que s'han preparat diferents MIPs utilitzant diversos monòmers funcionals, però en aquest

treball sol s'ha avaluat el que ha donat millors resultats en la seva valoració cromatogràfica.

Seguidament, ambdós polímers s'han empaquetat en columnes analítiques i s'han avaluat com a materials de separació en l'anàlisi d'una mescla de compostos fenòlics. D'aquest estudi s'ha pogut observar l'existència de l'empremta molecular en el MIP.

El següent pas ha consistit en l'avaluació dels polímers en l'extracció en fase sòlida dels 11 compostos fenòlics regulats per la US EPA. Inicialment s'ha optimitzat el solvent emprat en el procés de *clean-up* del sorbent, així com el volum necessari d'aquest solvent, per a l'extracció selectiva del 4-nitrofenol amb el sorbent amb empremta molecular. La realització d'aquest mateix estudi amb el polímer de control ha demostrat que aquest no presenta selectivitat pel 4-nitrofenol.

A continuació, s'ha estudiat l'efecte del pH de la mostra sobre el procés d'extracció, i s'han investigat diferents tipus d'interaccions entre els analits i el MIP per tal d'obtenir una extracció selectiva. També s'ha analitzat la influència de l'àcid acètic contingut en l'eluent emprat en la desorció sobre la recuperació del 4-nitrofenol. I, seguidament, s'ha determinat el volum de ruptura pel 4-nitrofenol en el MIP.

Finalment, per tal d'avaluar la selectivitat del MIP pel 4-nitrofenol en l'anàlisi de mostres reals complexes, s'ha utilitzat aquest polímer en l'extracció d'aigua del riu Ebre. En aquest estudi es pretén demostrar que el MIP és suficientment selectiu per a que les substàncies húmiques quedin menys retingudes que en altres tipus de sorbents. Per aquest motiu els resultats obtinguts s'han comparat amb els del polímer altament entrecreuat no selectiu LiChrolut EN.

Els estudis portats a terme en aquest treball han estat acceptats per a la seva publicació a la revista *Analytical Chemistry*, del qual s'adjunta una còpia a continuació.

Bibliografia

- 1 V. Pichon, M. Bouzige, C. Miège, M.-C. Hennion, *Trends Anal. Chem.*, 18 (1999) 219.
- 2 J.A. Tarbin, M. Sharman, *Anal. Commun.*, 36 (1999) 105.
- 3 J. Matsui, Y. Miyoshi, O. Doblhoff-Dier, T. Takeuchi, *Anal. Chem.*, 67 (1995) 4404.
- 4 C. Baggiani, F. Trotta, G. Giraudi, C. Giovannoli, A. Vanni, *Anal. Commun.*, 36 (1999) 263.
- 5 J. Matsui, M. Okada, M. Tsuruoka, T. Takeuchi, *Anal. Commun.*, 34 (1997) 85.
- 6 B. Bjarnason, L. Chimuka, O. Ramström, *Anal. Chem.*, 71 (1999) 2152.
- 7 I. Ferrer, D. Barceló, *Trends Anal. Chem.*, 18 (1999) 180.