



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Departament de Química Analítica i Química Orgànica

**DEVELOPMENT OF NEW HYDROPHILIC
COPOLYMERS FOR SOLID-PHASE EXTRACTION
OF POLAR COMPOUNDS**

Dissertation presented by
NÚRIA FONTANALS i TORROJA
to receive the degree
Doctor of the Rovira i Virgili University
European PhD
Tarragona, 2004



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
Departament de Química Analítica
i Química Orgànica

El Dr. FRANCESC BORRULL i BALLARÍN, Catedràtic del Departament de Química Analítica i Química Orgànica de la Facultat de Química de la Universitat Rovira i Virgili, i

La Dra. ROSA M. MARCÉ i RECASENS, Professora Titular del Departament de Química Analítica i Química Orgànica de la Facultat de Química de la Universitat Rovira i Virgili,

CERTIFIQUEM:

Que la present Tesi Doctoral, que porta per títol: "DESENVOLUPAMENT DE NOUS COPOLÍMERS HIDROFÍLICS PER A L'EXTRACCIÓ EN FASE SÒLIDA DE COMPOSTOS POLARS", presentada per NÚRIA FONTANALS i TORROJA per optar al grau de Doctora per la Universitat Rovira i Virgili amb menció europea, ha estat realitzada sota la nostra direcció, a l'Àrea de Química Analítica del Departament de Química Analítica i Química Orgànica d'aquesta universitat, i que tots els resultats presentats són fruit d'experiències realitzades per l'esmentada doctoranda.

I, per a que consti, expedim aquest certificat a Tarragona, 10 de desembre de 2004.

Dr. Francesc Borrull i Ballarín

Dra. Rosa M. Marcé i Recasens

M'agradaria donar les gràcies a totes les persones que, d'una manera o altra, han contribuït a la realització d'aquesta tesi, i especialment:

Voldria manifestar la meva gratitud als meus directors, el Dr. Francesc Borrull i la Dra. Rosa M. Marcé, per haver-me donat l'oportunitat de realitzar aquesta tesi al seu grup d'investigació, així com per la seva dedicació, ajuda, suport i confiança que m'han mostrat durant aquests anys.

També voldria expressar el meu agraïment a la Dra. Marina Galià, del Grup de Polímers de la nostra universitat, pels seus consells i col·laboració durant la realització de la tesi, així com a tots els membres d'aquest grup d'investigació que amb la seva bona acollida m'han fet sentir com a una més del grup.

Moltes mercès també als membres del Grup de Catàlisi Heterogènia per la seva ajuda desinteressada en una determinada àrea de la tesi doctoral.

I would like to thank Professor David C. Sherrington and Dr. Peter A. G. Cormack of the Strathclyde University of Glasgow for their kind attention during my stay in their laboratories and also their scientific advice and valuable help. I would also like to thank all the members of their research group for their guidance and friendship.

Els meus agraïments a tots els components del meu grup d'investigació, els que m'han precedit, les noves incorporacions i en especial els que hem compartit més estones junts. Gràcies Rosana, Lídia, Ester, Enric, Sandra, Alba, Sergio i Rosa, i en concret a la Patri per la seva col·laboració en aquesta tesi. Tots els moments que hem passat junts, els vostres consells, ànims i l'amistat que ens uneix ha estat una motivació més en el meu treball diari.

Finalment, voldria agrair a tota la meva família el suport mostrat durant la realització d'aquesta tesi, a les meves germanes pels seus suggeriments des d'altres disciplines, i molt especialment al Xavi, sens dubte la persona que més m'ha ajudat durant aquesta etapa.

Gràcies.

ÍNDEX



OBJECTIU / OBJECTIVE	1
1. INTRODUCCIÓ	7
1.1. Extracció en fase sòlida.....	14
1.1.1. Formats disponibles	15
1.1.2. Automatització i sistemes acoblats en línia	17
1.1.3. Variables que afecten en SPE.....	21
1.1.3.1. Condicions de la mostra	22
1.1.3.2. Tipus i solvent d'elució	23
1.1.4. Sorbents en SPE.....	24
1.1.4.1. Sorbents de sílice modificada.....	24
1.1.4.2. Sorbents de bescanvi iònic	25
1.1.4.3. Sorbents de carbó	26
1.1.4.4. Sorbents polimèrics	27
1.1.4.5. Sorbents de mode mixt.....	27
1.1.4.6. Sorbents selectius.....	28
a) Immunosorbents	30
b) Polímers d'empremta molecular (MIPs)	30
1.2. Bibliografia	32
2. SORBENTS POLIMÈRICS	37
2.1. Polímers convencionals	40
2.1.1. Polimerització en suspensió.....	41
2.1.2. Aplicació dels polímers convencionals en SPE	48

2.2. Polímers altament entrecreuats	51
2.2.1. Síntesi de polímers altament entrecreuats	52
2.2.2. Aplicació dels polímers altament entrecreuats en experiments en <i>batch</i>	57
2.2.3. Aplicació dels polímers altament entrecreuats en SPE	59
2.3. Polímers derivats de monòmers hidrofílics	61
2.3.1. Polimerització en suspensió de monòmers hidrofílics	62
2.3.2. Aplicació dels polímers derivats de monòmers hidrofílics en experiments en <i>batch</i>	64
2.3.3. Aplicació dels polímers derivats de monòmers hidrofílics en SPE	65
2.4. Polímers funcionalitzats amb grups polars	70
2.4.1. Síntesi de polímers funcionalitzats amb grups polars	71
2.4.2. Aplicació dels polímers funcionalitzats amb grups polars en experiments en <i>batch</i>	73
2.4.3. Aplicació dels polímers funcionalitzats amb grups polars en SPE	74
2.5. Monòlits.....	79
2.5.1. Síntesi dels monòlits.....	80
2.5.2. Aplicació dels monòlits en SPE	81
2.6. Altres materials nous per SPE	82
2.7. <i>New materials with hydrophilic character for solid-phase extraction</i>	85

2.8. Bibliografia	107
3. PART EXPERIMENTAL I RESULTATS/ EXPERIMENTAL PART & RESULTS	117
3.1. Preparació de sorbents polimèrics polars a partir d'estirè-divinilbenzè i 4-vinilpiridina-divinilbenzè per a l'extracció en fase sòlida de compostos polars en mostres aquoses ...	129
3.1.1. <i>Preparation and characterization of highly polar polymeric sorbents from styrene-divinylbenzene and vinylpyridine-divinylbenzene for the solid-phase extraction of polar organic compounds</i>	135
3.1.2. <i>New hydrophilic polymeric resin based on 4-vinylpyridine-divinylbenzene for solid-phase extraction of polar compounds from water</i>	147
3.2. Síntesi i caracterització de sorbents polimèrics polars d'N-vinilimidazole-divinilbenzè per a l'extracció en fase sòlida de plaguicides i compostos fenòlics en aigua	159
3.2.1. <i>Synthesis of hydrophilic sorbents from N-vinylimidazole-divinylbenzene and the evaluation of their sorption properties in the solid-phase extraction of polar compounds.....</i>	167
3.2.2. <i>Solid-phase extraction of polar compounds with a hydrophilic copolymeric sorbent</i>	179
3.3. Síntesi d'un sorbent de 4-vinilimidazole-divinilbenzè i comparació amb altres sorbents polimèrics hidrofílics per a l'extracció en fase sòlida de compostos polars en aigua .	193

3.3.1. <i>Comparison of hydrophilic polymeric sorbents for on-line solid-phase extraction of polar compounds from aqueous samples</i>	199
3.4. Síntesi i caracterització de sorbents polimèrics <i>hypercrosslinked</i> amb caràcter hidrofílic per a l'extracció en fase sòlida de compostos polars en aigua.....	211
3.4.1. <i>Synthesis of Davankov-type hypercrosslinked resins using different isomer compositions of vinylbenzylchloride monomer and application in the solid-phase extraction of polar compounds</i>	219
3.4.2. <i>Evaluation of a new hypercrosslinked polymer as a sorbent for solid-phase extraction of polar compounds</i>	237
3.5. <i>Results & discussion</i>	253
4. CONCLUSIONS / CONCLUSIONS	265
ANNEXOS	273
I. Estructures dels monòmers.....	275
II. Estructures dels compostos analitzats.....	281
III. Abreviacions utilitzades.....	285
IV. Publicacions.....	289

OBJECTIU |

OBJECTIVE

El principal objectiu de la present Tesi Doctoral és el desenvolupament i aplicació de nous sorbents polimèrics per a millorar l'extracció en fase sòlida de compostos polars en mostres aquoses. Aquest objectiu principal es pot dividir en tres propòsits més específics:

- Síntesis i caracterització de reïnes que combinin una part hidrofílica i una àrea superficial elevada.
- Comparació d'aquests nous sorbents hidrofílics sintetitzats entre ells i amb altres sorbents comercials de propietats similars en extracció en fase sòlida per a concentrar compostos polars.
- Aplicació d'aquests nous sorbents a la determinació de compostos polars en mostres d'aigua mitjançant extracció en fase sòlida acoblada a la cromatografia de líquids.

The main aim of the present Thesis is to develop and apply new polymeric sorbents to improve the solid-phase extraction of polar compounds from water samples. This main aim can be divided into three subsidiary aims:

- To synthesize and characterize resins that combine hydrophilicity and a high specific surface area.
- To compare the new polymeric sorbents with each other and with other commercial sorbents in the solid-phase extraction process for concentrating polar compounds.
- To apply these new polymeric sorbents in the determination of polar compounds in water samples by solid-phase extraction on-line coupled to liquid chromatography.

1. INTRODUCCIÓ



Durant les últimes dècades ha anat creixent la preocupació per la presència de contaminants, l'efecte que pot tenir la seva exposició al medi natural i finalment la repercussió sobre els éssers vius. Aquesta inquietud ha fet despertar l'interès en la recerca mediambiental i monitorització d'aquests contaminants tòxics tant en aire, aigua o sòls [1].

Les principals fonts de contaminació es poden atribuir a l'agricultura, indústria, urbanització, emmagatzematge de residus, transport, etc. Els contaminants tenen una estructura química molt variada, i en una classificació molt general es poden dividir en contaminants orgànics, inorgànics i espècies metàl·liques [2]. Els compostos orgànics presents a les aigües mediambientals poden ser compostos naturals, compostos antropogènics o productes de degradació de la indústria, de l'agricultura o de residus urbans [3]. Aquests contaminants orgànics poden agrupar-se en famílies, essent les més habituals les famílies de plaguicides, compostos fenòlics, hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs), disruptors endocrins (EDCs) i compostos farmacèutics, ftalats, adipats, naftalensulfonats i benzensulfonats, surfactants, etc.

Davant la presència d'aquest gran nombre de contaminants, les autoritats responsables han anat prenent mesures legislatives i confeccionant llistes de contaminants prioritaris o de candidats a ser-ho, i dels seus nivells màxims permesos [4]. En aquest sentit, la normativa dictada des de cadascun dels països o, també, des de la Unió Europea (UE) o l'Agència Americana de Protecció de Medi Ambient (US EPA) estableixen nivells de l'ordre de baixos $\mu\text{g l}^{-1}$ per a la majoria d'aquests contaminants en mostres aquoses. Per exemple, d'acord amb la directiva de la Comissió Europea (EC), EC 98/93, la concentració de la majoria de plaguicides individuals o la suma de tots ells no ha d'excedir de 0.1 i 0.5 $\mu\text{g l}^{-1}$, respectivament, en aigües de beguda [5].

Per a poder determinar els nivells de contaminació ambiental s'han anat desenvolupant diferents mètodes, que estan formats de diferents etapes en les quals s'hi inclou tractament de la mostra, separació i detecció.

Les tècniques analítiques per a la determinació de contaminants en aigües empen generalment tècniques cromatogràfiques, com la cromatografia de gasos (GC), quan els compostos a separar i quantificar presenten una elevada volatilitat, amb detecció de ionització de flama (FID) o de captura electrònica (ECD) i, principalment, l'espectroscòpia de masses (MS). També la cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC), en el cas de compostos termolàbils o d'elevada polaritat, combinada amb l'espectroscòpia d'UV-visible, de diodes en fila (DAD) o de fluorescència, detecció electroquímica (ED) o l'acoblament a MS. Altres tècniques com l'electroforesi capil·lar (CE) o la cromatografia de fluids supercrítics (SFC) poden resultar útils per a determinacions més específiques. Malauradament, en general, cap d'aquestes combinacions assoleix els límits de detecció decretats per les normatives, fet que implica una etapa prèvia de tractament de la mostra per a preconcentrar els analits.

De tot el procés analític, el tractament de la mostra és l'etapa que requereix més temps, més laboriositat i la principal font d'error de la totalitat del mètode. Tot i amb això, l'etapa de tractament de la mostra ha anat guanyant terreny en la metodologia analítica moderna, fins a convertir-se en una etapa indispensable com a resultat de la creixent demanda de sensibilitat, exactitud i rapidesa.

L'extracció líquid-líquid (LLE) ha estat la tècnica d'extracció més emprada durant molts anys, degut, principalment, a la simplicitat tant de la tècnica com de la instrumentació requerida, formant part de molts mètodes descrits per organismes oficials per a la determinació d'una gran varietat de compostos. No obstant, presenta alguns inconvenients, com són l'ús de grans volums de solvent orgànic, formació d'emulsions, pèrdues d'analits en les diferents etapes de l'extracció, la difícil automatització, etc. Amb l'objectiu de solventar les limitacions de la LLE, en els darrers anys s'han anat desenvolupant tècniques d'extracció alternatives, com l'extracció en fase sòlida (SPE) o la microextracció en fase sòlida (SPME) entre d'altres [2-4,6-10].

L'SPE va sorgir a mitjans dels anys setanta com a alternativa a la clàssica LLE, i es fonamenta en la retenció selectiva que presenta la fase estacionària sobre els analits i de la qual són eluïts mitjançant un solvent adequat. En l'actualitat, l'SPE és la tècnica d'extracció més habitual en camps molts diferents, com l'alimentari, el mediambiental, el biològic, etc. i, per tant, amb un ampli ventall de compostos que es poden tractar amb aquesta tècnica. També ho demostra el fet que ja s'està implantant en mètodes oficials. Encara que la tècnica d'SPE ha estat àmpliament estudiada, el seu interès encara és creixent, i ho reflexen les constants publicacions en el desenvolupament de la tècnica. Una de les principals vies d'exploració obertes són el tipus de sorbent, que és responsable de la interacció amb els analits.

Una altra tècnica d'extracció que també es fonamenta en l'equilibri líquid-sòlid és la microextracció en fase sòlida (SPME). En la SPME la reïna es diposita sobre una base de sílice fosa, generant una microfibrà. Aquesta microfibrà s'exposa a la mostra i els analits hi queden atrapats una vegada s'ha assolit l'equilibri. Posteriorment, els analits es desorbeixen tèrmicament o amb solvent orgànic. Les petites dimensions d'aquesta microfibrà fan que sigui factible la seva adaptació a l'èmbol d'una xeringa i, per tant, fàcil el seu acoblament a les tècniques cromatogràfiques, principalment a la GC. Un altre dels avantatges que presenta aquesta tècnica respecte a la SPE és el reduït o nul volum de solvent orgànic que s'empra. No obstant, la poca quantitat de sorbent que recobreix la microfibrà limita la capacitat de la tècnica i, consegüentment, la sensibilitat de la mateixa. Amb la finalitat de solucionar aquesta limitació, es va desenvolupar la tècnica d'extracció per sorció amb barres magnètiques agitadores (SBSE), on la reïna recobreix una barra agitadora magnètica, que té dimensions superiors a la fibrà i, en conseqüència, una major capacitat de la tècnica. En SBSE els analits són extrets introduint directament la barra agitadora en la solució de la mostra. A continuació la barra agitadora es retira i els compostos retinguts en ella són desorbts amb un solvent orgànic o bé tèrmicament. En la majoria d'aplicacions desenvolupades amb SBSE els analits són desorbts en aquesta

darrera modalitat, i per poder-la dur a terme s'ha desenvolupat comercialment una unitat de desorció tèrmica que s'acobla al sistema d'injecció del cromatògraf de gasos. La principal limitació, però, és l'automatització d'aquesta tècnica per altres sistemes com HPLC. Una altra configuració molt innovadora és l'anomenat trampa amb obert (*open tubular trapping*) (OTT) que consisteix en una columna capil·lar interiorment recoberta d'una fase estacionària per on els analits queden atrapats quan passen al seu través. La tècnica de la fibra en el tub (*fiber-in-tube*)-SPME (FIT-SPME) consisteix en la connexió d'aquesta columna capil·lar directament al sistema cromatogràfic. En aquestes dues tècniques, durant l'etapa d'extracció, la mostra és aspirada del vial que la conté fins al capil·lar i a continuació la mostra torna una altra vegada al vial; aquest procés es repeteix fins que s'assoleix una situació d'equilibri. La desorció dels analits es realitza fent passar a través de la columna capil·lar un solvent. Respecte a SPME, aquestes dues tècniques presenten menys dificultats en l'acoblament a HPLC; però, de la mateixa manera que en SPME, també presenten l'inconvenient de falta de capacitat, encara que en certes ocasions, aquesta manca es pot solucionar allargant la columna capil·lar i, d'aquesta manera, la del sorbent que la recobreix. Una altra limitació que presenten aquestes tècniques, tant OTT com FIT-SPME, és que l'entrada de la mostra es realitza mitjançant succió i això requereix un control del flux, que de vegades implica temps de mostreig llargs [1,11-15].

L'extracció amb tècniques relacionades amb membranes també ha estat una alternativa a LLE. Les tècniques amb membrana es poden dividir segons si la membrana és porosa o no porosa. En el cas de membranes poroses, els líquids de cada costat de la membrana estan connectats a través del porus. Aquestes membranes poroses són les emprades en diàlisi o filtració per a separar els analits de baix pes molecular dels components de la matriu d'alt pes molecular. En aquest sentit, les membranes poroses es comporten com un filtre selectiu, només limitant la difusió entre dues solucions, sense que els analits de la solució passin un procés de concentració. En canvi, les membranes no poroses són utilitzades com a tècniques d'extracció de

membrana. En aquest cas, la membrana és activa i la seva estructura química determinarà la selectivitat de la mostra a transferir. Les membranes de líquid suportat (SLM) i l'extracció líquid-líquid de membranes microporoses (MMLLE) pertanyen a aquesta segona modalitat de membranes. La SLM es basa en un sistema de tres fases amb una fase orgànica (que s'immobilitza en una membrana hidrofòbica) entre dues fases aquoses. El fonament de la tècnica de SLM és com una LLE en dues etapes i amb diàlisi. Per altra banda, la MMLLE és una extracció de dues fases, on la fase orgànica està separada de la fase aquosa per una membrana hidrofòbica. En aquest cas, doncs, el fonament de MMLLE és com la clàssica LLE. Aquestes tècniques de membrana es poden realitzar en un sistema de flux, el qual és més fàcilment automatitzable, redueix el consum de solvent, és menys laboriós, etc., que el sistema emprat en la clàssica LLE. L'elecció entre ambdues tècniques es basa en el tipus d'aplicació; en aquest sentit, la SLM s'aplica principalment per a compostos polars com àcids o bases orgànics, compostos amb càrrega, metalls, etc. En canvi, la MMLLE és més adequada per a compostos no polars [8,10,16,17].

Quan es tracta de compostos orgànics volàtils, les tècniques d'extracció es basen en l'equilibri gas-líquid. Un grup de tècniques són les de retroextracció i purga (de l'anglès *stripping-purging*), on la mostra aquosa és bombollejada o purgada per un gas, el qual arrastra els compostos volàtils; el sistema pot està tancat, generant la tècnica de retroextracció en sistema tancat (*closed-loop stripping*) (CLSA) o obert, purga i trampa (PT). En CLSA la mostra aquosa es bombollejada en un circuit tancat, entre la mostra aquosa i una trampa o sorbent, que es troba termostitzat, i els compostos volàtils arrastrats de la mostra són atrapats en el sorbent o trampa. Passat el temps de purga o bombolleig, la trampa se separa del dispositiu i els compostos retinguts en ella són eluits amb un solvent. En PT el sistema és obert, els compostos volàtils són bombollejats de la mostra aquosa per un gas inert a temperatura moderada i transportats cap a la trampa. Posteriorment, aquests compostos són tèrmicament desorbitats de la trampa. Un altre grup són els sistemes d'espai de cap (HS), nom que adopta perquè els compostos

volàtils de la mostra ocupen l'espai superior (o espai de cap) del vial que els conté una vegada el vial s'ha escalfat; els compostos es poden injectar directament o bé amb un fibra d'SPME, llavors generant l'anomenada extracció per sorció amb espai de cap (HSSE). En HS la mostra es diposita en un vial el qual es tanca hermèticament amb un sèptum. Aquest vial és termostitzat fins que s'assoleix l'equilibri, llavors la fase gas (on es troben els analits volatilitzats) s'injecta directament amb una xeringa. En el cas d'HSSE, com que en l'espai de cap ja s'hi troba la fibra, els analits hi queden atrapats i posteriorment desorbitats. En general, l'elecció d'un d'aquests quatre mètodes per a l'extracció de compostos volàtils es fa, entre d'altres, en funció dels paràmetres físicoquímics, que determinen la distribució entre les fases líquid i gas, de cada aplicació [3,10,18,19].

1.1 EXTRACCIÓ EN FASE SÒLIDA

El mecanisme en què es fonamenta l'extracció en fase sòlida es basa en la diferent afinitat del solut entre la fase estacionària (sorbent) i la fase mòbil en què es troba dissolt. La retenció és deguda a la formació d'interaccions reversibles, del tipus hidrofòbic (Van der Waals), polar (ponts d'hidrogen i forces dipol-dipol) i iòniques, entre l'analit i el sorbent. Tenint en compte aquestes consideracions, abans de seleccionar el sorbent s'ha de tenir en compte les propietats físicoquímiques tant dels analits com de la matriu de la mostra i el tipus d'aplicació (concentració, neteja de la matriu, etc.).

La disponibilitat de diferents sorbents en l'SPE és un dels avantatges respecte a la tradicional LLE, ja que permet ampliar el camp d'aplicació i a la vegada millorar-ne els resultats obtinguts en termes de selectivitat o de capacitat de la tècnica. Altres avantatges són: (1) més ràpidesa i menys manipulació de la mostra; (2) consum menor de solvent orgànic; (3) factors de concentració més grans. A més les recuperacions que s'obtenen amb molts dels compostos de caràcter polar emprant LLE són més baixes per la seva considerable solubilitat en aigua [20-22].

La variabilitat de sorbents de l'SPE també és un avantatge respecte a la SPME, degut a que, tot i que molt recentment s'estan comercialitzant altres recobriments, les fibres disponibles d'aquesta última majoritàriament estan basades en polidimetisiloxà (PDMS), carboxen o poliacrilat [14]. A més, la baixa quantitat de material que recobreix la fibra es tradueix en una extracció incompleta de l'analit o baixa sensibilitat.

Encara que l'aplicació més habitual de l'SPE és la concentració dels analits, també es pot utilitzar per a altres aplicacions com purificació de la matriu, fraccionament de la mostra, canvi de medi dels analits, emmagatzematge dels analits o derivatització dels analits [23-25]. Actualment és la tècnica de tractament de la mostra en moltes àrees de la química, incloent-hi la mediambiental, farmacèutica, alimentària i industrial.

Com és conegut, el procediment d'SPE és resumeix, bàsicament, en quatre etapes. La primera etapa consisteix en el condicionament i activació del sorbent mitjançant el pas d'un solvent orgànic precedit d'un solvent de propietats semblants a les de la mostra. Seguidament s'aplica la mostra, de manera que els analits interaccionen amb el sorbent. La tercera etapa, que és opcional, és la de neteja i consisteix en passar un solvent que elueix les interferències a la vegada, però, que deixa els analits retinguts. L'última etapa és la de desorció o elució dels analits amb un solvent adequat.

A continuació es comenten els diferents formats disponibles per a realitzar l'SPE, l'automatització de la mateixa i alguns dels aspectes que s'han de tenir en compte a l'hora d'aplicar el procés d'SPE.

1.1.1 FORMATS DISPONIBLES

Els diferents formats en què es pot trobar el sorbent també incrementa la versatilitat de la tècnica d'extracció en fase sòlida. El format més habitual per a l'SPE és el de xeringa, columna o cartutxos, de vidre o plàstic, on el

material es troba empaquetat entre dos fritats, que són una barrera protectora porosa. El volum dels cartutxos oscil·la entre 1 ml i 10 ml i la quantitat de sorbent empaquetat entre 60 mg i 1000 mg. En el cas de l'acoblament en línia al sistema cromatogràfic, el sorbent generalment s'empaqueta en petites columnes anomenades precolumnes, d'acer inoxidable o de plàstic, que tenen unes dimensions que oscil·len entre 2 i 4.6 mm de diàmetre intern per una llargària de 2 a 10 mm. D'aquesta manera, generalment, la quantitat de sorbent, relacionada amb la mida de la precolumna, és inferior que en cartutxos o xeringues [15,26,27].

Un altre format disponible és el de discs, de dimensions entre 4 i 90 mm de diàmetre i 0.5 mm de gruix, on les petites partícules de sorbent es troben impregnades en membranes de politetrafluoroetilè (PTFE) [23,28]. Quan les dimensions són més petites (ex. 1.2 mm d'alt per 0.7 mm de diàmetre), i dins de la miniaturització de SPE (M-SPE), es parla de microdiscs, que permeten treballar amb volums molt petits [29]. Contràriament al que succeeix amb els cartutxos els quals es poden preparar fàcilment al laboratori, els discs, fins ara, només són subministrats comercialment, limitant-ne, doncs, la disponibilitat de sorbents segons les necessitats del mercat [23].

Una de les configuracions més noves és la disposició dels discs en un format de placa de 96 cel·les (*96-well plate*) o bé el desenvolupament de la SPE en una punta de pipeta; ambdós dispositius estan dissenyats per a petits volums de mostra [15,27], i actualment, ja estan disponibles comercialment. Berna *et al.* [30] han investigat la recollida, emmagatzemament i filtració de mostres associades al format d'SPE de placa de 96 cel·les, i han trobat diversos avantatges respecte a altres formats, essent el més rellevant la possibilitat de realitzar múltiples extraccions (fins a 96) al mateix temps.

1.1.2 AUTOMATITZACIÓ I SISTEMES ACOBLATS EN LÍNIA

L'automatització dels sistemes d'SPE ha anat progressant amb l'objectiu de satisfer els requeriments com incrementar el nombre de mostres a extreure, disminuir els costos i el risc, millorar la precisió, etc. Es poden distingir dues categories: l'ús d'instrumentació per automatitzar l'acoblament fora de línia (que tal com indica el seu nom l'etapa de tractament de la mostra està completament separada de l'etapa de separació cromatogràfica) o acoblament en línia al sistema cromatogràfic. Amb la finalitat de fer la lectura del text més àgil, els termes, fora de línia i en línia, en aquest apartat se substituiran per la seva nomenclatura anglesa, *off-line* i *on-line*, respectivament.

En l'automatització de SPE *off-line* es reproduïx la clàssica SPE mitjançant l'ús de la robòtica, unitats de preparació de mostra especials, estacions de treball i també realitzacions d'extraccions seqüencials amb sistemes de buit, que permeten dipositar sèries de cartutxos a la vegada [6,22,31]. En el llibre de Thurman i Mills [26] es pot trobar una àmplia descripció dels equips disponibles comercialment per a l'automatització dels sistemes d'SPE.

L'SPE es pot acoblar *on-line* a GC, HPLC i SFC. En aquesta secció ens referirem principalment a l'acoblament a HPLC, ja que és la tècnica emprada en la present Tesi Doctoral.

En l'acoblament *on-line* a HPLC, les etapes de l'SPE són iguals que amb l'acoblament *off-line*, excepte l'etapa d'elució en la qual, en l'acoblament *on-line* els analits retinguts són eluïts per la fase mòbil directament a la columna analítica del sistema cromatogràfic. La Figura 1.1 esquematitza diferents possibilitats d'acoblament *on-line*, on la mostra és fa passar a través del sorbent, que es troba empaquetat en la precolumna, mitjançant un sistema d'electrovàlvules. En HPLC, el sistema d'electrovàlvula de sis vies i l'elució amb la mescla de la fase mòbil és el més senzill (Figura 1.1a); també es pot realitzar l'elució només emprant el solvent orgànic de la fase

mòbil (Figura 1.1b). La vàlvula té dues posicions, la de càrrega per a realitzar la preconcentració dels analits, i la posició d'injecció per a l'elució dels mateixos de la precolumna al sistema cromatogràfic. En funció de com es facin les connexions, l'elució dels analits es pot fer en el mateix sentit o bé en sentit contrari en què es realitza la preconcentració, aquesta darrera emprada quan el sorbent de la precolumna presenta elevada retenció i d'aquesta manera evitar l'eixamplament dels pics cromatogràfics. En la Figura 1.1 l'elució dels analits es fa en sentit contrari [3,32,33].

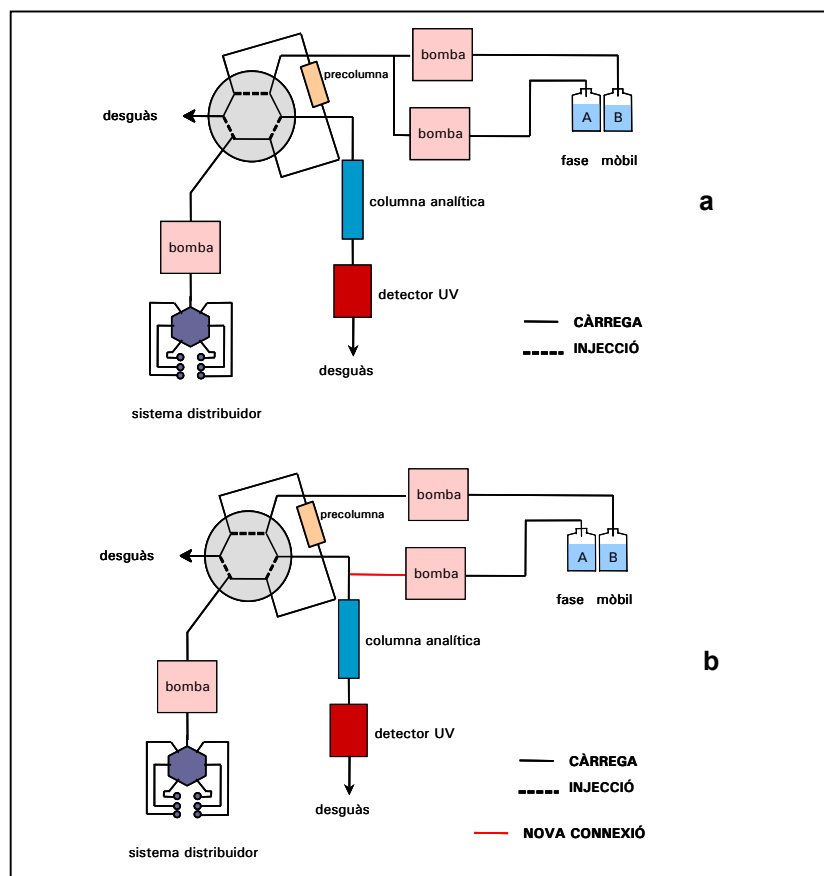


Figura 1.1. Sistema d'electrovàlvules per a l'acoblament *on-line* d'SPE-HPLC-UV: elució amb la mescla de solvents de la fase mòbil (a) i amb només el solvent orgànic de la fase mòbil (b). A: solvent aquós; B: solvent orgànic.

L'acoblament descrit per a SPE-HPLC, en general, es realitza d'una manera similar per a l'acoblament SPE-GC i SPE-SFC, no obstant aquests darrers acoblaments precisen d'una etapa addicional d'assecat del sorbent.

En l'acoblament SPE-GC l'etapa d'assecat és necessària per a evitar l'entrada d'aigua a la columna i, per tant, el conseqüent deteriorament d'aquesta. L'assecat es realitza fent passar un corrent d'un gas inert a través de la precolumna. A més, en l'etapa d'elució, es fa mitjançant un solvent orgànic i amb l'objectiu de poder introduir-ne un volum més elevat, i en general millorar l'acoblament SPE-GC, es disposa de diferents interfases que són similars a les utilitzades per a la injecció de gran volums de mostra. Aquestes inclouen les interfases *on-column*, interfase *loop-type* i el vaporitzador amb temperatura programada (PTV). Totes aquestes connexions es fan a través de vàlvules de diferents vies [8].

En l'acoblament SPE-SFC l'etapa d'assecat també és necessària, principalment, degut a la diferent solubilitat entre l'aigua i la fase mòbil (generalment CO₂) respecte a determinats analits. Aquest assecat també es realitza amb un gas i la quantitat d'aquest és característica de cada tipus i quantitat de sorbent [32].

Tot i l'automatització dels sistemes *off-line*, els sistemes *on-line* presenten diversos avantatges:

- Factors de preconcentració i sensibilitat millors degut a què es transfereix tot l'eluent directament a la columna analítica, a diferència del sistema *off-line* on només s'injecta una alíquota.
- Resultats més reproduïbles.
- No hi ha pèrdues per evaporació.
- Menys manipulació de la mostra, que evita la possible contaminació de la mateixa o de l'analista que la manipula.

No obstant, també s'han de considerar els següents inconvenients del sistema *on-line*. En l'acoblament *off-line* es pot augmentar la capacitat del

sistema incrementat la quantitat de sorbent empaquetat al cartutx; en canvi, en l'acoblament *on-line* aquesta pràctica queda limitada, degut a que a l'augmentar la quantitat de sorbent i a l'eluir posteriorment els analits directament cap a la columna cromatogràfica es produeix un eixamplament dels pics cromatogràfics.

La manca de compatibilitat entre sorbents (el de la precolumna i el de la columna analítica), que poden ser de diferent naturalesa, és una altra limitació. Aquesta manca de compatibilitat origina un eixamplament dels pics cromatogràfics que es tradueix en una disminució de la resolució dels pics i la pèrdua d'eficàcia. Aquesta limitació es pot evitar mitjançant l'elució, en contracorrent a com s'ha realitzat la concentració. Una altra manera de solventar aquesta limitació és eluint els analits retinguts a la precolumna emprant únicament el solvent orgànic de la fase mòbil. Abans d'arribar a la columna analítica, els dos solvents de la fase mòbil es mesclen per a obtenir la composició indicada per a iniciar la separació cromatogràfica, com es mostra en el disseny de la Figura 1.1b [34-36].

Una altra limitació respecte al sistema *off-line* és que en el sistema *on-line* una mostra només es pot injectar una vegada al sistema cromatogràfic, degut a que tots els analits són eluïts directament cap al sistema cromatogràfic. En canvi, en el sistema *off-line*, l'alíquota d'elució d'una mostra es pot analitzar més d'una vegada, ja que només part de l'eluit és injectat en cada anàlisi.

La descripció detallada dels avantatges i inconvenients d'emprar el sistema acoblat *off-line* o *on-line* al sistema cromatogràfic per a la determinació de contaminants orgànics en aigua es troba en l'article de Liska [35].

Cal destacar la contribució del grup de Brinkman en el desenvolupament i aplicació de sistemes acoblats *on-line* [37]. El mateix grup de recerca també ha estat pioner en el desenvolupament de sistemes multicolumna. Aquests sistemes es caracteritzen per emprar dues o més precolumnes amb diferents

sorbents acoblades en sèrie i d'aquesta manera, beneficiar-se de les diferents propietats que aporta cada sorbent [38,39].

1.1.3 VARIABLES QUE AFECTEN EN SPE

Hi ha una sèrie de paràmetres que influeixen en el resultat de l'anàlisi en SPE i que cal optimitzar. Aquestes variables afecten el volum de ruptura, que es defineix com el volum màxim de mostra que es pot concentrar sense que es produeixin pèrdues de l'analit (pel qual es determina el volum de ruptura) per elució. L'interès està en que el volum de ruptura sigui el més alt possible, amb l'objectiu de poder extreure volums grans de mostra i assolir els límits de detecció més baixos [40].

Un dels mètodes per a determinar el volum de ruptura consisteix en concentrar diferents volums de mostra amb una determinada addició d'analit, de manera que la quantitat d'analit final en tots els volums sigui constant. Després de l'anàlisi cromatogràfica es calculen les recuperacions per a cada volum. Els valors de les recuperacions respecte el volum de mostra es representen en una gràfica. El punt de volum de mostra on la línia de la gràfica pateix un davallada brusca s'estima com el volum de ruptura.

L'altre mètode, basat en l'anomenada corba de ruptura, i només aplicable en sistemes en línia, consisteix en passar la mostra, que només conté l'analit del qual es vol determinar el volum de ruptura, per la precolumna i seguidament al detector. Mentre no hi ha elució de l'analit no s'obté cap senyal al detector i, quan comença a eluir-se l'analit s'observa un senyal al detector; per tant, el volum de solució extret fins aquest moment correspon al volum de ruptura [3,26]. Alguns autors [15] consideren com a volum de ruptura quan la concentració de l'analit eluït és 1% de la seva concentració inicial a la mostra.

El volum de ruptura és funció de l'analit, matriu de la mostra, sorbent, etc. i, per tant, en variar alguna d'aquestes variables es pot modificar el volum de ruptura.

A continuació es descriuen alguns dels paràmetres que influeixen en l'SPE, i d'aquesta manera, en el volum de ruptura i en la selectivitat. S'ha de comentar que un dels principals paràmetres que influeixen en l'SPE és l'elecció del sorbent. L'estudi d'aquest paràmetre es desenvoluparà en el següent apartat (1.1.4) perquè és l'àmbit d'un dels objectius de la present Tesi Doctoral. Altres paràmetres que també influeixen són les condicions de la mostra i el solvent d'elució, que es cometen a continuació:

1.1.3.1 CONDICIONS DE LA MOSTRA

El pH influeix en com es troben els analits a la mostra, quan els analits poden adoptar la forma àcida o bàsica, i, consegüentment, en la retenció d'aquests. Així, per tal de millorar la interacció analit-sorbent, el pH de la mostra és un paràmetre a optimitzar.

Una manera d'augmentar la retenció dels analits orgànics polars és mitjançant l'addició de sals, com clorur sòdic, que varien la força iònica amb la finalitat d'afavorir l'equilibri entre l'analit i el sorbent. Una altra manera d'augmentar la retenció és amb la utilització de parell iònics. El reactiu emprat per a la formació d'un parell iònic acostuma a ser una molècula voluminosa (ex. sals d'amoni quaternari, dodecil sulfat sòdic, etc.) de càrrega contrària a la de l'analit, de manera que es forma una molècula neutra més gran (el parell iònic) que interacciona més fàcilment amb el sorbent que l'analit per si sol [32].

La presència de substàncies interferents en la matriu de la mostra s'ha de tenir en compte, per la possible aparició de pics interferents, que, principalment, es tradueixen en dos problemes. Per una banda, la matriu de

la mostra pot retenir-se al sorbent i d'aquesta manera, la capacitat del sorbent es veu disminuïda per a interaccionar amb els analits, la qual cosa implica una davallada de les recuperacions i del volum de ruptura de l'analit; i per l'altra, la complexitat dels cromatogrames. Davant d'aquesta problemàtica, per a disminuir l'efecte de la matriu de la mostra, en molts casos es fa mitjançant l'addició d'una determinada quantitat de substàncies químiques (ex. sulfit sòdic), les quals mitjançant diferents mecanismes transformen els interferents de la matriu i n'eviten la seva aparició a determinades zones dels cromatogrames [41].

Quan la matriu de la mostra és molt complexa, com és el cas de mostres biològiques o aigües de depuradora, és aconsellable que la mostra rebi algun tractament previ al procés d'SPE, com per exemple una desproteïnitació (en mostres biològiques) o una senzilla filtració de la mostra, per evitar problemes d'obstrucció dels fritats del sistema d'SPE o de la membrana [3].

1.1.3.2 TIPUS I SOLVENT D'ELUCIÓ

L'elució dels analits retinguts al sorbent és una altra etapa del procés de l'SPE. En aquesta es requereix la completa elució dels analits amb el mínim (en el mode *off-line*) volum possible de solvent. L'elució es du a terme amb un solvent orgànic, o bé amb una mescla de dos o més solvents, de vegades ajustats a un determinat pH. Metanol, acetonitril, acetona o acetat d'etil s'utilitzen molt per aquest propòsit (quan es tracta de SPE en fase inversa acoblada a HPLC) degut a que s'ajusten molt als requisits per a ser bons solvents d'elució, ja que tenen un factor de retenció (k) baix per a l'elució dels analits del sorbent i parcial o completa miscibilitat amb aigua [23].

1.1.4 SORBENTS EN SPE

Diferents materials s'utilitzen com a sorbents en l'SPE. Els més clàssics són les sílices modificades (majoritàriament amb cadenes alquílques, però també amb grups com CN, fenil, etc.), materials de carbó, bescanviadors iònics, i també, una àmplia varietat de reïnes polimèriques poroses basades en poli(estirè-divinilbenzè). Recentment s'han desenvolupat altres sorbents per a millorar la manca de capacitat que presenten els sorbents esmentats anteriorment per als compostos més polars. Els sorbents polimèrics altament entrecruats o bé polimèrics de superfície hidrofílica augmenten la retenció dels analits més polars, degut a la presència d'una elevada àrea superficial o de grups funcionals polars, respectivament. Tanmateix, la principal limitació dels sorbents esmentats fins ara és la manca de selectivitat; en aquest sentit, per a millorar la selectivitat en SPE, s'han desenvolupat els immunosorbents i els polímers d'empremta molecular.

Amb la finalitat d'aconseguir una retenció adequada, previ a l'elecció del tipus de sorbent s'han d'avaluar les propietats físicoquímiques, les energies d'interacció, els grups funcionals, etc. tant dels compostos com del sorbents.

1.1.4.1 SORBENTS DE SÍLICE MODIFICADA

Les sílices modificades amb C₁₈ (octadecil), també anomenat octadecilsilà (ODS), C₈ (octacil), C₂ (etil), ciclohexil, fenil, etc. són totes elles emprades com a sorbent en fase inversa. El mecanisme d'interacció entre els grups enllaçats i els analits és principalment per forces hidrofòbiques del tipus Van der Waals. La llargada de la cadena influeix en la interacció de les partícules més hidrofòbiques i per aquesta raó la sílice modificada amb C₁₈ (Figura 1.2a mostra la seva estructura) és la que presenta una millor interacció amb els compostos més apolars. Altres sorbents de base sílice menys freqüents són els enllaçats amb grups polars com CN (cianopropil), OH (diol) o NH₂

(aminopropil) que són emprats com a sorbent en fase normal, o els que estan enllaçats a grups funcionals iònics que són emprats com a sorbents de bescanvi iònic (apartat 1.1.4.2).

Els sorbents de base sílice presenten alguns desavantatges, com la poca afinitat per als compostos més polars o la manca d'estabilitat tant en medi àcid com bàsic, la qual cosa limita l'ús d'aquests sorbents entre pH 2 i 8. Una altra característica, que de vegades pot esdevenir una limitació, d'aquests sorbents és que contenen una petita concentració de grups silanol ionitzats que poden retenir compostos de caràcter bàsic per un mecanisme de bescanvi iònic [3,15,23,42,43].

Tot i que, actualment, l'aplicació d'aquests materials com a sorbents en SPE per a la determinació de compostos orgànics polars en aigües, ha quedat limitada degut a l'entrada progressiva d'altres sorbents que en solucionen els seus inconvenients, hi ha alguns estudis que encara en consideren el seu ús per a l'avaluació comparativa [44-48].

1.1.4.2 SORBENTS DE BESCANVI IÒNIC

Els bescanviadors iònics són un altre tipus de sorbent adequats per a l'extracció de compostos orgànics iònics o fàcilment ionitzables. Aquests sorbents estan basats en un suport de sílice o polimèric sobre el qual s'enllacen diferents grups funcionals. Els bescanviadors catiònics poden ser dèbils, amb el grup funcional carboxil, o forts, quan incorporen l'àcid sulfònic. Els bescanviadors aniònics inclouen les amines primàries i secundàries quan són de caràcter feble, i les amines quaternàries pels de caràcter fort [26,27]. El principal problema que tenen aquests sorbents quan s'han d'extreure mostres aquoses mediambientals és la gran quantitat de ions inorgànics que contenen, que disminueix la capacitat d'aquests sorbents [27].

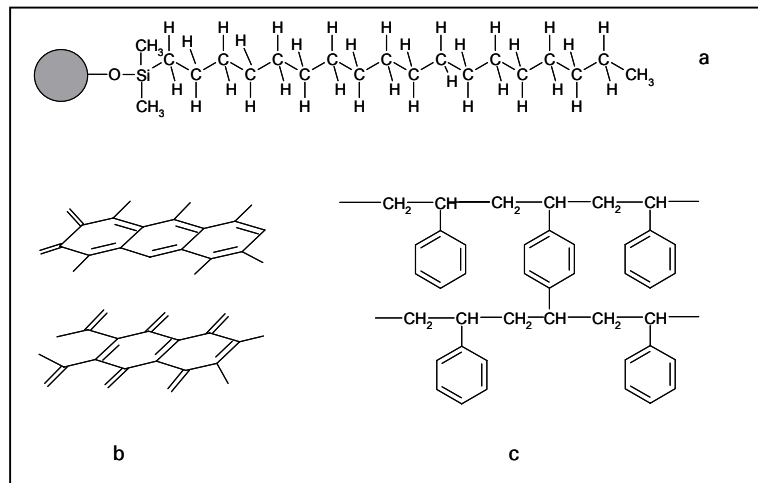


Figura 1.2. Estructura química del sorbent de sílice enllaçada amb C₁₈ (a), carbó activat (b) i polimèric basat en poli(estirè-divinilbenzè) (c).

1.1.4.3 SORBENTS DE CARBÓ

Un dels primers materials per a l'extracció de compostos orgànics en aigües va ser el carbó activat (Figura 1.2b). Posteriorment s'han desenvolupat diferents tipus de sorbents de carbó, com el carbó negre grafitzat (GCB) o el carbó porós grafitzat (PGC), també emprats en SPE. El GCB és no porós i amb poca àrea superficial específica ($\sim 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), i es caracteritza per la seva elevada capacitat d'adsorció, resistència química, tèrmica i estabilitat en un ampli interval de pH; no obstant, presenta una baixa estabilitat mecànica. Per altra banda, el PGC es caracteritza per tenir una major estabilitat, comparada a la dels sorbents de GCB, que li atorga la seva estructura de grafit immobilitzat sobre una estructura de sílice. Tot i les millores respecte als sorbents de base sílice que autors com Di Corcia [49,50] han manifestat en els seus estudis, encara presenta una baixa recuperació per els compostos polars i, en general, una difícil elució degut a l'excessiva adsorció que presenten [15,27].

1.1.4.4 SORBENTS POLIMÈRICS

Els polímers orgànics porosos solucionen algunes de les limitacions de les sílices modificades i els carbons activats com a sorbents en SPE, ja que poden treballar en tot l'interval de pH, tenen àrea superficial més gran i presenten més retenció pels analits més polars, i, en general, els analits retinguts poden ser fàcilment eluïts amb petits volums de solvent. L'estudi d'aquests sorbents i les seves aplicacions es desenvoluparan en el capítol 2 degut a que és l'objectiu de la present Tesi Doctoral. Per a poder comparar el tipus d'interaccions amb els sorbents de base sílice o carbó, a la Figura 1.2c es presenta una estructura de l'esquelet d'un sorbent polimèric basat en poli(estirè-divinilbenzè).

1.1.4.5 SORBENTS DE MODE MIXT

Amb la finalitat d'extreure eficientment mesclades d'analits de diferent naturalesa, com per exemple iònica i neutra, es poden realitzar extraccions seqüencials amb dos cartutxos empaquetats amb diferents sorbents, cadascun dels quals s'adapta millor a les característiques de cada conjunt d'analits. Una alternativa és empaquetar els diferents sorbents en un mateix cartutx, en aquest cas ens referim a sorbents de mode mixt [51]. Els sorbents de mode mixt normalment són la combinació d'un sorbent de bescanvi iònic i un sorbent de base sílice, carbó o polimèric.

La principal aplicació d'aquests sorbents de mode mixt és per a mostres biològiques o de matrius molt complexes; llavors, els analits es retenen per mecanismes de bescanvi iònic i els altres components de la matriu per mecanismes de fase inversa. En l'etapa d'elució, escollint el pH i solvent d'elució es poden desorbir selectivament cadascun dels grups de compostos. Aquesta característica d'elució selectiva és aprofitada per Decaesteker *et al.* [44] en el seu estudi comparatiu de diferents sorbents, en els quals hi ha els de base sílice i els de mode mixt. En aquest estudi, tot i

que els sorbents de base sílice van donar recuperacions lleugerament més altes, finalment, es va escollir un sorbent de mode mixt perquè permetia eluir selectivament els analits d'interès de la resta de components de la matriu.

1.1.4.6 SORBENTS SELECTIUS

Com ja s'ha anat comentant, els sorbents fins ara esmentats milloren progressivament la retenció dels analits; no obstant, no presenten un caràcter selectiu que de vegades pot resultar importat, per exemple en l'anàlisi de mostres reals amb matrius molt complexes; en aquests casos, els analits no es poden determinar ja que coelueixen amb les interferències. Amb l'objectiu d'incrementar la selectivitat dels processos d'SPE s'han desenvolupat durant els darrers anys una sèrie de sorbents que milloren la selectivitat.

Quan només es requereix la selectivitat com etapa de neteja de la mostra es poden emprar els sorbents de mode mixt (apartat 1.1.4.5) o també els materials anomenats d'accés restringit (RAM). El concepte bàsic dels RAM és la retenció dels analits i l'exclusió de les molècules de mida gran. Encara que es coneixen diferents disposicions de material RAM [52], el fonament de tots ells és un material porós que només interacciona, teòricament, amb els analits, afavorint-ne la retenció, i exclou les molècules de mida gran. Un exemple d'una disposició de RAM, que es mostra a la Figura 1.3a, és aquella que té la superfície interna del porus recoberta de grups funcionals de fase inversa, mentre que l'exterior de la partícula està recoberta de grups funcionals polars. I amb aquesta disposició les interferències, en tenir una mida gran no poden passar a través dels porus petits i passen a través del sorbent sense retenir-se, en canvi, els analits, en tenir una mida més petita, entren a l'interior del sorbent on són retinguts mitjançant mecanismes de fase inversa. Aquest sorbent actua, doncs, a la vegada de sorbent de neteja (exclusió per mida) i separació dels analits en fase inversa; malauradament,

aquest material no sempre actua com a sorbent selectiu, i quan hi actua la seva selectivitat és baixa [52,53].

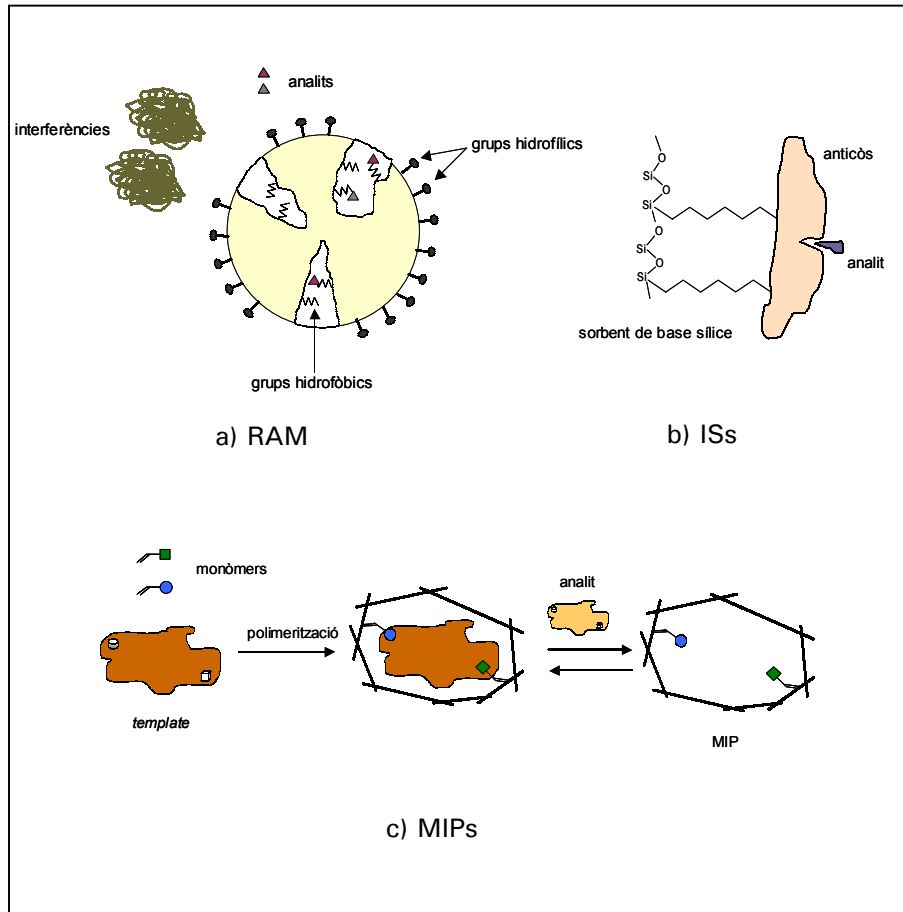


Figura 1.3. Representació dels diferents tipus de sorbents selectius. a) material d'accés restringit (RAM); b) immunosorbents (ISs); c) polímers d'empremta molecular (MIPs).

Altres sorbents, en canvi, que s'han dissenyat específicament per incrementar la selectivitat són els immunosorbents i els sorbents d'empremta molecular. A continuació es comenten cadascun d'aquests sorbents selectius:

a) IMMUNOSORBENTS

Els primers sorbents que es van desenvolupar amb l'objectiu d'incrementar la selectivitat, van ser els immunosorbents (ISs). La base d'aquests sorbents és la immunoafinitat emprant les interaccions de tipus antigen-anticòs. Aquests sorbents, que habitualment són de base sílice, s'obtenen a partir de la immobilització de l'anticòs, el qual presentarà interaccions específiques i selectives per un compost (antigen), en un sorbent adequat [27,54-56]. La figura 1.3b representa un esquema d'ISs.

Els primers ISs es van emprar per al pretractament de mostres biològiques [37]. Posteriorment, el grup de Hennion, va ser el pioner en l'aplicació dels immunosorbents a la determinació d'analits en mostres mediambientals [57,58], que va suposar un avanç en la tecnologia dels immunosorbents davant la dificultat de produir anticossos selectius per molècules petites [56]. Malauradament, tot i que els resultats obtinguts són força satisfactoris i compleixen l'objectiu proposat d'augmentar la selectivitat, els ISs presenten certs inconvenients com ara el llarg període de preparació, la manca de reproduïbilitat, l'estabilitat d'aquest material o les limitacions per utilitzar-lo en medi aquós. Aquesta sèrie de limitacions han fet que es desenvolupin altres mètodes per aconseguir la selectivitat [43,53,59].

b) POLÍMERS D'EMPREMTA MOLECULAR (MIPs)

Amb la finalitat de mantenir l'elevada selectivitat aportada pels ISs, però a la vegada solucionar les limitacions d'aquests, en els últims anys s'ha desenvolupat la síntesi dels anomenats polímer d'empremta molecular (MIPs). El fonament dels MIPs és la preparació de polímers amb un reconeixement específic per certes molècules. En la síntesi d'aquest material té lloc la polimerització entre els monòmers funcionals

i l'agent entrecreuant en presència d'una molècula objectiu (*template*), que correspon a l'analit pel qual el sorbent serà selectiu; posteriorment la molècula objectiu és eliminada de dins l'estructura del polímer deixant una cavitat o empremta, que posseeix memòria tant estèrica (en forma i mida) com química (complementarietat amb els grups funcionals) per la molècula objectiu. La Figura 1.3c esquematitza aquest procés de preparació dels MIPs. Els avantatges dels MIPs sobre els ISs són l'estabilitat, capacitat, cost i fàcil preparació [59-65].

Entre les diferents aplicacions d'aquests polímers, un camp n'és l'SPE, desenvolupant la variant coneguda com MISPE (empremta molecular SPE). El primer MIP aplicat a l'SPE el va descriure Sellergren al 1994 [66]. Aquest MIP era molt selectiu per a la pentamidina, i aconseguia extreure-la eficientment a baixes concentracions en matrius d'orina. Des de llavors, el MISPE s'ha anat consolidat en diversos tipus de mostres, com les mediambientals [53,56,63,67] o biològiques [62-64], i per a una àmplia varietat de compostos, per exemple, en el cas de mostres aquoses s'han desenvolupat MIPs per extreure selectivament bisfenol A [68], triazines [69] o fenoxiàcids clorats [70] entre d'altres. En aquest mateix camp d'aplicació, en el nostre grup de recerca [70,71] s'han sintetitzat diferents MIPs que s'han aplicat per a l'extracció selectiva en mostres aquoses del 4-nitrofenol [71] i 4-clorofenol [72] entre altres. No obstant, aquest darrer MIP també té un comportament selectiu per la resta de compostos fenòlics substituïts amb un grup clor en la posició 4 i pel 4-nitrofenol, llavors es diu que el MIP mostra crosreactivitat. En l'extracció de mostres d'aigua de riu emprant aquests dos MIPs es demostra que els sorbents només són selectius pels analits d'interès, mentre que les substàncies interferents que es troben en l'aigua de riu, com els àcids húmics i fúlvics, són eluïts a l'etapa de neteja.

Una etapa molt important en MISPE és l'elecció del solvent de neteja, per a assegurar l'extracció selectiva dels analits; tanmateix, també es requereix l'elecció adequada del solvent d'elució, de manera que l'analit

d'interès sigui eluit amb un mínim volum possible i amb màxima recuperació [67].

Una vegada revisats els diferents tipus de sorbents emprats en SPE i les seves característiques, a continuació, en el següent capítol, s'ampliaran els sorbents polimèrics i les seves modificacions que els han fet els sorbents amb més potencial per al seu ús en l'extracció en fase sòlida de compostos amb caràcter polar.

1.2 BIBLIOGRAFIA

1. J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* 75 (2003) 2543.
2. M.C. Bruzzoniti, C. Sarzani, E. Mentasti, *J. Chromatogr. A* 902 (2000) 289.
3. M.-C. Hennion, P. Scribe, in D. Barceló (Editor), *Environmental Analysis: Techniques, Applications and Quality Assurance*, Elsevier Science, Amsterdam, 1993, p. 23.
4. S.D. Richardson, *Anal. Chem.* 75 (2003) 2831.
5. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption, *OJ L* 330 (5.12.1998) 32.
6. J.R. Dean, *Extraction Methods for Environmental Analysis*, John Wiley & Sons, New York, 1998.
7. C.J. Koester, S.T. Simonich, B.K. Esser, *Anal. Chem.* 75 (2003) 2813.
8. T. Hyotylainen, M.-L. Riekkola, *Anal. Bioanal. Chem.* 378 (2004) 1962.
9. T. Kumazawa, O. Suzuki, *J. Chromatogr. B* 747 (2000) 241.
10. R.M. Smith, *J. Chromatogr. A* 1000 (2003) 3.
11. E. Baltussen, C.A. Cramers, P.J.F. Sandra, *Anal. Bioanal. Chem.* 373 (2002) 3.
12. Y. Saito, K. Jinno, *J. Chromatogr. A* 1000 (2003) 53.

13. E. Baltussen, P. Sandra, F. David, C. Cramers, *J. Microcolumn Sep.* 11 (1999) 737.
14. W.M. Mullett, J. Pawliszyn, *J. Sep. Sci.* 26 (2003) 251.
15. J.S. Fritz, *Analytical Solid-Phase Extraction*, Wiley-VCH, New York, 1999.
16. J.A. Jönsson, L. Mathiasson, *Trends Anal. Chem.* 18 (1999) 318.
17. J.A. Jönsson, L. Mathiasson, *Trends Anal. Chem.* 18 (1999) 325.
18. V. Lopez-Avila, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 29 (1999) 195.
19. B. Tienpont, F. David, C. Bicchi, P. Sandra, *J. Microcolumn Sep.* 12 (2000) 577.
20. I. Liska, *J. Chromatogr. A* 885 (2000) 3.
21. V. Pichon, *J. Chromatogr. A* 885 (2000) 195.
22. L.A. Berrueta, B. Gallo, F. Vicente, *Chromatographia* 40 (1995) 474.
23. C.F. Poole, *Trends Anal. Chem.* 22 (2003) 362.
24. J.D. MacFarlane, *J. Autom. Chem.* 19 (1997) 175.
25. C.W. Huck, G.K. Bonn, *J. Chromatogr. A* 885 (2000) 51.
26. E.M. Thurman, M.S. Mills, *Solid Phase Extraction - Principles and Practice*, Jonh Wiley & Sons, New York, 1998.
27. M.-C. Hennion, *J. Chromatogr. A* 856 (1999) 3.
28. E.M. Thurman, K. Snavely, *Trends Anal. Chem.* 19 (2000) 18.
29. J.S. Fritz, J.J. Masso, *J. Chromatogr. A* 909 (2001) 79.
30. M. Berna, A.T. Murphy, B. Wilken, B. Ackermann, *Anal. Chem.* 74 (2002) 1197.
31. D.T. Rossi, N. Zhang, *J. Chromatogr. A* 885 (2000) 97.
32. E. Pocurull, *Tesi Doctoral*, Universitat Rovira i Virgili (1996) Tarragona.
33. N. Masqué, *Tesi Doctoral*, Universitat Rovira i Virgili (2000) Tarragona.
34. E. Pocurull, R.M. Marcé, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 738 (1996) 1.
35. I. Liska, *J. Chromatogr. A* 655 (1993) 163.
36. M.E. León-Gonzalez, L.V. Pérez-Arribas, *J. Chromatogr. A* 902 (2000) 3.

37. I.D. Wilson, U.A.Th. Brinkman, *J. Chromatogr. A* 1000 (2003) 325.
38. E.R. Brouwer, U.A.Th. Brinkman, *J. Chromatogr. A* 678 (1994) 223.
39. A.C. Hogenboom, M.P. Hofman, D.A. Jolly, W.M.A. Niessen, U.A.Th. Brinkman, *J. Chromatogr. A* 885 (2000) 377.
40. C.F. Poole, A.D. Gunatilleka, R. Sethuraman, *J. Chromatogr. A* 885 (2000) 17.
41. N. Masqué, R.M. Marcé, F. Borrull, *Chromatographia* 48 (1998) 231.
42. I. Ferrer, D. Barceló, *Trends Anal. Chem.* 18 (1999) 180.
43. N. Masqué, R.M. Marcé, F. Borrull, *Trends Anal. Chem.* 17 (1998) 384.
44. T.N. Decaestecker, E.M. Coopman, C.H. Van Peteghem, J.F. Van Bocxlaer, *J. Chromatogr. A* 789 (2003) 19.
45. R. Liu, J.L. Zhou, A. Wilding, *J. Chromatogr. A* 1022 (2004) 179.
46. R. Carabias-Martínez, E. Rodríguez-Gonzalo, E. Herrero-Hernández, J. Hernández-Méndez, *Anal. Chim. Acta* 517 (2004) 71.
47. A. Asperger, J. Efer, T. Koal, W. Engewald, *J. Chromatogr. A* 960 (2002) 109.
48. J.M.F. Nogueira, T. Sandra, P. Sandra, *J. Chromatogr. A* 996 (2003) 133.
49. C. Cresenzi, G. D'Ascenzo, A. Di Corcia, M. Nazzari, S. Marchese, R. Samperi, *Anal. Chem.* 71 (1999) 2157.
50. A. Di Corcia, R. Samperi, A. Marcomini, S. Stelluto, *Anal. Chem.* 65 (1993) 907.
51. I. Rodríguez, M.P. Llompart, R. Cela, *J. Chromatogr. A* 885 (2000) 291.
52. S. Souverain, S. Rudaz, J.-L. Veuthey, *J. Chromatogr. B* 801 (2004) 141.
53. E. Hogendoorn, P. Van Zoonen, *J. Chromatogr. A* 892 (2000) 435.
54. V. Pichon, M. Bouzige, M.-C. Hennion, *Anal. Chim. Acta* 376 (1998) 21.
55. M.-C. Hennion, V. Pichon, *J. Chromatogr. A* 1000 (2003) 29.
56. V. Pichon, M. Bouzige, C. Miège, M.-C. Hennion, *Trends Anal. Chem.* 18 (1999) 219.

57. V. Pichon, M.-C. Hennion, *Anal. Chim. Acta* 311 (1995) 429.
58. V. Pichon, M.-C. Hennion, R. Daniel, A. Martel, F. Le Goffic, J. Abian, D. Barceló, *Anal. Chem.* 67 (1995) 2451.
59. N. Lavignac, C.J. Allender, K.R. Brain, *Anal. Chim. Acta* 510 (2004) 139.
60. P.A.G. Cormack, A. Zurutuza, *J. Chromatogr. B* 804 (2004) 173.
61. N. Pérez-Moral, A.G. Mayes, *Anal. Chim. Acta* 504 (2004) 15.
62. X. Xu, L. Zhu, L. Chen, *J. Chromatogr. B* 804 (2004) 61.
63. R.J. Ansell, *J. Chromatogr. B* 804 (2004) 151.
64. E. Turiel, A. Martin-Esteban, *Anal. Bioanal. Chem* 378 (2004) 1876.
65. F. Lanza, B. Sellenger, *Macromol. Rapid Commun.* 25 (2004) 59.
66. B. Sellergren, *Anal. Chem.* 66 (1994) 1578.
67. N. Masqué, R.M. Marcé, F. Borrull, *Trends Anal. Chem.* 20 (2001) 477.
68. B. San Vicente, F.N. Villoslada, M.C. Moreno-Bondi, *Anal. Bioanal. Chem* 380 (2004) 115.
69. F. Chapuis, V. Pichon, F. Lanza, B. Sellenger, M.-C. Hennion, *J. Chromatogr. A* 999 (2003) 23.
70. C. Baggiani, C. Giovannoli, L. Anfossi, C. Tozzi, *J. Chromatogr. A* 938 (2001) 35.
71. E. Caro, N. Masqué, R.M. Marcé, F. Borrull, P.A.G. Cormack, D.C. Sherrington, *J. Chromatogr. A* 963 (2002) 169.
72. E. Caro, N. Masqué, R.M. Marcé, P.A.G. Cormack, D.C. Sherrington, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 955 (2003) 233.

2. SORBENTS POLIMÈRICS



En aquest apartat es descriuen els sorbents, bàsicament polimèrics, que s'han desenvolupat en els últims anys per al seu ús en l'SPE.

El tipus de sorbent, la seva estructura i per tant les interaccions que es donen entre solut-sorbent, estan lligades a l'eficiència del procés d'extracció en SPE.

En la síntesi de nous sorbents, a més de l'elecció dels components que definiran l'estructura química, i per tant, el tipus d'interaccions, també és necessari controlar les propietats morfològiques del polímer, com són la mida de porus, l'àrea superficial específica, la mida de les partícules, etc. que en conjunt establiran les propietats mecàniques i d'estabilitat de la reïna. Aquestes propietats morfològiques es defineixen, en part, d'acord amb el procés de síntesi escollit per a l'obtenció dels sorbents. Si coneixem el procés de síntesi dels diferents tipus de sorbents polimèrics podem entendre quines variables morfològiques afecta i de quina manera ho fa. És per aquesta raó, que dins de cada grup de sorbents polimèrics que es descriuen en aquest apartat, previ a l'estudi de l'aplicació dels sorbents en SPE, es farà una breu revisió del procés de síntesi de cadascun dels sorbents i quines propietats del polímer es poden modificar seleccionant les condicions de síntesi.

En general, el procés de síntesi escollit haurà de reunir les característiques per a produir materials per SPE, matèria en forma de partícules i no necessàriament monodispersa (aquesta és estrictament necessària en l'empaquetament de columnes per HPLC, però no en SPE), i també, una elevada àrea superficial. En SPE la retenció dels analits en el sorbent depèn de l'equilibri entre la solució de la mostra i les partícules sòlides en SPE. Aquest equilibri es veu afavorit cap al sòlid d'SPE quan aquest té una àrea superficial més elevada. La mida dels porus i l'àrea superficial estan lligats amb una relació inversa, així l'àrea superficial es veu incrementada a mesura que la mida de porus disminueix [1]. La mida de partícula també afecta,

encara que en menor grau, la capacitat del sorbent i, per tant, la retenció dels analits, ja que una mida de partícula més petita genera àrees superficials més elevades i, també, permet un millor empaquetament, no creant-se doncs canals preferents.

Els mètodes de síntesi descrits a continuació produeixen reïnes que reuneixen aquestes característiques i, específicament, cada reïna tindrà unes característiques en funció del mètode emprat per a la seva síntesi.

2.1 POLÍMERS CONVENCIONALS

El sorbents polimèrics convencionals estan generalment basats en el copolímer d'estirè-divinilbenzè (St-DVB) (Figura 2.1), s'obtenen mitjançant polimerització en suspensió i presenten àrees superficials no superiors als $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Els sorbents polimèrics basats en St-DVB presenten una superfície hidrofòbica i interaccionen amb els analits pels llocs actius dels anells aromàtics que integren en la seva estructura mitjançant interaccions π - π entre l'analit i el sorbent. Aquests sorbents presenten avantatges respecte els sorbents de base sílice perquè són estables en tot l'interval de pH, i respecte els sorbents de carbó perquè la seva interacció amb els analits és reversible.

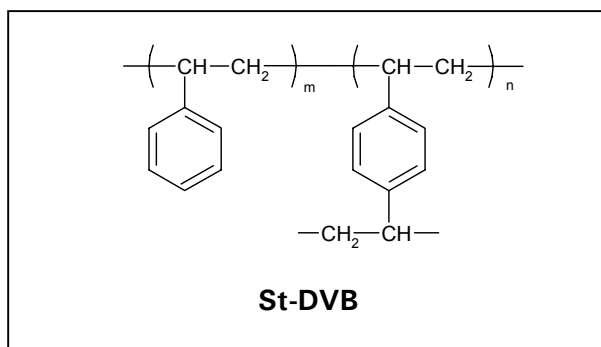


Figura 2.1. Estructura del copolímer d'estirè-divinilbenzè (St-DVB).

2.1.1 POLIMERITZACIÓ EN SUSPENSIÓ

Els sorbents polimèrics convencionals (generalment d'St-DVB) es preparen normalment mitjançant la polimerització en suspensió, a partir d'una barreja de monòmers, que inclou un monòmer entrecreuant (estructura divinílica), un o més solvents, també anomenats porògens, i un iniciador radicalari. D'aquesta manera s'obtenen materials polimèrics rígids que es caracteritzen principalment per tenir una estructura porosa permanent, per la qual cosa també se'ls coneix com materials macroporosos (que contràriament al que pot induir aquest terme, no es refereix a la mida dels porus) o també de segona generació de polímers. La matriu polimèrica és no uniforme o heterogènia [2].

En un primer pas, els monòmers (monovinil-divinil) mesclats amb un iniciador radicalari i els porògens són suspesos en una fase líquida immiscible (generalment aigua), que conté un agent estabilitzant. La mescla és agitada mecànicament a una determinada temperatura durant un cert període de temps. Durant aquest període les gotes líquides de monòmer es converteixen en partícules sòlides de polímer, mantenint encara la forma esfèrica de les gotes de monòmer inicials, de manera que la polimerització té lloc en cada gota de monòmer per a formar la partícula de polímer [3]. A la Figura 2.2 s'esquematitzen les diferents etapes del procés de síntesi

La formació de porus i per tant l'àrea superficial del polímer està relacionada amb la separació de fases durant la polimerització en suspensió. Controlant adequadament cadascun dels paràmetres de la polimerització, es controlen els factors que afecten la separació entre fases i per tant, la morfologia del polímer resultant.

A continuació s'amplien cadascun dels paràmetres que intervenen en la polimerització en suspensió, i consegüentment en la morfologia del polímer resultant, i dins d'ells també es detallen quines són les condicions més

adequades per obtenir polímers de característiques òptimes per al seu ús com a sorbent en SPE.

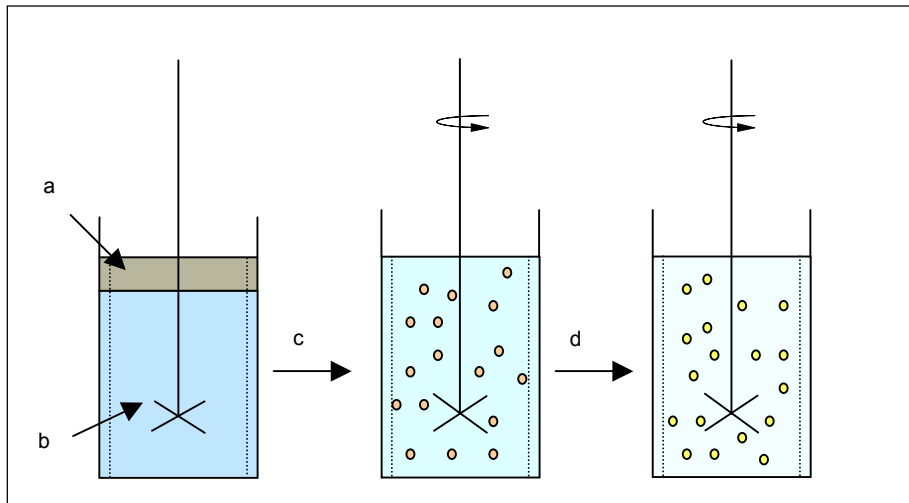


Figura 2.2. Representació esquemàtica de la polimerització en suspensió: (a) mescla orgànica dels monòmers, el porogen i l'iniciador; (b) fase contínua que conté l'agent estabilitzant; (c) formació de les petites gotes de monòmer; (d) polimerització per formar les petites partícules de polímer.

a) Tipus de porogen

La força solvatant (mesura de la força d'atracció entre molècules) del diluent té un efecte decisiu en la formació dels porus del polímer, ja que depenent d'aquesta força solvatant, la separació de fases es produeix en més o menys temps de reacció. Una guia per a l'elecció dels porògens s'obté en funció de la diferència del paràmetre de solubilitat dels porògens (δ_1) i el paràmetre de solubilitat del polímer (δ_2), és a dir ($\delta_1 - \delta_2$). No obstant, de vegades, aquesta teoria no és totalment aplicable degut a que la força solvatant és un paràmetre molt complex en què intervenen moltes variables.

Un solvent es diu que és un "bon solvent" per a un determinat polímer quan la diferència dels paràmetres de solubilitat del parell polímer-

porogen és mínima [3]. Quan un porogen presenta bona compatibilitat amb el polímer entrecreuat, aquest està completament solvatat fins que una elevada proporció del monòmer es converteix en polímer, produint-se la separació de fases en un estadi avançat de la polimerització i generant, d'aquesta manera, reïnes que presenten una elevada àrea superficial i distribució de mida de porus en la zona de microporus/mesoporus [2,3].

Contràriament, un "mal solvent" provoca porus més grans i àrees superficials més petites ja que la interacció entre el polímer i el solvent és escassa, conduint a una separació de fases al principi de la polimerització, generant un gran nombre de buits irregulars [2-5]. La Figura 2.3 mostra les diferències en la disposició de les partícules per a obtenir porus de tamany petit o gran.

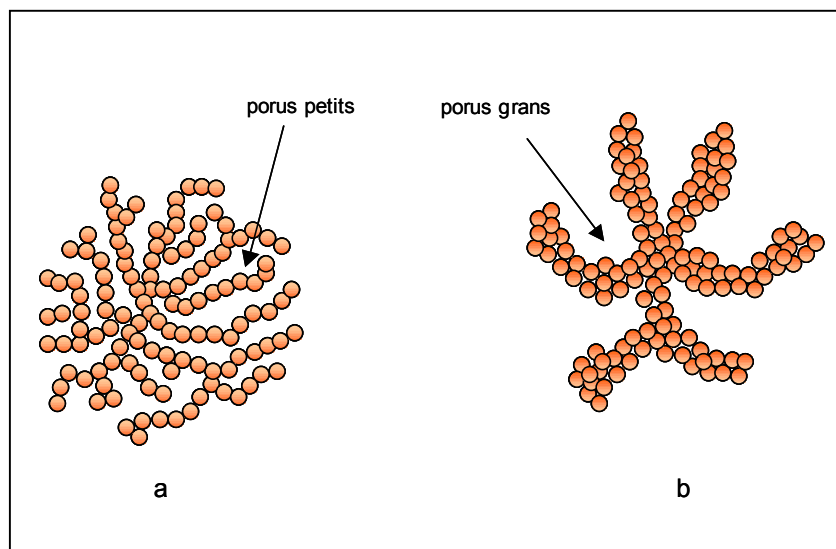


Figura 2.3. Diferència en la disposició de les partícules que produeixen porus petits (a) o porus grans (b).

Com a exemple, a la Taula 2.1 es detallen els paràmetres de solubilitat d'alguns solvents, i a la vegada s'han classificat com a "bon" o "mal" solvent per al polímer de poliestirè (pSt) i copolímers com St-DVB ($\delta_2 = \sim 18.6 \text{ (MPa)}^{1/2}$) [2].

Taula 2.1. Paràmetres de solubilitat (δ) de diferents solvents classificats com a "bon" o "mal" solvent per al pSt o St-DVB.

Bon solvent	$\delta \text{ (MPa)}^{1/2}$	Mal solvent	$\delta \text{ (MPa)}^{1/2}$
Benzè	18.8	Aigua	47.9
Toluè	18.2	Metanol	29.7
Xilè	18.0	Etanol	26.0
1,2-dicloroetà	20.1	Ciclohexanol	23.3
Cloroform	19.0	2-Etilhexanol	19.4
Tetrahidrofurà	18.6	Hexà	14.9
Dioxà	20.5	Heptà	15.1
		Dodecà	16.2
		Dibutilftalat	19.1
		Èter dietílic	15.1
		Àcid acètic	20.7

Una pràctica habitual per a obtenir reïnes amb un elevat contingut de microporus (àrea superficial gran) i alguns macroporus, és addicionar una mescla de dissolvents, essent una proporció més elevada de bon solvent i una petita proporció de mal solvent la relació òptima per aconseguir les propietats esmentades. Per exemple, en el cas del copolímer d'St-DVB, s'utilitza com a porogen el toluè pur (bon solvent)

[5-8], i també mesclat amb petites proporcions de mals solvents com heptà [5,6,9,10], ciclohexanol [5,7], 2-etilhexanol [11] o dibutilftalat [12].

b) Agent entrecreuant

El tipus i percentatge d'agent entrecreuant també és essencial per al control de la morfologia del polímer, especialment de l'àrea superficial. Incrementant el percentatge d'agent entrecreuant en la síntesi del copolímer es creen nuclis de polimerització més rígids, degut a que hi ha una densitat d'entrecreuant intramolecular més gran [13], augmentant el nombre de microporus i per tant l'àrea superficial específica. Diferents treballs [5,14] han demostrat aquest augment d'àrea superficial quan s'augmenta el percentatge d'agent entrecreuant respecte al contingut total de monòmers.

L'estructura de l'agent entrecreuant és divinílica, i per tant el polímer format s'entrecreua a través del segon enllaç vinílic, generant una xarxa entremada infinita. L'agent entrecreuant més emprat és el divinilbenzè (DVB). Altres agents entrecreuants són: etilendimetacrilat (EDMA) o també anomenant etilenglicoldimetacrilat (EGDMA), trimetilopropan-trimetacrilat (TRIM) o N,N'-metilenbisacrilamida (MBA) [2]. Les estructures d'aquests monòmers i d'altres compostos esmentats en aquest apartat es mostren a l'Annex I.

c) Temperatura

En general, en incrementar la temperatura de reacció s'incrementa el nombre de radicals lliures, i es generen més nuclis de polimerització. Aquests nuclis de polimerització s'han de distribuir en un mateix espai, i han d'adoptar una mida més petita. Si els nuclis són més petits l'espai entre ells també (porus petits), i per tant, les àrees superficials són superiors [15]. Ajustant-se a les condicions esmentades, la temperatura per a la polimerització en suspensió ha de ser el més alta possible, essent l'interval més habitual entre 60 i 90°C, degut a que

temperatures superiors a 90°C provocarien l'evaporació de la fase contínua (normalment aigua) de la mescla de reacció [3].

d) Iniciador

La polimerització en suspensió és una polimerització de tipus radicalari, i els iniciadors més habituals són els compostos azo (ex. 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN)) o peroxi (ex. peròxid de benzoil (BPO)). L'eficàcia de l'iniciador és una variable que depèn de les condicions del procés (medi de reacció, temperatura, conversió dels monòmers, etc.) [16], però, en general, les polimeritzacions iniciades amb BPO produeixen polímers amb porus més grans que amb AIBN [15]. L'explicació es troba en la velocitat de descomposició d'aquests iniciadors: BPO és quatre vegades més lent que l'AIBN. De la mateixa manera que en l'efecte de la temperatura, descomposicions radicalàries ràpides produiran polímers d'àrea superficial específica superior [17]. També s'ha de tenir en compte que l'AIBN és més polar i per tant, la concentració de AIBN en la interfase aquosa:orgànica pot ser més elevada [17]. Tot i les consideracions anteriors, tant l'AIBN [6,8,9,11,18] com el BPO [10,19,20] s'han utilitzat indistintament en polimerització en suspensió.

La quantitat d'iniciador acostuma a ser igual o inferior a un 0.1% en pes dels monòmers i habitualment es dissol en la fase orgànica abans d'iniciar la polimerització en suspensió [21].

e) Fase contínua

La fase contínua a part de suspendre els monòmers, té la funció de transportar i de dissipar la calor, i no pren part, doncs, de la polimerització [22]. Aquesta es caracteritza per ser immisible amb els monòmers; d'aquesta manera, quan es tracta de monòmers insolubles en aigua (el cas més habitual), la fase contínua acostuma a ser una fase aquosa que conté una certa proporció d'additius o agents estabilitzants.

La proporció entre fase contínua (FC) i fase orgànica (FO) també determina la mida de partícula final del polímer [23]. Les proporcions habituals van des de 20/1 a 1/1 de FC/FO. En augmentar la proporció de fase contínua o aquosa sobre la fase orgànica, és més difícil assolir la suspensió de les partícules, però la mida de les partícules que s'aconsegueix és més petita.

f) Agent estabilitzant

La funció de l'agent estabilitzant, que s'addiciona dissolt en la fase contínua, és reduir la tensió superficial entre les gotes de monòmer i la fase contínua, i així proporcionar una bona dispersió de les gotes de monòmer i evitar la coalescència de les mateixes i, en última instància, l'aglomeració de les partícules.

En general, les propietats del sistema estabilitzant són: un balanç adequat hidrofòbic-hidrofílic, i solubilitat en la fase contínua per a un sistema d'agitació concret [21]. Els diferents tipus d'agents estabilitzants es classifiquen bàsicament en tres categories: òxids inorgànics insolubles i sals (ex. talc, bentonita, carbonat de magnesi,...), surfactants iònics (ex. sal de dodecilbenzè, sals d'amoni quaternari de cadena llarga,...) i surfactants no-iònics (ex. gelatina, polivinilpirrolidona, polivinilalcohol,..) [13]. Una pràctica habitual és preparar la fase contínua amb mescles de diferents proporcions d'agents estabilitzants de les diferents categories, i d'aquesta manera aconseguir una fase contínua de propietats òptimes per a la polimerització [8,11,20,24-26].

La proporció d'agent estabilitzant està condicionat pel sistema a què s'aplica. Habitualment la concentració emprada és d'entre 0.5 – 1.5 % en pes de la fase contínua [13].

g) Agitació

L'agitació també és un paràmetre crític degut a que determina l'equilibri entre coalescència/dispersió de les gotes i suspensió de la partícula i transferència de la calor [21]. D'aquesta manera per a cada sistema de polimerització en suspensió s'ha d'adquirir un compromís per a un sistema d'agitació òptim, que asseguri l'agitació entre les dues fases, però a la vegada una distribució final de partícula adequada. Una alternativa per a minimitzar l'agitació i obtenir un producte de morfologia adequada és mitjançant el disseny de les pales d'agitació i del reactor [13], ja que s'ha de considerar que el sistema d'agitació i la seva velocitat depèn de la mida i forma del reactor emprat per a la polimerització en suspensió [13,27]. Com que l'agitació és funció de molts paràmetres, com a pauta general es diu que una agitació òptima per a un sistema determinat és la mínima requerida perquè durant els primers minuts de reacció tota la fase orgànica s'hagi suspès en la fase contínua en forma de petites gotes i no s'observin dues fases immisibles.

2.1.2 APLICACIÓ DELS POLÍMERS CONVENCIONALS EN SPE

Com ja s'ha comentat en la introducció, entre els sorbents clàssics (base sílice, carbó o polimèrics), els polimèrics són els que han presentat més avantatges en el seu ús en SPE. El primer sorbent i el més extensament emprat ha estat el polímer basat en St-DVB. Els sorbents convencionals basats en St-DVB han estat comercialitzats per diferents proveïdors. Tots ells estan basats en l'estructura d'St-DVB, però difereixen en l'àrea superficial, en les característiques físicoquímiques i, per tant, en les propietats de retenció [28]. A la Taula 2.2 es detallen alguns dels sorbents comercials convencionals basats en St-DVB.

Taula 2.2. Propietats d'alguns sorbents comercials polimèrics convencionals.

Sorbent	Material	Proveïdor	Àrea superf. (m ² g ⁻¹)
PRP-1	St-DVB	Hamilton	n.d.
PRP-3	St-DVB	Hamilton	n.d.
Amberlite® XAD-1	St-DVB	Rohm & Haas	100
Amberlite® XAD-2	St-DVB	Rohm & Haas	300
PLRP-S-10	St-DVB	Polymer Lab.	500
PLRP-S-30	St-DVB	Polymer Lab.	375
Strata™ SDB-L	St-DVB	Phenomenex	500

n.d. no disponible

Diferents estudis i revisions bibliogràfiques [29-32] han posat de manifest la major eficiència en SPE dels sorbents polimèrics davant dels clàssics sorbents basats en sílice [33-37] o carbó [38,39] per a l'extracció de compostos orgànics polars. Per exemple, Pichon *et al.* [35] van avaluar de manera comparativa el volum de ruptura d'un grup de compostos que contenia plaguicides, herbicides i triazines en una precolumna de sílice enllaçada amb C₁₈ i una de PLRP-S en l'extracció acoblada en línia a HPLC-DAD. De la comparació entre ambdós sorbents se'n van derivar diferències tan destacades com volums de ruptura d'entre 300 i 400 ml per la simazina i metabenzotiazuron o més alt de 500 ml per l'atrazina quan s'utilitzava com a sorbent el PLRP-S; mentre que quan s'utilitzava el sorbent de base sílice els volums de ruptura no eren superiors als 60 ml per a aquests tres compostos més polars del grup.

S'ha de comentar que en determinats estudis el sorbent PLRP-S rep només el nom de PLRP-S, sense especificar si és PLRP-S-10 o PLRP-S-30 (tal i com es detalla en la Taula 2.2). Així, en el text, i en funció de l'estudi a què es refereixi, es tractarà el sorbent com PLRP-S o bé s'especificarà entre PLRP-

S-10 i PLRP-S-30, procurant, sempre, mantenir la nomenclatura de l'estudi original.

Barceló *et al.* van realitzar dos estudis [33,39] comparatius entre diferents sorbents, on hi havia inclòs el PRLP-S. En un primer estudi [33] es van confirmar els millors resultats obtinguts per a l'esmentat sorbent polimèric davant dels sorbents de base sílice modificats amb els grups C₁₈, C₁₈/OH i ciclohexil en l'extracció d'un grup de compostos fenòlics mitjançant SPE acoblada en línia a HPLC-UV. En canvi en el segon estudi [39], quan es va comparar l'eficiència de l'extracció de PRLP-S davant d'un sorbent de carbó porós grafititzat (PGC) pel mateix grup de compostos fenòlics i sota les mateixes condicions, després d'extreure 50 ml de mostra pel catecol i fenol (els compostos més polars del conjunt) les recuperacions van ser més elevades (R = ~55%) pel sorbent de carbó que pel sorbent polimèric (R = ~30%). No obstant, tot i les recuperacions més altes pels dos compostos més polars, quasi bé tota la resta de compostos fenòlics estudiats no es va poder determinar amb el sorbent de carbó, ja que aquests compostos hi quedaven irreversiblement adsorbits. Per tant, en aquest cas també queda palès que el sorbent polimèric és més adequat que el de carbó.

Quan la reïna Amberlite® XAD-2 s'ha comparat amb els sorbents de sílice enllaçada amb C₁₈ i carbó per a la determinació de N-metilcarbamat, també s'han obtingut resultats superiors pel sorbent polimèric Amberlite® XAD-2 [38].

Hi ha altres exemples on els sorbents polimèrics convencionals donen recuperacions baixes pels compostos de caràcter més polar. En aquest sentit, les recuperacions després de preconcentrar en una precolumna de PLRP-S acoblada en línia a HPLC-DAD 100 ml de mostra aquosa que conté una mescla de plaguicides, les recuperacions per l'oxamil i el metomil (els plaguicides de caràcter més polar del conjunt) han estat del 20% i 8%, respectivament; tanmateix, per a la resta de plaguicides (de caràcter moderadament polar) les recuperacions han estat d'entre el 80% i el 97%

[40]. Un altre compost de caràcter polar que també ha presentat baixes recuperacions en l'extracció emprant un sorbent polimèric convencional ha estat el fenol. Per exemple, Pocurull *et al.* [41] van extreure una sèrie de compostos fenòlics emprant PLRP-S empaquetat en una precolumna acoblada en línia a la cromatografia de fluids supercrítics, i van obtenir, pel fenol, una recuperació de 69% després d'extreure només 30 ml de mostra.

2.2 POLÍMERS ALTAMENT ENTRECUEUATS

Encara que els sorbents polimèrics convencionals milloren, en general, els clàssics basats en sílice i carbó, aquests sorbents encara presenten limitacions reflexades en les baixes recuperacions dels analits més polars. Per a solventar-ho, en els últims anys s'han desenvolupat nous sorbents que milloren les limitacions dels sorbents polimèrics convencionals.

Una manera d'afavorir les retencions amb els analits és incrementant el nombre d'interaccions π - π entre l'analit i el sorbent, que són el tipus d'interaccions que es donen amb el sorbent polimèric convencional donat el seu caràcter hidrofòbic. El nombre d'interaccions π - π que es formen està estretament lligat a l'àrea superficial del sorbent. Una manera d'afavorir la retenció dels analits és, doncs, tal com ja s'ha comentat anteriorment, incrementant l'àrea superficial de la reïna.

El grup de reïnes que es descriuen a continuació es caracteritzen per presentar àrees superficials superiors a les reïnes convencionals descrites en l'apartat anterior. Aquest conjunt de reïnes es coneixen, en general, com polímers altament entrecueuats, de l'anglès *highly crosslinked polymers*. Específicament, quan aquestes reïnes s'obtenen mitjançant un procés de síntesi de post-entrecueuament es coneixen pel nom en anglès d'*hypercrosslinked*, degut que la seva estructura està altament entrecueuada i per tant presenta valors d'àrea superficial específica molt elevats (de fins a

2000 m² g⁻¹). A la Figura 2.4 s'esquematitzen els diferents tipus de reïnes emprades en SPE en funció del tipus de síntesi i valors d'àrea superficial.

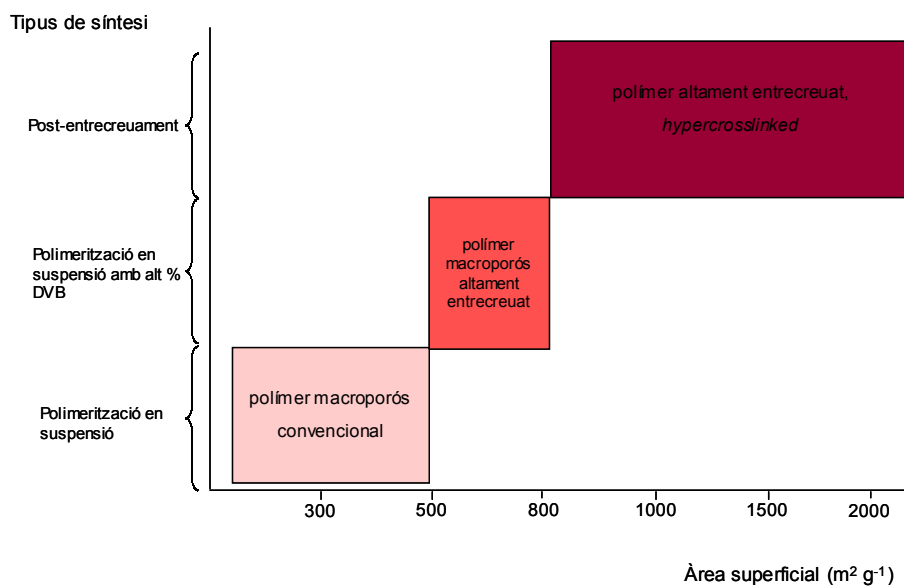


Figura 2.4. Classificació dels sorbents polimèrics emprats en SPE en funció del tipus de síntesi i l'interval d'àrea superficial.

2.2.1 SÍNTESI DELS POLÍMERS ALTAMENT ENTRECUEUATS

En polimerització en suspensió, tot i controlar adequadament cadascun dels paràmetres que afecten tant la introducció del monòmer entrecreuant com l'obtenció d'àrees superficials grans, no hi ha garantia que els dos grups vinílics reactius de l'agent entrecreuant reaccionin; i és ben conegut que, particularment a alts nivells d'agent entrecreuant, un nombre significatiu de grups potencialment reactius queden sense reaccionar. Estudis quantitius de les reïnes convencionals per ressonància magnètica nuclear (RMN) han confirmat que una introducció del ~100% DVB produeix un ~55% d'entrecreuament, que un ~80% de DVB produeix entre un ~40-45%

d'entrecreuament, i que un ~50% de DVB produeix un percentatge d'entrecreuament del ~30-35% [42].

Les baixes reactivitats de l'agent entrecreuant són degudes a dificultats de tipus estèric amb què es troba l'agent entrecreuant després d'un cert grau d'entrecreuament, degut a que l'estructura entramada restringeix la reacció dels grups reactius romanents. Amb aquesta baixa reactivitat s'aconsegueixen estructures entramades però amb deficiència d'estructura porosa i per tant àrees superficials no superiors als $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Així doncs, la síntesi de materials altament entrecreuats amb àrea superficial de fins a $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ es realitza mitjançant polimerització en suspensió, tal i com s'ha descrit en l'apartat 2.1.1, tenint en compte que, amb la finalitat d'incrementar l'àrea superficial, s'han d'emprar proporcions elevades d'agent entrecreuant i ajustar els diferents paràmetres de la polimerització. Per aquest motiu en aquest apartat no es descriurà la síntesi per polimerització en suspensió ja que coincideix amb l'explicada en l'apartat 2.1.1.

Una alternativa per a obtenir polímers amb àrees superficials més elevades la van proposar Davankov i Tsyurupa a principis dels anys 70, introduint el que ara és àmpliament conegut com a estructures altament entrecreuades (*hypercrosslinked networks*) o també anomenades tercera generació en estructures polimèriques. Aquestes estructures s'obtenen per entrecreuament de les cadenes de poliestirè en estat inflat emprant reactius bifuncionals. Aquests reactius reaccionen amb els anells fenílics de l'estructura poliestirènica mitjançant reaccions del tipus de Friedel-Crafts, procés durant el qual es creen ponts (generalment metilènics $-\text{CH}_2-$) entre els diferents anells fenílics [43]. Emprant el reactiu bifuncional, que és més accessible i no presenta els problemes estèrics de reacció que presentava el DVB, juntament amb l'ajuda del catalitzador de Friedel-Crafts que afavoreix en la cinètica de la reacció, es poden arribar a entrecreuar la totalitat dels grups fenílics i obtenir àrees superficials elevades. La Figura 2.5 mostra les diferents etapes de la reacció d'entrecreuament.

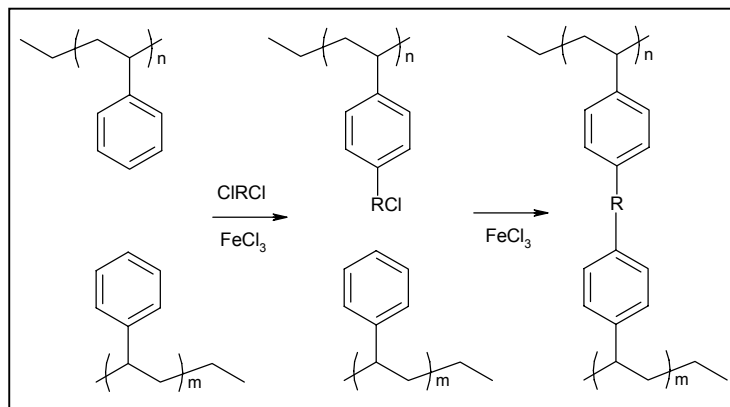


Figura 2.5. Esquema d'un procés d'entrecreuament per a un reactiu funcional model (ClRCl, on R pot representar diferents cadenes alquílques o acílques), en presència de FeCl_3 com a catalitzador de Friedel-Crafts.

L'estructura resultant d'aquest entrecreuament és un entramat tridimensional expandit, rígid i dens. D'aquesta manera, els copolímers resultants es caracteritzen per tenir un elevat grau d'entrecreuament, una baixa densitat d'empaquetament, una estructura porosa característica, també anomenada biporosa per l'existència a la vegada de microporus (genera àrea superficial elevada) d'entre 2.0 a 4.0 nm de diàmetre i macroporus (facilita el transport de flux al seu través), i una elevada àrea superficial de fins a $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [44,45,46].

En general, les propietats morfològiques dels materials *hypercrosslinked* són les esmentades més amunt, encara que aquestes poden variar lleugerament depenent del precursor, del reactiu bifuncional o, també, del catalitzador de Friedel-Crafts. La influència d'aquests paràmetres s'amplia a continuació:

a) Precursor

El precursor o polímer subjecte a l'entrecreuament pot ser un poliestirè lineal [47-49] que es trobi en solució o en estat inflat amb un bon dissolvent. En el transcurs de la reacció d'entrecreuament la solució

inicial es transforma en un gel i finalment en un bloc sòlid. En acabar la reacció aquest sòlid es tritura i per tant les partícules de polímer que s'obtenen són de forma irregular.

Amb la finalitat d'obtenir un polímer en forma de partícules esfèriques, es pot partir d'un copolímer d'St amb un petit contingut (0.3-2%) de DVB (copolímer del tipus *gel-type*, nom que adopta per la seva consistència de gel degut a que la proporció d'agent entrecruant és baixa) igualment dissolt o inflat amb un bon dissolvent [42,47,48,50-53]. El baix contingut de DVB fa que es comporti com si estes en solució, a la vegada que en millora les propietats morfològiques finals, de la mateixa manera que la forma de la partícula.

Una altra alternativa és utilitzar com a material de partida una reïna d'St-DVB macroporosa [51,54-58] (conté un percentatge de DVB superior al que s'emprava a les reïnes *gel-type*). Amb aquesta fórmula s'obtenen punts d'entrecruament addicionals als que ja existien degut a l'agent entrecruant (DVB) del precursor en si, i també, es dona l'entrecruament a través dels grups etílics (que conté l'etilestirè que contamina el DVB de partida) o bé a través dels dobles enllaços lliures del DVB [42,59]. A més, partint de la reïna macroporosa, el polímer *hypercrosslinked* resultant contindrà a part de microporus (característic del *hypercrosslinked*) un elevat contingut de macroporus (produïts pel solvent en la reïna macroporosa original) [55,60,61]. No obstant, el grau d'entrecruament assolit partint d'una reïna que ja està parcialment entrecruada és menor degut als efectes estèrics [59].

Una segona opció és partir del policlorometilestirè, ja sigui lleugerament entrecruat (*gel-type*) [58,60,62] o amb nivells més elevats d'entrecruament (macroporós) [48,58,61,62]. Un avantatge d'aquest precursor és que ja conté unitats clorades que, posteriorment, ja podran reaccionar directament per a formar el ponts metilènics o punts d'entrecruament en presència d'un catalitzador de Friedel-Crafts, i

d'aquesta manera permetre un control més eficient del grau d'entrecreuament [58].

b) Reactiu bifuncional

El reactiu bifuncional més emprat ha estat l'èter clorometílic (CME) [42,47,48,50,53,57], però les propietats cancerígenes d'aquest ha fet que es vagi substituint per altres reactius com el tetraclorur de carboni (CCl_4) [55,59], p-dicloroxilè (XDC) [48], l'1,4-diclorometil-2,5-dimetilbenzè (DCMDMB) [49] o l'1,2-dicloroetà (DCE) [56] (aquest últim també pot desenvolupar el paper de dissolvent en la reacció).

Els diferents reactius bifuncionals emprats poden modificar la llargada del pont entrecruant, i per tant les propietats estructurals (rigidesa i per tant morfologia) i/o químiques (existència d'algun grup funcional que prové del reactiu bifuncional), del polímer *hypercrosslinked* resultant. Per tant, en l'elecció del reactiu bifuncional s'han de tenir en compte aquestes consideracions. Un altre paràmetre a tenir present és la cinètica de reacció del grup bifuncional. Per exemple, el CCl_4 té una cinètica més lenta que el CME, i per tant la reacció d'entrecreuament amb el primer serà més lenta [59].

També cal recordar que quan el polímer precursor ja conté el grup clor (com és el cas del precursors derivats de clorometilestirè) o qualsevol altre grup que pot entrecruar, no és necessària l'addició d'un reactiu bifuncional a la mescla de reacció.

La quantitat teòrica de reactiu bifuncional necessària per a obtenir un 100% d'entrecreuament (si es defineix el grau d'entrecreuament com la proporció de ponts entrecruats entre la quantitat total d'unitats estructurals de l'entremat) és de 0.5 mols per cada mol d'estirè o d'estructura susceptible d'entrecruar [52]. El grup de Davankov [52] va estudiar l'efecte del percentatge del reactiu bifuncional en el grau d'entrecreuament i l'àrea superficial resultant, i va confirmar que per a

unes mateixes condicions, en augmentar el percentatge de reactiu bifuncional s'incrementa l'àrea superficial del polímer.

c) Dissolvent

La característica adient del dissolvent és que permeti la dissolució o un inflament òptim del precursor, a la vegada que ajudi en la transferència dels reactius en la reacció. El dissolvent més emprat és el 1,2-dicloroetà (DCE) (que termodinàmicament és un bon solvent per l'St), encara que també s'han realitzat síntesis on el dissolvent és nitrobenzè [43,63] o ciclohexà [43].

d) Catalitzador de Friedel-Crafts.

Entre els diferents catalitzadors de Friedel-Crafts s'ha comprovat que els més eficients són els àcids de Lewis amb un elevat estat d'oxidació [64]. Hi han diversos estudis on empen el triclorur d'alumini (AlCl_3) [51,54,55,59], triclorur de ferro (FeCl_3) [56,59,61], tetraclorur d'estany (SnCl_4) [42,47,50,52], clorur de zinc (ZnCl_2) [57] o tetraclorur de titani (TiCl_4) [49].

Com a regla general, com més alt sigui el contingut de catalitzador i de reactiu bifuncional, més gran serà la conversió de la reacció química i per tant s'obtindrà un major grau d'entrecreuament [43].

2.2.2 APLICACIÓ DELS POLÍMERS ALTAMENT ENTRECREUATS EN EXPERIMENTS EN *BATCH*

En aquest apartat es descriuen alguns estudis on els sorbents altament entrecreuats són sintetitzats pels propis grups de recerca i posteriorment s'avaluen les propietats de retenció d'aquests sorbents sintetitzats mitjançant experiments en *batch*. En aquests estudis l'etapa principal és l'optimització de la síntesi del polímer. Una etapa posterior, amb la finalitat de verificar les condicions òptimes de síntesi, és l'avaluació de les propietats

de retenció del polímer sintetitzat, que moltes vegades es realitza mitjançant un conjunt d'experiments anomenats en *batch*. Per tant, la finalitat de l'avaluació de les propietats de retenció del sorbent és més per a la caracterització del sorbent que no pas per a l'aplicació d'aquest.

El mecanisme dels experiments en *batch* es basa en mantenir en contacte una solució d'analit de concentració coneguda amb una quantitat apropiada del polímer sintetitzat en constant agitació durant un determinat temps. Passat aquest temps es retira el polímer i es mesura la concentració de l'analit a la solució. Per diferència amb la concentració inicial es coneix quina quantitat d'analit ha quedat retinguda al sorbent.

Encara que els experiments en *batch* siguin només orientatius per a possibles sorbents per SPE, es poden considerar uns experiments preliminars ja que si bé en aquests experiments es poden determinar les capacitats de retenció del sorbent, en SPE també s'han de tenir en compte altres factors com compatibilitat de sorbents (en el cas de l'acoblament en línia), propietats morfològiques (especialment la mida de porus que pot limitar el flux de treball), volum de ruptura, etc.

Hi ha una sèrie d'estudis [48,61,65] on s'han sintetitzat reïnes altament entrecreuades i posteriorment s'han comparat les seves propietats a les de reïnes macroporoses mitjançant experiments en *batch* per a la retenció de compostos fenòlics [48,65] o derivats del naftalè [61]. Per exemple, Oh *et al.* [65] van sintetitzar, a partir d'un precursor macroporós de policlorometilèstirè, una reïna altament entrecreuada que presentava una àrea superficial de $1820 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Posteriorment van avaluar la seva capacitat de sorció per al fenol, 4-clorofenol i 2,4-diclorofenol i la van comparar a la de reïnes comercials macroporoses com Amberlite® XAD-2 ($300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) i macroporoses altament entrecreuades com Amberlite® XAD-4 ($\geq 750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Per als tres compostos estudiats, la retenció augmentava amb l'àrea superficial.

2.2.3 APLICACIÓ DELS POLÍMERS ALTAMENT ENTRECREUATS EN SPE

Arran del desenvolupament de la síntesi per obtenir reïnes altament entrecreuades, un gran nombre d'aquestes reïnes han estat comercialitzades per al seu ús com a sorbent en SPE, entre les quals podem destacar: Amberchrom™ GC-161m, Styrosorb MN-150, Envi-Chrom P, Lichrolut® EN, etc. La informació disponible d'alguns sorbents polimèrics altament entrecreuats es detalla a la Taula 2.3. Tot i que no es disposa de la informació específica de cadascuna de les reïnes altament entrecreuades, per les característiques morfològiques se'n desprèn que, amb excepció de la reïna Amberlite® XAD-4, la qual segons informació facilitada pel proveïdor, és macroporosa, la resta de reïnes són del tipus *hypercrosslinked* i en el cas que presentin àrea superficial elevada ($\sim > 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), el precursor és del tipus *gel-type*.

L'aparició dels sorbents polimèrics altament entrecreuats ha anat lligada a la dels estudis que n'han comparat la seva millor eficiència amb els sorbents de base sílice [39,66-70], els de carbó [39,66,71-75] o els polimèrics convencionals [39,66,76,77]. Si fins ara l'eficiència en l'extracció era més elevada pels sorbents polimèrics, no és estrany que els sorbents polimèrics altament entrecreuats en millorin l'eficiència, ja que posseeixen àrees superficials més elevades, i per tant més punts π - π d'interacció amb els analits i millors retencions.

Les millors recuperacions obtingudes amb els sorbents altament entrecreuats respecte als de menor grau d'entrecreuament, i per tant inferior àrea superficial, han estat demostrades per diferents autors. En aquest sentit, s'han descrit millors resultats emprant el sorbent altament entrecreuat HySphere-SH que el polimèric convencional PRLP-S, en la determinació fenols substituïts [76] i d'anilines [77] mitjançant SPE acoblat en línia a HPLC-DAD. Un altre sorbent polimèric altament entrecreuat, comercialitzat com a Lichrolut® EN, també va ser escollit com a sorbent per a la

determinació d'un grup de plaguicides que contenen nitrogen davant d'altres sorbents de sílice enllaçada amb C₂, C₁₈ o CN o de carbó negre grafititzat, per les millors recuperacions que s'obtenien amb Lichrolut[®] EN pels compostos més polars del conjunt com l'oxamil i el metomil [70].

Taula 2.3. Propietats d'alguns sorbents comercials polimèrics altament entrecruats.

Sorbent	Material	Proveïdor	Àrea superf. (m ² g ⁻¹)
Amberlite [®] XAD-4	St-DVB	Rohm & Haas	≥750
Envi-Chrom P	St-DVB hc	Supelco	800-950
Bakerbond SDB-1	St-DVB hc.	J.T. Baker	1060
LiChrolut [®] EN	St-DVB hc.	Merck	1200
Styrosorb 2m	St-DVB hc.	Purolite Int.	910
Styrosorb MT-43	St-DVB hc.	Purolite Int.	1050
Styrosorb MN-150	St-DVB hc.	Purolite Int.	1070
Chromabond [®] HR-P	St-DVB hc	Macherey-Nagel	1200
HySphere-SH	St-DVB hc.	Spark Holland	> 1000
Amberchrom [™] GC-161m	St-DVB hc.	TosoHaas	900

h.c. *hypercrosslinked*

Tot i que tots aquests sorbents són altament entrecruats, aquests difereixen en el seu grau d'entrecruament, i consegüentment en la seva àrea superficial i morfologia, i amb aquesta les seves propietats de retenció. En diversos estudis s'han comparat les propietats de retenció de diferents sorbents altament entrecruats. Encara que cal esperar que els resultats siguin similars, cadascun d'ells pot presentar diferències per a cada aplicació específica. Un exemple l'han presentat Fiehn *et al.* [69] quan han comparat

quatre sorbents: sílice enllaçada amb C₁₈ i C₈, Lichrolut[®] EN i Envi-Chrom P per a l'extracció de 21 compostos aromàtics hidrofílics, que inclouen àcids carboxílics, sulfonats, aldehids, cetones, tiols i fenols. Els dos sorbents polimèrics han presentat una millor efectivitat que els de sílice enllaçada en l'extracció d'aquests compostos (excepte en l'extracció de compostos hidrofòbics neutres), no tan sols per les altes recuperacions, sinó també perquè els sorbents polimèrics tenen un compartament menys dependents del pH al qual s'extreu la mostra. Els dos sorbents polimèrics han donat resultats similars, i n'ha destacat un sobre l'altre depenent de la família de compostos. Tot i així, en l'extracció de compostos fenòlics a pH àcid Lichrolut[®] EN era superior; no obstant, en l'extracció a pH neutre d'amines o els compostos polars apròtics del grup era superior Envi-Chrom P. Així, encara que Lichrolut[®] EN (1200 m² g⁻¹) posseeix una àrea superficial lleugerament superior a la d'Envi-Chrom P (800-950 m² g⁻¹), i per tant, el primer hauria de mostrar més interaccions amb els analits, l'estructura química dels analits i les condicions en què es troben també s'ha de considerar en la retenció. Finalment, els autors han adoptat la solució de fer una extracció seqüencial: C₁₈ a pH 7, Envi-Chrom P a pH 7, Lichrolut[®] EN a pH 4.5 i pH 2.5 per tal d'extreure eficientment tots els compostos.

2.3. POLÍMERS DERIVATS DE MONÒMERS HIDROFÍLICS

Tot i les elevades àrees superficials dels polímers *hypercrosslinked*, el tipus d'interaccions d'aquestes reïnes són hidrofòbiques, i això repercuteix en valors de recuperació baixos pels analits més polars. Una solució és introduir polaritat en les reïnes per a propiciar les interaccions polars entre el sorbent i l'analit, i d'aquesta manera incrementar les recuperacions per aquest tipus d'analits.

Una solució passa per l'obtenció d'un copolímer que combini el caràcter polar, que li proporciona un dels monòmers, amb l'elevada àrea superficial, que li confereix l'altre monòmer.

2.3.1 POLIMERITZACIÓ EN SUSPENSIÓ DE MONÒMERS HIDROFÍLICS

De la mateixa manera que els polímers hidrofòbics basats en St-DVB, la majoria de sorbents hidrofílics preparats per al seu ús en SPE es preparen a partir de la polimerització en suspensió (apartat 2.1.1). El mode d'actuar i els paràmetres a tenir en compte són els mateixos que per a la síntesi de les reïnes d'St-DVB i, per tant, només s'especificaran aquelles variables de la polimerització que es veuen realment afectades com a conseqüència de què almenys un dels monòmers de la mescla té caràcter polar. Aquestes variables es detallen a continuació:

a) Tipus de porogen

El tipus de porogen i el seu comportament com a "bon" o "mal" solvent davant d'un sistema de monòmers i el seu corresponent polímer són exclusius del sistema porogen-polímer, d'acord, com ja s'ha explicat, als respectius paràmetres de solubilitat. Com que no sempre és fàcil trobar els paràmetres de solubilitat de certs polímers, moltes vegades s'ha de recórrer a l'experimentació.

En general, la polimerització en suspensió per a monòmers hidrofílics en un sistema orgànic-aquós es pot dur a terme mitjançant l'ús de solvents orgànics amfifílics, com ciclohexanol o dodecanol, els quals dissolen els monòmers i prevenen, en certa manera, la dissolució d'aquests en la fase aquosa [78]. Aquesta pràctica s'utilitza en la homopolimerització dels monòmers hidrofílics com 2-hidroxietil metacrilat (HEMA), 2,2-dimetilaminoetil metacrilat (DMAEMA) [78] i la copolimerització de la N-vinilpirrolidona-etilendimetacrilat (NVP-EDMA) [79] o el glicidimetacrilat-etilendimetacrilat (GMA-EDMA) [25,80-83], etc.

Hamid *et al.* [24] adopten una tendència similar pel que fa a l'ús de ciclohexanol/dodecanol en un estudi on avaluen l'efecte del comportament de diferents sèries de solvents en la copolimerització del

N-vinilcarbazole-divinilbenzè (NVC-DVB). Les reïnes amb distribució de porus més grans (àrees superficials més petites) s'obtenen quan els solvents de la copolimerització canvien des d'aromàtic (ex. bromobenzè) cap a cíclic alifàtic (ex. ciclohexà) i cap a cadena alifàtica (ex. dodecà).

Moltes vegades, encara que un dels monòmers del copolímer tingui caràcter hidrofílic, la presència d'alts nivells d'un agent entrecreuant hidrofòbic (com és el DVB) fa que el paràmetre de solubilitat del polímer resultant sigui molt similar al del copolímer d'St-DVB ($\delta = \sim 18.6 \text{ MPa}^{1/2}$), essent llavors el comportament dels porògens similar al de l'St-DVB. Un exemple es troba en la copolimerització de 2-vinilpiridina-divinilbenzè (2VP-DVB) amb elevats continguts de DVB, on s'utilitza com a porògens la mescla de solvents toluè:heptà. Per a diferents proporcions de DVB s'obté l'àrea superficial més elevada quan el toluè és el solvent predominant de la mescla [84,85] (igual que en St-DVB). En la mateixa copolimerització (2VP-DVB) i per la mescla de porògens heptà:dietilftalat, com que els dos solvents es comporten com a mal solvents, les àrees superficials són més elevades quan la proporció de solvents és del 50% [86] que quan s'utilitzen els solvents purs [84].

b) Agent entrecreuant

Tot i que l'efecte de l'agent entrecreuant és el mateix que en el cas de l'St-DVB, tot seguit s'inclouen alguns exemples on es fa evident aquesta tendència amb parells de monòmers diferents de l'St-DVB.

Trochimczuk *et al.* han comprovat l'increment d'àrea superficial amb l'increment del percentatge d'agent entrecreuant en la síntesi del copolímers basats en acrilonitril-divinilbenzè (AN-DVB) i metacrilonitril-divinilbenzè (MAN-DVB) [87]. Els mateixos autors han copolimeritzat el vinilnaftalè-divinilnaftalè (VN-DVN), i igualment la major àrea superficial ($\sim 700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) s'ha obtingut quan el percentatge d'agent entrecreuant (DVN) ha estat elevat (80-100%). No obstant, també cal remarcar que quan el porogen emprat ha estat toluè pur, l'àrea superficial ha estat

major que quan s'ha utilitzat la mescla de porògens 9:1 toluè (bon solvent):decà (mal solvent) [88].

Altres paràmetres, com tipus d'agent establitzant, temperatura de reacció, etc., a tenir en compte en la polimerització en suspensió, no s'inclouen en aquest apartat ja que coincideixen amb els esmentats a l'apartat 2.1.1.

2.3.2 APLICACIÓ DELS POLÍMERS DERIVATS DE MONÒMERS HIDROFÍLICS EN EXPERIMENTS EN *BATCH*

De la mateixa manera que en els sorbents altament entrecreuat, les propietats dels sorbents hidrofílics polimèrics també s'han estudiat mitjançant experiments en *batch*. En aquest sentit, s'han efectuat una sèrie d'estudis on s'ha avaluat com influeix l'àrea superficial en la retenció de fenols. Quan les reïnes sintetitzades estaven basades en acrilonitril (AN) o metacrilonitril (MAN) (ambdós monòmers de caràcter hidrofílic) entrecreuat amb DVB, els dos efectes (polaritat i àrea superficial) van ser igualment importants, i d'aquesta manera la reïna que presentava millor capacitat de retenció combinava un 50% de monòmer polar (AN o MAN) i 50% d'agent entrecreuant (DVB) [87]. En canvi, en reïnes basades en vinilnaftalè-divinilnaftalè (VN-DVN) [88] o vinilbifenil-divinilbifenil (VPh-DVPh) [89] (de caràcter hidrofòbic), un augment en l'àrea superficial era favorable per a potenciar l'únic tipus d'interaccions, les hidrofòbiques.

En un altre estudi [55] es van comparar les interaccions entre una reïna de poli(2-hidroxietil metacrilat) (p(HEMA)) i una d'St-DVB amb dos compostos aromàtics polars: anilina i fenol. En el cas d'aquest darrer analit la retenció va ser similar en els dos sorbents, aspecte que indica que són igual d'importants les interaccions específiques i les no específiques. En canvi, l'anilina presentava una millor retenció en l'St-DVB, predominant les interaccions π - π , no específiques. Davant d'aquest fet els autors van argumentar que en la interacció s'ha de tenir en compte tant l'estructura

química i polaritat de l'analit, com l'equilibri de l'analit entre la interacció amb el sorbent i la solució en què es troba dissolt (generalment aigua).

2.3.3 APLICACIÓ DELS POLÍMERS DERIVATS DE MONÒMERS HIDROFÍLICS EN SPE

Un dels primers sorbents hidrofílics comercials i que ha estat molt emprat per les seves excel·lents propietats de sorció és Oasis[®] HLB, que està basat en el copolímer de N-vinilpirrolidona-divinilbenzè (PVP-DVB). El sorbent es caracteritza per tenir una part polar a la seva estructura (PVP) que afavoreix les interaccions amb els analits polars, sumat a les interaccions π - π que formen els anells aromàtics que integra en la seva estructura. Aquests i altres sorbents polimèrics comercials amb característiques polars i les seves propietats es presenten a la Taula 2.4, i les estructures dels monòmers hidrofílics a l'Annex I.

L'Oasis[®] HLB ha estat àmpliament emprat en SPE; bàsicament podem dividir-ne les seves aplicacions en neteja i extracció de compostos de matrius biològiques [90-92] i extracció de contaminants com fenols [93], plaguicides [94-96], fàrmacs [97-99], etc. en mostres aquoses. També s'ha comparat a altres sorbents comercials de sílice [91,100-107], carbó [74,100,104-106] o polimèrics convencionals [101,102,106,108], o bé amb elevada àrea superficial [74,101,109-113]. En la majoria d'aplicacions, l'Oasis[®] HLB ha demostrat un potencial superior per a l'extracció de compostos de polaritat elevada. Com exemple, podem citar una sèrie d'estudis realitzats per Asperger *et al.* [104,105,114] per a la determinació a nivell traça d'un conjunt de plaguicides mitjançant SPE acoblat en línia a HPLC-MS-MS. En el procés d'extracció han proposat com a possibles sorbents: sílice enllaçada amb C₁₈, amb fenil, un carbó porós grafititzat, un sorbent polimèric convencional i l'Oasis[®] HLB; tots aquests s'han empaquetat en una columna de flux turbulent (TFC), que és una variant d'SPE, amb la qual es poden aconseguir velocitats d'extracció més altes i

per tant més rapidesa en l'anàlisi. Els dos sorbents polimèrics han presentat resultats similars i millors que la resta de sorbents; però l'Oasis[®] HLB ha estat escollit per les seves recuperacions lleugerament superiors

Taula 2.4. Propietats d'alguns sorbents comercials polimèrics hidrofílics.

Sorbent	Material	Proveïdor	Àrea superf. (m ² g ⁻¹)
Amberlite [®] XAD-7	MA-DVB	Rohm & Haas	450
Amberlite [®] XAD-8	MA-DVB	Rohm & Haas	310
Oasis [®] HLB	PVP-DVB	Waters	830
Porapak [™] RDX	PVP-DVB	Waters	n.d.
Absolut [™] Nexus	MA-DVB	Varian	575
Discovery [®] DPA-6S	Poliamida	Supelco	n.d

n.d. no disponible

A banda de les recuperacions més elevades per l'Oasis[®] HLB, aquest en determinades ocasions també és escollit per la no necessitat de preparar la mostra prèviament a l'SPE, propiciant que els resultats de diferents anàlisis siguin més reproduïbles. Cahill *et al.* [100] ho van aplicar en l'estudi on es comparava l'eficiència de tres cartutxos: Oasis[®] HLB, sílice enllaçada amb C₁₈ i carbó per a la determinació d'un grup de compostos farmacèutics de molt variada estructura química. Els autors van optar per l'Oasis[®] HLB, no tan sols per les seves recuperacions, que en conjunt eren elevades, sinó també per no haver d'ajustar el pH de la mostra previ al procés d'extracció i per la reproductibilitat en els resultats de les recuperacions, que no s'obtenien emprant el sorbent de base sílice o carbó.

Tot i els bons resultats que mostra l'Oasis[®] HLB en la majoria d'aplicacions, hi ha alguns casos puntuals on altres sorbents són més adequats. Com és el cas de l'estudi realitzat per Farré *et al.* [111] on han apuntat que per a la

determinació de fàrmacs que contenen un grup àcid s'obtenen recuperacions més altes pels analits més polars amb Lichrolut[®] EN que amb Oasis[®] HLB. Davant aquest fet els autors han proposat que al pH de treball (pH = 7) el sorbent Oasis[®] HLB només pot retenir els compostos mitjançant interaccions hidrofòbiques (π - π), i com que Lichrolut[®] EN ($1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) posseeix una àrea superficial més elevada que Oasis[®] HLB ($\sim 800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), Lichrolut[®] EN pot presentar major nombre d'interaccions π - π i consegüentment retenir millor els analits.

Per tant, a l'hora de seleccionar un sorbent s'ha de tenir en compte l'estructura química dels analits i també les condicions de treball. A aquestes mateixes conclusions han arribat Dias i Poole [106] després de realitzar un estudi teòric per a conèixer les interaccions involucrades en els mecanismes de retenció de l'Oasis[®] HLB, Hypercarb (carbó porós grafititzat), PLRP-S i sílice enllaçada amb C₁₈, mitjançant el càlcul de les constants del sistema (interaccions per parell electrònic, pont d'hidrogen de caràcter àcid i bàsic i les interaccions per cohesió i dispersió), les quals són característiques del sorbent en funció del solvent i del tipus de matriu de la mostra. Quan la matriu de la mostra és aquosa, en Oasis[®] HLB predominen les interaccions hidrofòbiques, dipol-dipol, ponts d'hidrogen i fortes interaccions per parell electrònic. Aquestes elevades interaccions per parell electrònic provoquen un increment de la retenció dels compostos electrodonadors, com els compostos aromàtics. En canvi, quan la matriu de la mostra és una mescla aigua-solvent orgànic, PLRP-S és superior a Oasis[®] HLB en l'extracció de compostos de polaritat moderada.

Un altre sorbent comercial basat en el mateix copolímer de PVP-DVB és Porapak[™] RDX. Tot i tenir la mateixa estructura polimèrica, Porapak[™] RDX no ha presentat tan bons resultats com l'Oasis[®] HLB, fet que podria ser degut a la manca d'àrea superficial de Porapak[™] RDX, la qual no es coneix, i que repercuteix en la disminució de les interaccions pels punts actius dels anells aromàtics. Per exemple, quan s'ha emprat un cartutx empaquetat amb 500 mg de Porapak[™] RDX per a l'extracció en un sistema fora de línia d'un

grup de cloroanilines i benzoanilines en aigua s'han obtingut recuperacions semblants a les del cartutx empaquetat amb només 30 mg d'Oasis[®] HLB [109].

El copolímer de metacrilat-divinilbenzè (MA-DVB) també s'ha utilitzat en la síntesi d'altres sorbents hidrofílics comercials com els clàssics Amberlite[®] XAD-7 i Amberlite[®] XAD-8, o el més recent Absolut[™] Nexus (les característiques de tots ells es troben resumides en la Taula 2.4). Aquests sorbents es caracteritzen per tenir un monòmer polar (MA) i un monòmer que és l'agent entrecreuant (DVB), que en fa augmentar l'àrea superficial i les interaccions lipofíliques. La introducció del monòmer polar, tal i com Thurman *et al.* [115] van descriure en un estudi comparatiu entre les reïnes XAD hidrofòbiques (XAD-1, XAD-2 i XAD-4) i les reïnes hidrofíliques (XAD-7 i XAD-8) per a la concentració d'àcids fúlvics en aigua, propicia la interacció de la reïna amb l'aigua, fet que implica una expensió dels porus de la reïna i, d'aquesta manera, una major penetració dels compostos en la mateixa.

Absolut[™] Nexus ha estat aplicada a la neteja de matrius complexes com sang, orina [116] o plasma [117], per a les quals s'han obtingut resultats satisfactoris. No obstant, quan l'Absolut[™] Nexus es compara amb sorbents de base sílice enllaçada amb el grup C₁₈ i el grup NH₂ per a la determinació de lípids en matrius biològiques, les recuperacions pel sorbent de base polimèrica són inferiors que els de base sílice, essent el sorbent modificat amb el grup NH₂ els que mostra les millors recuperacions [118].

Una característica afegida que té Absolut[™] Nexus és la no necessitat de condicionar el sorbent previ a l'aplicació de la mostra, generant l'SPE sense condicionament (NC-SPE) [119]. Contràriament, alguns estudis [116,117] han demostrat que l'eficiència de l'Absolut[™] Nexus disminueix quan no se segueix l'etapa de condicionament.

Discovery[®] DPA-6S és un altre sorbent de característiques hidrofíliques basat en poliamida, però a diferència dels anteriors presenta una àrea

superficial de pocs metres quadrats per gram degut a la seva estructura lineal. Per tant, el tipus d'interaccions que presenta aquest sorbent són només de tipus polar, ja que la poliamida no conté en la seva estructura anells aromàtics ni cap punt que pugui propiciar les interaccions π - π .

Tot i l'avenç que ha suposat en SPE la introducció de sorbents comercials hidrofílics, sobretot l'Oasis[®] HLB, diversos grups de recerca han sintetitzat polímers que contenen un monòmer hidrofílic per al seu posterior ús com a sorbents en SPE. Una mostra n'és el grup de Bagheri que va sintetitzar una sèrie de polímers conductius, tots ells amb caràcter polar i amb àrees superficials baixes (al voltant de $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) degut a que són polímers lineals. Aquests autors inicialment van sintetitzar un sorbent basat en polianilina (PANI) [120] i el van avaluar per a l'extracció d'un grup de clorofenols. Aquest sorbent va ser més adequat per a l'extracció de clorofenols amb elevat contingut d'àtoms de clor, com triclorofenol o pentaclorofenol, que el sorbent comercial Oasis[®] HLB; en canvi, va presentar baixes recuperacions per a compostos més polars com el fenol. Amb els subseqüents sorbents sintetitzats basats en poli-N-metilanilina (PNMA), polidifenilamina (PDPA) [121] la tendència va ser la mateixa que amb el sorbent basat en PANI; d'aquesta manera, tots ells eren comparables als sorbents comercials (com Lichrolut[®] EN o Oasis[®] HLB) quan es tracta de clorofenols, però presentaven recuperacions inferiors pel fenol. En canvi, l'últim sorbent sintetitzat basat en PPy [122,123] va ser més comparable a Lichrolut[®] EN en l'extracció de compostos fenòlics (inclòs el fenol) [122,123] i PAHs [122]. A continuació s'exemplifiquen alguns dels valors de recuperació que es van obtenir amb aquests sorbents. En el cas del fenol, les recuperacions van ser al voltant de zero després de concentrar 200 ml de mostra per un columna empaquetada amb 120 mg de PANI o PNMA, i d'un 32% amb la columna empaquetada amb PDAD. Finalment, la recuperació del fenol va pujar fins un 69% quan aquest es va concentrar amb un columna empaquetada amb 200 mg de PPy. Malgrat aquest valor més alt, les recuperacions que es van obtenir amb Oasis[®] HLB i Lichrolut[®] EN van ser de 82 i 95%, respectivament, per a 250 ml de mostra. Tanmateix, per als compostos clorofenòlics estudiats, es van

obtenir recuperacions properes al 100% per a tots el sorbents prèviament esmentats.

2.4. POLÍMERS FUNCIONALITZATS AMB GRUPS POLARS

Una alternativa a la copolimerització per a la preparació de polímers funcionalitzats és la modificació química dels polímers. Aquesta tècnica ha estat molt emprada en diversos camps de la química orgànica. En la tecnologia dels sorbents per SPE, els orígens de la funcionalització dels polímers es remunta a principis dels anys 40 amb la modificació química d'esquelets polimèrics amb grups fàcilment ionitzables (de caràcter àcid o bàsic), desenvolupant les reïnes de bescanvi iònic [124].

La funcionalització dels polímers és particularment atractiva perquè es poden emprar polímers comercials que ja tenen una morfologia adequada (mida i forma de partícula, porositat, àrea superficial, etc.), i a més, generalment, aquesta morfologia es manté després de la reacció de modificació química. No obstant, les reaccions de modificació química presenten alguns problemes o consideracions a tenir en compte. En aquest sentit, s'han d'escollir les condicions de modificació per assegurar que els reactius puguin penetrar dins de la matriu entrecreuada del polímer, i per tant, com més entrecreuat (més àrea superficial) sigui el polímer més difícil l'hi serà l'accés al grup funcional per a poder reaccionar. Tot i optimitzar les condicions de síntesi, de vegades l'accessibilitat del grup funcional encara està restringida. Un altre aspecte és la distribució dels grups funcionals en el producte entrecreuat, generalment als llocs més accessibles del polímer, que acostuma a ser a la superfície d'aquest [125].

2.4.1 SÍNTESI DE POLÍMERS FUNCIONALITZATS AMB GRUPS POLARS

Com que la majoria de modificacions de sorbents es fan sobre el polímer d'St-DVB, que conté anells aromàtics en la seva estructura, les reaccions de modificació química són reaccions de substitució electròfila aromàtica, similars a les reaccions de post-entrecruament per a obtenir les reïnes *hypercrosslinked*. Per aquesta raó, algun dels aspectes sintètics com tipus de catalitzador, tipus de dissolvent, etc. es consideraran explicats, donant més èmfasi al tipus de grups funcionals introduïts. A la Figura 2.6 es mostren diferents polímers d'St-DVB químicament modificats amb diversos grups funcionals.

De la mateixa manera que en les reaccions de post-entrecruament, es poden emprar diferents medis o solvents de reacció com el tetracloroetà (CCl_4), el nitrometà (CH_3NO_2) o el disulfur de carboni (CS_2) [126]. Els polímers modificats desenvolupats en el nostre grup de recerca (amb els grups acetil [127], benzoil [128], o-carboxibenzoil [129], 2,4-carboxibenzoil, 2-carboxi-3/4-nitrobenzoil [130]) van ser preparats emprant nitrobenzè com a dissolvent. Pel que fa al catalitzador tots els estudis esmentats utilitzen AlCl_3 com a catalitzador de Friedel-Crafts.

El grau de modificació dels polímers disminueix a mesura que augmenta el volum del grup funcional introduït. Per exemple, el grau de modificació en la introducció del grup benzoil és del 60% [128] i en canvi pel grup 2,4-dicarboxibenzoil és només del 6% [130]. Aquests baixos nivells de modificació s'han atribuït a la baixa accessibilitat dels llocs reactius o a la baixa reactivitat dels grups reactius que modifiquen el polímer [130]. En aquests estudis els baixos graus de modificació no han millorat tot i modificar algunes condicions de reacció, com l'augment de la temperatura [129] o el temps de reacció [128].

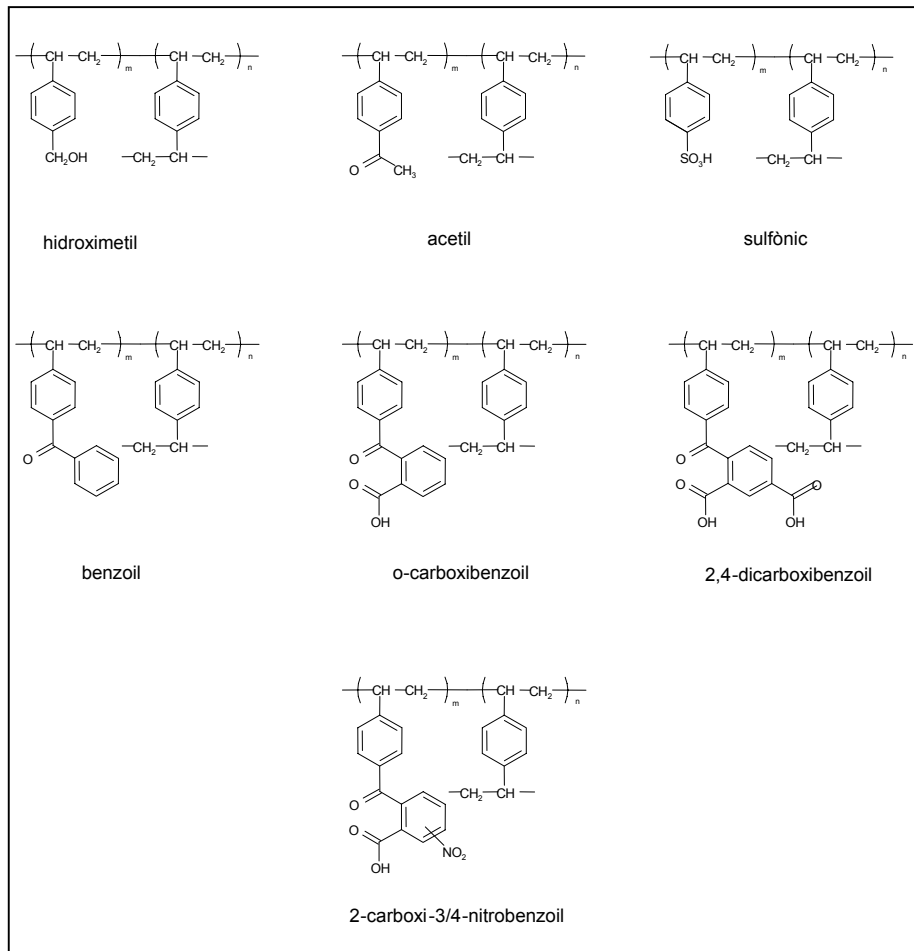


Figura 2.6. Estructura química de polímers químicament modificats emprats com a sorbents en SPE.

Un altre tipus de modificació és introduir a les reïnes grups quelatants, que incorporen un alt contingut de grups funcionals i anells aromàtics, facilitant d'aquesta manera la retenció de determinats contaminants. La reacció de modificació es pot dur a terme mitjançant un mecanisme de Friedel-Crafts, com és el cas de la introducció dels grups protoporfirina IX [131] o tetrakis(p-carboxifenil)porfirina [132] sobre reïnes d'St-DVB, i també amb

modes de reacció més senzills com un medi fortament bàsic per a la introducció del Alkali Blue 6B sobre la reïna de (pHEMA) [133].

2.4.2 APLICACIÓ DELS POLÍMERS FUNCIONALITZATS AMB GRUPS POLARS EN EXPERIMENTS EN *BATCH*

De la mateixa manera que els altres tipus de sorbents polimèrics, hi ha alguns sorbents que s'han funcionalitzat i posteriorment s'han comprovat les seves propietats de retenció mitjançant experiments en *batch*.

En aquesta línia, Li *et al.* [134] van modificar químicament la reïna polimèrica macroporosa Amberlite® XAD-4 amb la introducció del grup acetil, i subseqüentment van comprovar la millora de la reïna modificada mitjançant corbes isoterms de sorció amb solucions de fenol, 4-cresol, 4-nitrofenol i 4-clorofenol.

Els experiments en *batch* també s'han emprat per a l'avaluació de sorbents *hypercrosslinked* químicament modificats amb grups amino [135,136] i carboxílic [57,63,136]. L'estudi realitzat per Zhai *et al.* [136] investiga el comportament de sorció d'un conjunt de fenilhidrazines sobre les reïnes *hypercrosslinked* modificades amb un grup amino o grup carboxílic o la reïna macroporosa Amberlite® XAD-4. En els corresponents experiments en *batch*, les reïnes *hypercrosslinked* modificades han mostrat major eficàcia que la reïna Amberlite® XAD-4. Aquest fet, els autors l'han atribuït a diferents factors. Per una banda, a les interaccions polars que es donen amb el sorbent per la introducció del grup polar (amino o carboxílic), i per l'altra a la naturalesa altament entrecreuada de les reïnes *hypercrosslinked*, que genera més interaccions π - π entre el sorbent i els analits, ja que les fenilhidrazines incorporen un anell aromàtic a la seva estructura. Tanmateix, quan una reïna de naturalesa *hypercrosslinked* s'ha comparat amb la seva corresponent modificada amb un grup dimetilamina, les millors recuperacions de la reïna modificada només s'han assignat a la prevalença de les interaccions per

ponts d'hidrogen, ja que ambdues reïnes posseeixen interaccions hidrofòbiques equivalents [135].

Un alternativa de funcionalització de reïnes és la introducció de molècules macrocíclics (com ara agents quelatants) en què la presència de diversos grups aromàtics o polars afavoreix la retenció de compostos polars. Aquesta pràctica l'han emprat diversos autors amb reïnes basades amb acrilat de ferro [137] o metalloprotoporfirin IX [138], o bé químicament modificades amb grups com protoporfirin IX [131], tetrakis(p-carboxifenil porfirin) [138] o Alkali Blue 6B [133]. Posteriorment aquestes reïnes modificades s'han avaluat satisfactòriament per a l'extracció de compostos polars mitjançant experiments en *batch*.

2.4.3 APLICACIÓ DELS POLÍMERS FUNCIONALITZATS AMB GRUPS POLARS EN SPE

Els primers polímers químicament modificats que es van aplicar en l'extracció de compostos polars en mostres aquoses els van sintetitzar Fritz *et al.* amb la modificació de reïnes amb el grup acetil, hidroximetil [126,139,140] o sulfònic [140,141]. L'eficiència de les reïnes modificades amb el grup acetil i hidroxil és comparativament millor que la reïna no modificada o la d'un sorbent de sílice enllaçada amb C₁₈ per a grups de compostos de diferent estructura química com fenols, hidroxifenols, alifàtics o aromàtics [139]. Per exemple, després d'extreure un mostra de 20 ml de mescla d'analits de 5 ppm, el resorcinol va presentar una recuperació d'un 88 i 97 % amb les reïnes modificades amb el grup hidroxil i acetil, respectivament; en canvi, la recuperació per la reïna no modificada va ser del 61% o propera a zero amb la sílice enllaçada amb C₁₈.

A finals de la dècada dels 90, en anteriors treballs del nostre grup de recerca es va modificar químicament una reïna comercial altament entrecruda (*hypercrosslinked*) (Amberchrom™ GC-161m) amb diferents grups funcionals

com acetil [127], benzoil [128], o-carboxibenzoil [129], 2-carboxi-3/4-nitrobenzoil i 2,4-dicarboxibenzoil [130]. Posteriorment aquestes reïnes es van aplicar i es va comparar la seva eficiència com a sorbents per a l'extracció de contaminants polars en mostres aquoses. Tots els estudis realitzats emprant aquests sorbents químicament modificats van apuntar en la millora en l'extracció de compostos polars que presentaven els sorbents modificats respecte al seu anàleg no modificat. L'explicació d'aquesta millora en les recuperacions, per una part, és deguda al major nombre d'interaccions que com a conseqüència de la introducció de grups polars s'estableixen interaccions polars entre els analits i el sorbent, i per l'altra, aquests grups polars faciliten el contacte de la solució aquosa de la mostra, i per tant propicien el contacte amb els analits.

A banda de l'efecte de la superfície polar de la reïna, també s'han de considerar les propietats morfològiques de la mateixa. En un altre estudi, Masqué *et al.* [142] van avaluar la influència de la morfologia de la reïna mitjançant la modificació química del grup o-carboxibenzoil en tres reïnes precursors comercials de diferents propietats morfològiques: Amberchrom™ GC-161m ($900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), PLRP-S-10 ($500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) i PLRP-S-30 ($375 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). En l'avaluació d'aquests tres sorbents modificats amb un grup de compostos fenòlics, plaguicides i metabòlits d'aquests últims, tots ells d'elevada polaritat, es van obtenir les recuperacions més altes amb la reïna Amberchrom™ GC-161m modificada. Com que el grau de modificació de les tres reïnes va ser similar, la millora en l'extracció de la reïna Amberchrom™ GC-161m funcionalitzada es va atribuir a un major nombre d'interaccions dels dos tipus: polars i π - π .

En l'actualitat existeixen diferents sorbents comercials químicament modificats. La Taula 2.5 presenta la informació disponible d'alguns d'aquests sorbents comercials. En la majoria de casos, no es disposa d'informació sobre el grup funcional que conté; però es pot pressuposar que el grup introduït té caràcter polar i, per tant n'augmenta la polaritat de la

superfície, i, en conseqüència, la capacitat de retenció dels compostos polars.

Taula 2.5. Propietats d'alguns sorbents comercials polimèrics químicament modificats.

Sorbent	Material	Proveïdor	Àrea superf. (m ² g ⁻¹)
Bond Elut [®] PPL	St-DVB q.m.	Varian	700
Isolute [®] ENV +	St-DVB-OH.	IST	1000-1100
Strata [™] X	St-DVB q.m.	Phenomenex	800/660
Chromabond [®] EASY	St-DVB q.m.	Macherey-Nagel	650-700
Spe-ed [™] Advanta	St-DVB q.m.	Applied Separations	n.d.

q.m. químicament modificat; n.d. no disponible

La companyia Varian va ser la primera (a mitjans dels 90) en introduir al mercat un sorbent polimèric funcionalitzat, conegut com Bond Elut[®] PPL. Aquest sorbent presenta millors resultats quan s'ha comparat amb sorbents basats en carbó [143,144] per a la determinació de compostos polars. No obstant, Bond Elut[®] PPL no supera els resultats que s'han obtingut amb reïnes altament entrecruades hidrofòbiques [144] o funcionalitzades amb el grup o-carboxibenzoil [143].

Isolute[®] ENV +, que actualment es coneix que és un St-DVB altament entrecruat modificat amb un grup hidroxil, en els seus principis es considerava un sorbent basat en St-DVB altament entrecruat sense cap grup funcional. En aquest sentit, els primers treballs on s'avaluava l'Isolute[®] ENV + com a sorbent en SPE només es consideraven les interaccions hidrofòbiques i es comparava amb sorbents que tenien àrees superficials similars com Lichrolut[®] EN [66,67,71,145] o HySphere [145], i els resultats que s'obtenien eren equivalents per a tots ells.

En estudis més recents, Isolute[®] ENV+ ja es considera un sorbent químicament modificat amb grups hidroxil, i per tant s'estableixen les interaccions del tipus hidrofòbic i hidrofílic amb els analits. Tot i tenir els dos tipus d'interaccions, alguns autors han obtingut resultats menys satisfactoris emprant aquest sorbent. Per exemple, Nogueira *et al.* [146] han utilitzat aquest sorbent en un estudi comparatiu amb un sorbent de sílice enllaçada amb C₁₈, carbó, St-DVB convencional i Oasis[®] HLB per a la determinació de N-metilcarbamat. En l'estudi preliminar tots els sorbents avaluats han tingut un percentatge de recuperació acceptable. Tot i amb això, tant el sorbent de carbó com l'Isolute[®] ENV+ han presentat recuperacions baixes per un dels compostos avaluats (pirimicarb). Per altra banda, Jiménez-Lozano *et al.* [147] han obtingut bones recuperacions quan han utilitzat Isolute[®] ENV+ com a sorbent per a l'extracció d'un grup de quinolones; però finalment l'han exclòs perquè presentava pics mal resolts en el subseqüent anàlisi per CE.

Recentment, ha estat comercialitzat un altre sorbent d'esquelet estirènic químicament modificat anomenat Strata[™] X. Alguns investigadors ja han avaluat comparativament l'eficàcia d'aquest sorbent. Per exemple, Nozal *et al.* [148] han obtingut resultats satisfactoris per Strata[™] X en l'anàlisi de tetraciclins en aigües superficials mitjançant SPE acoblada a l'CE. Per a aquesta determinació l'Strata[™] X ha presentat diversos avantatges sobre la clàssica sílice enllaçada amb C₁₈ (que fins llavors havia estat molt àmpliament utilitzada en la mateixa determinació de tetraciclins), com la possibilitat d'eluir les tetraciclins retingudes només amb metanol. En una altra aplicació per a l'extracció de compostos farmacèutics en aigües superficials s'han obtingut resultats més satisfactoris amb l'Strata[™] X que no pas amb l'Isolute[®] ENV+ o l'Oasis[®] HLB [149]. Per altra banda, Liu *et al.* [150] en el seu estudi comparatiu de diferents sorbents de base sílice (amb grups C₁₈, sílice i CN) i hidrofílics (Strata[™] X, Discovery[®] DPA-6S i Oasis[®] HLB) per a la determinació de disruptors endocrins fenòlics en aigües, han obtingut les millors recuperacions amb Oasis[®] HLB.

Chromabond® EASY és un altre sorbent químicament modificat, encara que Weigel *et al.* [151] dubten si per la seva naturalesa s'ha de considerar com un sorbent de bescanvi iònic. Aquests mateixos autors [151] han provat l'eficiència de set sorbents polimèrics en l'extracció de compostos farmacèutics àcids, bàsics i neutres. Els sorbents polimèrics els han agrupat en aquells d'àrea superficial $\geq 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Bakerbond SDB-1, Lichrolut® EN i Chromabond® HR-P), funcionalitzats (Isolute® ENV+ i Chromabond® EASY) i amb un monòmer hidrofílic (Oasis® HLB i Absolut™ Nexus). Tots els sorbents han presentat recuperacions altes per a un determinat grup de compostos, i és l'Oasis® HLB l'únic sorbent que ha presentat recuperacions altes per la majoria dels compostos. Oasis® HLB també ha estat seleccionat com a millor sorbent en la comparació amb altres sorbents (com a hidrofílics també hi havia: Absolut™ Nexus, Chromabond® EASY i Isolute® ENV+) per a la determinació d'un conjunt de contaminants orgànics persistents, no només per la seves recuperacions lleugerament més altes, sinó també perquè no presentava problemes d'estabilitat mecànica o de variabilitat en la mida de la partícula que presentaven Strata™ X o Chromabond® EASY [152].

En un estudi molt recent, Sirvent *et al.* [153] han provat les propietats de retenció d'un nou sorbent comercial funcionalitzat anomenat Spe-ed™ Advanta. Encara que no es coneixen les característiques del sorbent, els mateixos autors interpreten, arran dels estudis de caracterització, que el sorbent està químicament modificat amb un grup carboxílic. En l'avaluació per SPE i sota les mateixes condicions, Spe-ed™ Advanta ha presentat millors recuperacions que Isolute® ENV+ després de la concentració de 20 ml de mostra fortificada amb 0.05 mg l^{-1} amb una mescla de compostos fenòlics.

Un altre grup de sorbents comercials químicament modificats, que també cal mencionar en aquest apartat, són els sorbents de bescanvi iònic. Un tipus de sorbent de bescanvi iònic és el d'esquelet polimèric modificat amb un grup bescanviador iònic com el sulfònic, amina quaternària, etc. (com s'ha descrit en l'apartat 1.1.4.2 del capítol 1) i, per tant, tenen dos mecanismes

d'interacció: bescanvi iònic i fase inversa. Aquests sorbents estan específicament dissenyats per a interaccionar amb espècies iòniques, i de fet, és pel que normalment se'ls aplica; no obstant, aquests sorbents també poden retenir eficientment les espècies no carregades mitjançant interaccions hidrofòbiques o polars. Un interès especial en aquest capítol el tenen aquells sorbents bescanviadors iònics que el seu esquelet polimèric és hidrofílic, com per exemple Oasis[®] MCX i Oasis[®] MAX, ambdós basats en N-vinilpirrolidona-divinilbenzè (igual que Oasis[®] HLB), i modificats amb grups sulfònics i amines primàries, respectivament. En un estudi recent [147] s'han comparat per a l'extracció de quinolones tres sorbents de bescanvi iònic: un de base sílice, un de base polimèrica hidrofòbica i l'Oasis[®] MAX, tots ells modificats amb un grup catiònic fort. Les millors recuperacions les ha presentat Oasis[®] MAX, fet que s'atribueix a la naturalesa hidrofílica de l'esquelet d'aquest sorbent bescanviador. Strata[™] X-C és un altre bescanviador iònic amb el mateix esquelet que Strata[™] X i modificat amb un grup catiònic fort.

2.5. MONÒLITS

Recentment s'ha desenvolupat una nova tecnologia per a preparar fases estacionàries, que també inclou els materials emprats en SPE, que consisteix en preparar els materials directament en el "motlle" on posteriorment es desenvoluparà la tècnica, generant el que s'anomena monòlit (nom que adopta per la similitud que adquireix el polímer final a una pedra). El principal avantatge d'aquestes fases monolítiques és la facilitat, rapidesa i reproductibilitat amb què es poden preparar dins del mateix "motlle". Aquests avantatges han fet que els monòlits hagin estat àmpliament emprats per a diferents tècniques, com la cromatografia de líquids [154-161], l'electrocromatografia (CEC) [157,160-165] o en la tecnologia més puntera com xips o sensors [164,166-168], i diferents camps d'aplicació, principalment el farmacèutic i biològic [160,161,166,169].

2.5.1 SÍNTESI DELS MONÒLITS

Els monòlits s'obtenen mitjançant polimerització radicalària en fusió (*bulk*), que es diferencia de la polimerització en suspensió perquè no hi ha agitació i només s'addiciona la fase orgànica (monòmers, solvents i iniciador); per tant, consisteix en l'addició dels diferents reactius dins el recipient de polimerització (que és el propi motlle) durant un període de temps i a una temperatura determinada. Degut a que no hi ha agitació ni fase aquosa (on els monòmers puguin estar suspesos en forma de gotes) tota la solució de reacció actua com un bloc, i a mesura que els monòmers polimeritzen la solució inicial líquida es va convertint en sòlida, fins a tenir una consistència totalment rígida o de monòlit. La Figura 2.7 esquematitza les diferents etapes en la síntesi de monòlits.

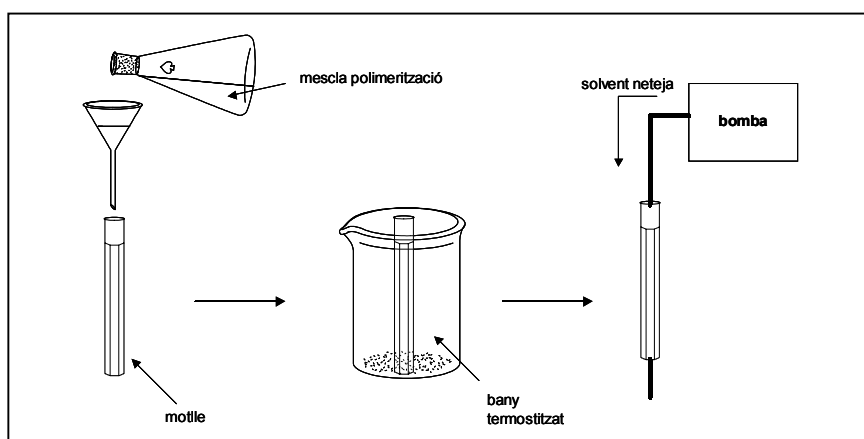


Figura 2.7. Procés de preparació de monòlits mitjançant polimerització en fusió en el mateix motlle.

Les propietats químiques del monòlit es poden introduir a través d'una selecció apropiada dels monòmers. D'altra banda la porositat i àrea superficial es controla ajustant la composició inicial de la mescla i les condicions de polimerització [166]. En la seva aplicació per SPE, els monòlits han de tenir un balanç adequat entre porus petits (per assolir àrees superficials altes) i grans (per a permetre que el líquid flueixi sense

problemes de pressió). En el control de la mida de porus dels monòlits, les variables que hi intervenen són el tipus de porògens, la temperatura, i el percentatge d'agent entrecruant [170]; el paràmetre més influent en la síntesi dels monòlits és, però, la selecció d'una mescla adequada de porògens. Fréchet i Svec, que són pioners en el desenvolupament del material monolític, han demostrat en diversos estudis [165,168,171-173] que, de la mateixa manera que en el polímers preparats per polimerització en suspensió, una mescla adequada de porògens controla el tipus i mida de porus en el monòlit.

En l'estudi realitzat per Santora *et al.* [14] s'avalua l'efecte de l'àrea superficial en el monòlit d'St-DVB, tant en funció de la proporció d'agent entrecruant com de la mescla de porògens. S'observen diferències entre els experiments i s'obtenen les àrees superficials més grans per les reïnes amb el major contingut de DVB (100%) i emprant bon solvents com clorobenzè ($850 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), tetrahidrofurà ($820 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) o toluè ($810 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

2.5.2 APLICACIÓ DELS MONÒLITS EN SPE

Quan els monòlits s'empren com a fase estacionària en altres tècniques com HPLC o CEC és requereix que el monòlit tingui un tamany de porus suficientment gran perquè permeti que el líquid flueixi sense problemes de pressió i que sigui homogeni. En canvi, quan els monòlits s'empren en SPE, a banda de la seva homogeneïtat, han d'arribar a un compromís en la mida dels porus, igualment per a permetre que el líquid flueixi sense problemes de pressió (porus grans) i assolir àrees superficials elevades (porus petits). Com a conseqüència d'aquest balanç en la mida del porus, els monòlits presenten unes àrees superficials més baixes que les reïnes preparades mitjançant polimerització en suspensió, i per tant la seva eficiència en l'extracció és menor.

Tot i les limitacions dels monòlits per a la seva aplicació en SPE, hi ha algunes aplicacions, puntuals, que en cap moment tenen la intenció de superar les característiques de sorció que presenten els materials polimèrics convencionals. En una d'aquestes [174] es van preparar dues columnes monolítiques, una basada en etilestirè-divinilbenzè (ESt-DVB) i l'altra en 2-hidroxietil metacrilat-etilestirè-divinilbenzè (HEMA-ESt-DVB) (polar), ambdues d'àrea superficial al voltant de $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Aquesta baixa àrea superficial es veu reflexada amb recuperacions baixes, per exemple la recuperació del fenol és de 58% quan es passen per la columna monolítica d'ESt-DVB només 4.8 ml d'una solució de fenol d'una concentració de $10 \mu\text{g l}^{-1}$. Tot i que la recuperació pel mateix compost augmenta a 92% per a la columna monolítica d'HEMA-ESt-DVB, aquest resultat tampoc es pot considerar satisfactori si tenim en compte el baix volum (4.8 ml) de mostra extret.

Posteriorment s'han descrit algunes aplicacions de monòlits emprats en l'etapa de preparació de la mostra [155,175-177]. Alguns exemples curiosos són la preparació d'un monòlit basat en sílice en la punta d'una pipeta, que posteriorment s'aplica a la purificació de proteïnes [175] o la síntesi d'un monòlit polimèric en l'agulla del nanoelectrosprai del MS per a la concentració de pèptids [176]. Aquests tipus de mostres i aplicacions són les que es preveuen en el futur dels monòlits com a material en la preparació de la mostra.

2.6 ALTRES MATERIALS NOUS PER SPE

Tot i que els sorbents més emprats, de major interès i amb els quals s'està investigant més en l'SPE són els d'esquelet polimèric, hi ha altres materials que també s'han avaluat en SPE per compostos polars. Alguns d'aquests materials menys habituals es resumeixen a continuació.

Liu *et al.* [178] han modificat el sorbent de base sílice amb β -ciclodextrines. Les β -ciclodextrines (la seva estructura es mostra a l'Annex I) combinen el caràcter hidrofílic de la seva superfície exterior amb el caràcter hidròfob de la superfície interior. Aquesta característica de les β -ciclodextrines és aprofitada en aquest mateix treball per a la retenció de compostos d'estructura complexa com els àcids húmics.

Un altre material molt nou és el basat en nanotubs de carboni de múltiples capes (en anglès *multi-walled carbon nanotubes*) (MWNTs). Els nanotubs de carboni són estructures de ful·lerè (clúster esfèrics d'àtoms de carboni) (Annex I) que consisteixen en cilindres amb anells pentagonals en els extrems; i es consideren de múltiples capes quan en cada paret del nanotub hi ha múltiples capes d'àtoms de carboni. Aquest material l'han emprat Cai *et al.* com a material per SPE per a extreure un grup de disruptors endocrins [179] i un grup d'ftalats [180] en mostres aquoses. En aquests estudis es demostra que els MWNTs són igual o més efectius que els sorbents basats en sílice modificada amb C₁₈ o sorbents polimèrics convencionals.

Encara que aquests nous materials hagin donat inicialment resultats satisfactoris en l'anàlisi de compostos polars, la seva aplicació com a sorbents per a SPE s'ha d'investigar amb més profunditat.

Tal i com s'ha observat al llarg del capítol, d'entre els diferents tipus de sorbents aplicats en la determinació de compostos polars en mostres aquoses, els que han mostrat millors resultats són els que introdueixen una part polar a la seva estructura, a la vegada que tenen una àrea superficial alta. És per aquest motiu que la present Tesi Doctoral es basa en la síntesi i posterior aplicació en SPE de polímers hidrofílics amb elevada àrea superficial.

A continuació, s'adjunta una còpia del treball que ha estat enviat per a publicar a la revista *Trends in Analytical Chemistry*, sorgit arran de la revisió bibliogràfica, principalment, de la part d'aplicació dels nous sorbents

polimèrics, també, s'hi inclouen alguns resultats més rellevants obtinguts en la present Tesi Doctoral, degut a que aquesta revisió s'ha efectuat un cop finalitzada la part experimental de la mateixa.

**2.7. NEW MATERIALS WITH
HYDROPHILIC CHARACTER FOR
SOLID-PHASE EXTRACTION**



NEW MATERIALS WITH HYDROPHILIC CHARACTER FOR SOLID-PHASE EXTRACTION

N. Fontanals, R.M. Marcé, F. Borrull

Departament de Química Analítica i Química Orgànica. Universitat Rovira i Virgili.
Imperial Tàrraco 1, 43005 TARRAGONA, Spain

Abstract

Solid-phase extraction is increasingly being used as a sample pretreatment technique to cover a wide range of analytes, including the most polar ones. This involves the development of new sorbents that are able to trap the most polar analytes. Here we provide an overview of the new sorbents, both commercially available ones and ones synthesized in-house, that improve the extraction of the most polar compounds in solid-phase extraction. We include mainly polymeric sorbents with a large specific surface area and a hydrophilic character obtained either by copolymerizing polar monomers or by introducing polar functional groups. Other novel material technology, such as monoliths, is also described.

We describe the morphological and chemical properties of these new sorbents and relate them to their retention capabilities towards polar compounds. We discuss the recoveries of polar compounds when these sorbents are used in SPE and compare them with recoveries when other sorbents are used.

Keywords: hydrophilic polymeric sorbents, solid-phase extraction, polar pollutants

INTRODUCCION

Solid-phase extraction (SPE) has gradually replaced the classic liquid-liquid extraction (LLE) and become the most common sample-preparation technique in areas such as

environmental, biological and food analyses [1-3]. In SPE the analytes to be extracted are partitioned between a solid phase and a liquid phase, and these analytes must have greater affinity for the solid phase than for the sample matrix. The choice of sorbent is

therefore a key point in SPE because it can control parameters such as selectivity, affinity and capacity [4,5]. This choice depends strongly on the analytes of interest and its interactions through the functional groups of the analytes. However, it also depends on the kind of sample matrix and its interactions with both the sorbent and the analytes [2,4,5].

The classic SPE materials range from the chemically bonded silica, with C₈ or C₁₈ organic group among others, the carbon or ion-exchange to the polymeric materials based on styrene-divinylbenzene (St-DVB). Other sorbents, which enhance selectivity, are immunosorbents (ISs), molecularly imprinted sorbents (MIPs) and restricted access materials (RAM) [1,5,6].

New materials have been developed in the last few years, since the above materials present low recoveries for the polar compounds or are too specific for a particular analyte. These new materials are mainly polymeric sorbents that improve their retention towards polar compounds by increasing surface contact either by introducing functional moieties or by increasing the specific surface area itself.

In this article, we review these new materials used as packing in SPE. We also review other materials that have been synthesized for their sorption properties and tested in batch experiments. We focus both on new commercially available sorbents and on sorbents synthesized by research groups to overcome specific problems.

CLASSIC SORBENTS

Before detailing the new materials for SPE, we revise the most important preceding sorbents used in SPE.

Silica-phase chemically bonded with various groups has been the most common material for SPE. These sorbents can be classified as reversed-phase sorbents with octadecyl (C₁₈), octacyl (C₈), ethyl (C₂), phenyl (Ph), cyclohexyl (CH) or as normal-phase sorbents with cyanopropyl (CN), aminopropyl (NH₂) or diol functional groups [2]. Their interaction mechanisms are mainly based on hydrophobic interactions (Van der Waals forces) between the analytes and the stationary phase [1]. However, silica sorbents have several disadvantages, such as low recovery in extracting polar compounds, instability at extreme pH and the presence of some residual silanol groups [3].

Other SPE sorbents are the existing forms of carbon, such as graphitized carbon blacks (GCBs) and porous graphitic carbon (PGC). These materials have a low specific surface area (~ 100 m² g⁻¹) and are characterized by their great adsorption capacity and their chemical, thermal and mechanical (only PGC) resistance. The disadvantage of these sorbents, however, is that some compounds show excessive retention, or even irreversible retention [5,7].

Porous polymers overcome some of the problems of silica- and carbon-based sorbents since, in the case of silica-based sorbents, polymeric sorbents are stable throughout the pH range and, in

the case of carbon-based sorbents, the compounds adsorbed are easily eluted [1].

The most widely used polymeric sorbent is macroporous styrene-divinylbenzene (St-DVB), which presents a hydrophobic structure with specific surface area up to $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Their interactions with the analytes (due to the hydrophobic character of the sorbent) are basically by the π - π sites of the aromatic rings that form the sorbent structure. Some examples of commercial polymeric resins (also shown in Table 1) are: PLRP-S-10 ($500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and PLRP-S-30 ($350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), both from Polymer Lab., and Amberlite® XAD-2 ($300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and Amberlite® XAD-4 ($\geq 750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) from Supelco [5].

HIGHLY AND HYPER-CROSSLINKED POLYMERIC SORBENTS

One way to improve the retention of the analytes in St-DVB sorbents is by increasing the specific surface area. More π - π sites in the aromatic rings will then be accessible to interact with the analytes. St-DVB sorbents with high specific surface areas can be prepared using high levels (typically $> 50\%$ vol.) of crosslinker (DVB). However, at very high levels of crosslinker the efficiency of the crosslinking process diminishes significantly because, as steric impediment does not allow some pendant aromatic groups to get involved in the crosslinking, there is no improvement in the specific surface area [8].

Another way to improve the degree of crosslinking was developed in the early 1970s by Tsyurupa and Davankov [9]. This involves the extensive post-crosslinking of linear polystyrene or slightly crosslinked polystyrene in the presence of solvent and Friedel-Crafts catalyst to obtain what is now generally regarded as hypercrosslinked material. Due to the highly crosslinked and biporous structure, these materials have an extremely high specific surface area (1000 - $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and a special kind of porosity whose properties benefit with an excellent sorption properties [9-11].

There are many commercially available polymeric sorbents with high specific surface areas: Styrosorb MN-150 ($1070 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Purolite Int.), Lichrolut® EN ($1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Merck), HySphere SH ($> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Spark Holland) or Envi-Chrom P (800 - $950 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Supelco) (Table 1). These materials are patented, so their structure is unknown, but, because of their high specific surface area and excellent sorption properties, they are presumed to be hypercrosslinked.

Some studies [5,12] where these polymeric resins were compared to silica or carbon sorbents to extract polar compounds from aqueous samples obtained better results with the polymeric resins. However, the main disadvantage of using highly crosslinked sorbents is their hydrophobicity, which, in the extraction of the most polar compounds, leads to poor retention. To overcome the hydrophobicity of the resins, part of the research into new SPE materials has

recently focused on the development of new hydrophilic polymeric materials. In the next section we discuss several

ways of obtaining hydrophilic sorbents and describe how they can be applied in SPE.

Table 1. Properties of some polymeric commercial sorbents.

	Sorbent	Material	Supplier	Surface area (m ² g ⁻¹)
Macroporous	Amberlite [®] XAD-1	St-DVB	Rohm & Haas	100
	Amberlite [®] XAD-2	St-DVB	Rohm & Haas	300
	Amberlite [®] XAD-4	St-DVB	Rohm & Haas	≥750
	PLRP-S-10	St-DVB	Polymer Lab.	500
	PLRP-S-30	St-DVB	Polymer Lab.	375
Hypercrosslinked	Envi-Chrom P	St-DVB hc	Supelco	800-950
	Bakerbond SDB-1	St-DVB hc.	J.T. Baker	1060
	LiChrolut [®] EN	St-DVB hc.	Merck	1200
	Styrosorb 2m	St-DVB hc.	Purolite Int.	910
	Styrosorb MT-43	St-DVB hc.	Purolite Int.	1050
	Styrosorb MN-150	St-DVB hc.	Purolite Int.	1070
	Chromabond [®] HR-P	St-DVB hc	Macherey-Nagel	1200
	HySphere SH	St-DVB hc.	Spark Holland	> 1000
Amberchrom [™] GC-161m	St-DVB hc.	TosoHaas	900	
Hydrophilic monomer	Amberlite [®] XAD-7	MA-DVB	Rohm & Haas	450
	Amberlite [®] XAD-8	MA-DVB	Rohm & Haas	310
	Oasis [®] HLB	PVP-DVB	Waters	830
	Porapak [™] RDX	PVP-DVB	Waters	n.d.
	Absolut [™] Nexus	MA-DVB	Varian	575
	Discovery [®] DPA-6S	Poliamida	Supelco	n.d
Chemically modified	Bond Elut [®] PPL	St-DVB c.m.	Varian	700
	Isolute [®] ENV +	St-DVB-OH.	IST	1000-1100
	Strata [™] X	St-DVB c.m.	Phenomenex	800
	Chromabond [®] EASY	St-DVB c.m.	Macherey-Nagel	650-700
	Spe-ed [™] Advanta	St-DVB c.m.	Applied Separations	n.d.

hc: hypercrosslinked; MA: methacrylate; PVP: polyvinylpyrrolidone; c.m.: chemically modified; n.d.: no data

HYDROPHILIC POLYMERIC SORBENTS

Sorbents that combine the polymer skeleton (reversed-phase mechanism and π - π interactions) with the occurrence of functional groups (which improve the wetting characteristics, provide better mass transfer and increase possibilities for interaction with functional groups of the analytes) increase the retention of polar compounds. The hydrophilic sorbent can be obtained by copolymerizing monomers containing suitable functional groups or by introducing a functional group to the existing hydrophobic polymers. These two ways of obtaining hydrophilic sorbents are discussed in this section.

Copolymers with a hydrophilic monomer

These sorbents described in this section are macroporous copolymers that are mainly made from a balanced ratio of a hydrophilic monomer (which contributes in the polarity of the resin) and a crosslinked agent, which is generally DVB (which contributes to the increase in the specific surface area), though some of the resins described just have the hydrophilic part. Table 1 shows the properties and characterization of some commercial polymeric sorbents and Table 2 shows the structure of the monomers that make up the sorbents.

Commercially available sorbents


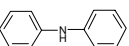







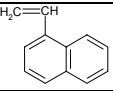


One hydrophilic sorbent recognized world-wide is Oasis[®] HLB (Waters),

which is a macroporous poly(N-vinylpyrrolidone-divinylbenzene) (PVP-DVB) copolymer and has a specific surface area of $\sim 800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (see Tables 1 and 2). As a wide range of applications using the Oasis[®] HLB material has been reported, in this review we include only studies in which Oasis[®] HLB is compared to other SPE materials in the extraction of compounds from aqueous matrix.

A good example is an extensive theoretical study [13] which concluded that a conventional polymeric sorbent (PLRP-S-10) is more suitable for extracting moderate polar compounds, whereas Oasis[®] HLB is better for extracting more polar compounds. Several other papers also report that Oasis[®] HLB is better able to analyse some of the most polar compounds such as aniline, caffeine and phenol than the silica-based [14-16], carbon-based [15] or hydrophobic polymeric sorbents such as PS2 (Sep-Pak, Waters) [17], HySphere SH (Spark Holland) ($>1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [18] and Lichrolut[®] EN (Merck) ($1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [19].

On the other hand, in the extraction of a group of estrogens by on-line SPE [20], HySphere SH (Spark Holland) (Table 1) —which is a hydrophobic polymeric sorbent based on (St-DVB), $>1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ — was preferred because, due to its higher retention, Oasis[®] HLB caused band broadening. This band broadening might have been prevented if the particle size of Oasis[®] HLB (30-60 μm) had been as narrow as the particle size of HySphere SH (5-15 μm).

Table 2. Monomer structure of the cited polymers.

Monomer	Structure	Polymer	Source/reference
Acrylonitrile (AN)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$	AN-DVB	[42]
Amide (AM)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	PAM	Discovery [®] DPA-6S, Supelco
Aniline (ANI)		PANI	[28,29]
Diphenylamine (DPA)		PDPA	[28]
Divinylbenzene (DVB)		St-DVB	See hydrophobic monomers in Table 1, [31] and others
Divinylnaphthalene (DVN)		VN-DVN	[43]
N-methylaniline (NMA)		PNMA	[28]
Methacrylate (MA)	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$	MA-DVB	Absolut [™] Nexus, Varian; XAD-7 & XAD-8, Rohm&Haas
Methacrylonitrile (MAN)	$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{CN}$	MAN-DVB	[42]
Pyrrrol (Py)		PPy	[30]
Styrene (St)		St-DVB	See hydrophobic monomers in Table 1, [31] and others
4-vinylimidazole (4VIm)		4VIm-DVB	[33]
N-vinylimidazole (NVIm)		NVIm-DVB	[32]
Vinylnaphthalene (VN)		VN-DVN	[43]
4-vinylpyridine (4VP)		4VP-DVB	[31]
Vinylpyrrolidone (VP)		PVP-DVB	Oasis [®] HLB & Porapak [™] RDX, Waters

Sorbent particle size can also affect the efficiency of the extraction (recovery) since it can change the number of theoretical plates. However, large differences in the results with sorbent of different particle sizes may also be attributed to charge-to-charge variability. For example, when ibuprofen at 20 ng l^{-1} was extracted from 1 liter of tap water with 200 mg of Oasis[®] HLB with particles of 30 μm or 60 μm , its recoveries varied from 98% to 74%, respectively [21]. These differences could therefore be attributed to something other than just particle size.

The Waters Corporation also commercializes Porapak[™] RDX, which is also a copolymer based on PVP-DVB, though its specific surface area remains unknown (Table 1). Lacorte *et al.* [22] compared the recoveries in the off-line SPE with different sorbents and different quantities of them -Porapak[™] RDX (500 mg) (PVP-DVB), Oasis[®] HLB (30, 60, 200 mg) (PVP-DVB, $830 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and Envi-Chrom P (500 mg) (St-DVB, $800\text{-}950 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)- after percolating 200 ml of sample spiked with a group of chlorobenzidines. In all cases the results were better for Oasis[®] HLB even though less of the sorbent was used.

More recently, Absolut[™] Nexus (Varian) which is a hydrophilic commercial sorbent based on the copolymer of methacrylate-divinylbenzene (MA-DVB) ($575 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (see Tables 1 and 2), has been commercialized. The main application of Absolut[™] Nexus is in the clean-up of complex matrices i.e. biological matrices with the subsequent extraction of compounds [23-25]. In one of these applications [23],

Absolut[™] Nexus was compared to Oasis[®] HLB in the extraction of caffeine metabolite products from biological samples. The recovery rates of these two resins were not significantly different. However, Absolut[™] Nexus was selected for further studies because it had a smaller bed volume and therefore provided higher flushing rates.

Other resins based on polymethacrylate are Amberlite[®] XAD-7 and Amberlite[®] XAD-8 (Rohm & Haas). XAD resins have been used for several years. A recent study [26] compared the sorption properties of phenol, o-cresol and 2-nitrophenol with Amberlite[®] XAD-8 (methacrylate-DVB, $310 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and Amberlite[®] XAD-4 (St-DVB, $\geq 750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (see Table 1). It was demonstrated that the polarity of Amberlite[®] XAD-8 dominated the larger specific surface area of Amberlite[®] XAD-4 in the retention of these phenolic compounds.

The polymer based on polyamide (Table 2) and commercialized under the trademark of Discovery[®] DPA-6S (Supelco) (Table 1) is another polymeric hydrophilic sorbent with few square meters per gram of specific surface area (because it is a linear polymer). To our knowledge, only one application as SPE sorbent has been reported [27]. For the purposes of comparison, this application is discussed in the next section.

In-house synthesized sorbents

As well as the commercial hydrophilic sorbents, some authors have described

the synthesis of polar sorbents, whose retention properties have been tested in SPE of polar compounds. Other authors have tested the properties of the newly synthesized materials by batch equilibration, which can be considered as preliminary studies of SPE. Although batch experiments do not consider factors such as morphological properties (particle size, porous diameter, etc.) or compatibility between sorbents, the retention capacity of the materials can be predicted. We have therefore included several examples in which the materials were evaluated by batch experiments since they may be useful for comparison purposes.

Bagheri and co-workers synthesized several conductive polymers: polyaniline (PANI) [28,29] (the hydrophilic monomer structure and characterization of all the in-house synthesized sorbents in this section are also given in Table 2), poly-N-methylaniline (PNMA) [28], polydiphenylamine (PDPA) [28] and polypyrrole (PPy) [30]. All these polymers have specific areas lower than $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ since they are lineal polymers and have no crosslinked agent. However, the presence of nitrogen atoms in their structures improves polarity and retention towards polar compounds. Results with these conductive polymers were evaluated and compared to other commercial sorbents for the enrichment of polar pollutants from water samples [28-30]. The results for PANI, PNMA, PDPA and PPy were similar to the polymeric Lichrolut[®] EN (St-DVB, $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Merck) and Oasis[®] HLB (PVP-DVB, $\sim 800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Waters) for extracting a group of chlorophenols by off-line SPE-GC-ECD but the results for

phenol were better with the commercial sorbents. The authors attributed the low recovery of phenol with the conductive polymers to the fact that these polymers suffer from a lack of specific surface area and do not trap phenols as efficiently as Oasis[®] HLB or Lichrolut[®] EN.

These results clearly show that, as well as the polarity of the sorbent, the specific surface area also affects the retention of polar compounds. The following studies tested how both specific surface area and polarity of the resin contributed to the retention of polar compounds. To verify which parameter had the greatest effect, different sets of resins were synthesized with hydrophobic character (styrene-divinylbenzene (St-DVB)) and with hydrophilic character (4-vinylpyridine-divinylbenzene (4VP-DVB) [31], N-vinylimidazole-divinylbenzene (NVIm-DVB) [32] and 4-vinylimidazole-divinylbenzene (4VIm-DVB) [33]) (see Table 2), all with a range of specific surface area from a few square meters per gram to about $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and different hydrophilic monomer contents. When these resins were tested as a sorbent for SPE for extracting polar compounds, it was confirmed that both polarity and specific surface area contribute to the retention of the most polar compounds. Figure 1 shows the influence of specific surface area combined with the hydrophilicity of the four above sorbents (St-DVB, 4VP-DVB, NVIm-DVB and 4VIm-DVB) in the extraction of oxamyl - $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3^-$ (a) and phenol - $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ - (b). In both cases, the NVIm-DVB sorbent, which provides the best balance between specific

surface area and hydrophilicity, presented the best recoveries. If we compare the retention behavior of 4VP-DVB and 4VIm-DVB, particularly in the case of phenol (Fig.1b), we can see that, since the higher recoveries were achieved with 4VP-DVB, specific surface area ($710 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ of 4VP-DVB towards $504 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ of 4VIm-DVB) may have a greater effect than nitrogen content (2.14%wt.N of 4VP-DVB towards 8.1%wt.N of 4VIm-DVB).

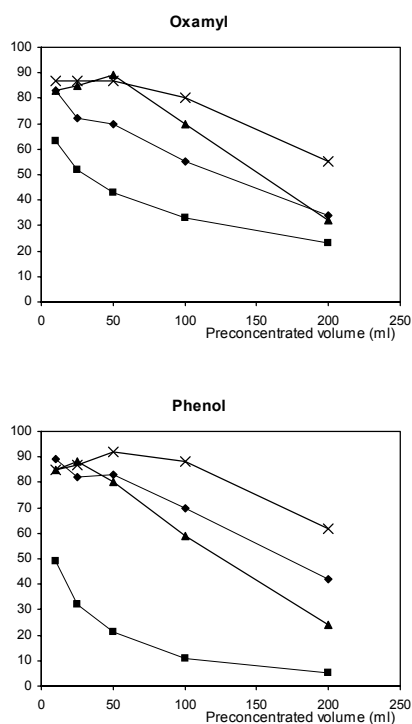


Figure 1. Effect of polarity and specific surface area of the polymer on the recovery values of oxamyl and phenol at volumes of 10-200 ml: (■) St-DVB $728 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; (◆) 4VP-DVB $710 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; %N=2.14; (×) NVIm-DVB $627 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; %N=6.3; (▲) 4VIm-DVB $504 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; %N=8.1. For the polymer structure, see Table 2.

The recoveries for 4VP-DVB and NVIm-DVB sorbents obtained in the on-line SPE of several sample volumes of a mixture of pesticides and phenolic compounds were compared to the recoveries for hypercrosslinked materials based on St-DVB, such as Amberchrom™ GC-161m ($900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), Envi-Chrom P ($800\text{-}950 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and Lichrolut® EN ($1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [34] (Table 1), and Amberchrom™ GC-161m chemically modified with acetyl [35], benzoyl [36], o-carboxibenzoyl [37], 2,4-dicarboxibenzoyl [38] and 2-carboxi-3/4-nitrobenzoyl [38] (the chemical structures of the functional groups that modified the polymers are shown in Figure 2). The results were better with sorbents containing hydrophilic monomer. Moreover, under the same conditions as before, the NVIm-DVB sorbent had similar recoveries to those of Oasis® HLB [33,39], since both combine a high specific surface area ($627 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $\sim 800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectively) and hydrophilic monomer content (6.3 %wt.N and 2.3 %wt.N). On the other hand, the recoveries with 4VIm-DVB sorbent were lower than for Oasis® HLB [33]. These low recoveries may be attributed to the lack of specific surface area ($504 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), since 4VIm-DVB has the highest nitrogen content (8.1 %wt.N).

The prevalence of the hydrophilicity was also confirmed when two hypercrosslinked resins with different oxygen contents and specific surface areas -HXLGp ($908 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 3.96 %wt.O) and HXLGmix ($1889 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 2.95 %wt.O)- were tested in SPE for three phenolic compounds (resorcinol, phenol and 4-nitrophenol) [40]. For

example, the recovery for 300 ml of extracted phenol when HXLGp was used as sorbent was 72%, whereas

when HXLGmix was used, the recovery was down to 33%.

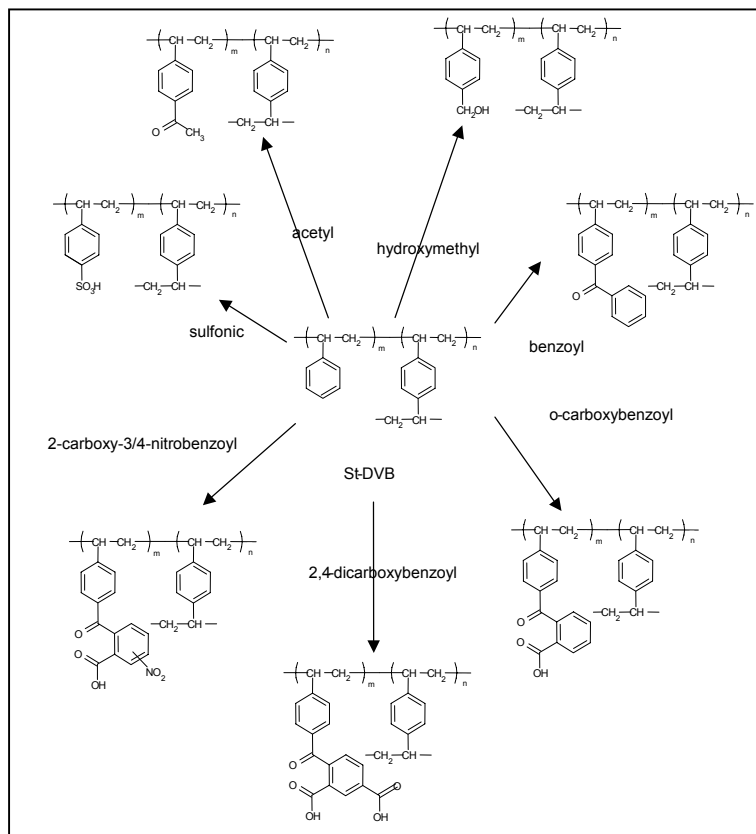


Figure 2. Scheme of the chemically modified polymers.

When hypercrosslinked resins are evaluated, three factors must be considered: specific surface area, porous distribution and hydrophilicity. Hypercrosslinked sorbents have a favorable porous distribution, which is partly responsible for the high specific surface area. An example of these better retention properties for hypercrosslinked resins is shown in Table 3. Taking into account that the

three resins –HXLGp (908 m² g⁻¹, 3.96 %wt.O), Oasis[®] HLB (~800 m² g⁻¹, 2.3 %wt.N and somewhat %wt.O) and NVIm-DVB (627m² g⁻¹, 6.3 %wt.N)- have similar specific surface areas and hydrophilicities and that the better recoveries are achieved for the hypercrosslinked sorbent, we may conclude that the porous morphology in hypercrosslinked resin positively affects the retention of the analytes [41].

Table 3. Recoveries obtained with hypercrosslinked HXLGp and the macroporous Oasis[®] HLB and NVIm-DVB sorbents in on-line SPE for different sample volumes spiked with the group analyte mixture in Milli-Q water. For all conditions see text.

	HXLGp		Oasis [®] HLB		NVIm-DVB
	200 ml	300 ml	200 ml	300 ml	200 ml
Oxamyl	89	86	62	53	55
Methomyl	94	90	46	41	37
DIA	85	84	69	63	n.d
Ph	80	72	60	52	62
DEA	89	88	96	91	n.d
4-NP	97	85	91	90	83
MCPA	80	81	83	86	84

% Relative standard deviations (R.S.D.) (n =3) were lower than 7; n.d. no data.

Figure 3 shows the recoveries of phenol (which can be considered a relevant polar compound in SPE sorbent tests) after percolating 100 ml of phenol under the same conditions by on-line SPE (40mg)-HPLC-UV for all the above sorbents and also for Strata[™] X and Bond Elut[®] PPL, which are commercial, chemically modified sorbents (for more details see the next section).

Throchimczuk *et al.* [42,43] also investigated the effect of specific surface area and hydrophilicity of the synthesized polymers by comparing the efficiency of the resins for extracting some phenolic compounds in batch mode. In a first set of resins [42] based on acrylonitrile (AN) or methacrylonitrile (MAN) (Table 2) with different percentages of (50%, 60% or 70%) DVB, the best sorption properties were for the resins with a fifty-fifty ratio (50%AN-50%DVB or 50%MAN-

50%DVB). On the other hand, when the synthesized resin was based on vinylnaphthalene-divinylnaphthalene (VN-DVN) (Table 2) and had a hydrophobic character, a higher specific surface area was favorable in the retention of phenolic compounds [43].

Functionalized sorbents

Chemically modifying existing polymers is another method for obtaining polar sorbents. This option has been adopted either by the research groups to improve the available sorbents or by the manufacturers.

In-house synthesized sorbents

Fritz developed the first modified resins with the introduction of acetyl [44,45], hydroxymethyl [44,45] or sulfonic [45] groups. Masqué *et al.* also modified the

commercial resin Amberchrom™ GC-161m with such moieties as acetyl [35], benzoyl [36], o-carboxybenzoyl [37], 2-carboxy-3/4-nitrobenzoyl and 2,4-dicarboxybenzoyl [38] (see structure in Fig. 2). When these resins were tested by on-line SPE, the recoveries were higher than their unmodified analogues (see the recovery chart for phenol (Fig. 3)).

Some research groups have modified the hypercrosslinked resins with an amine [11] and carbonyl [11,46] groups. The effect of the occurrence of the functional groups was verified by an increase in the retention capacities when these sorbents were compared in batch experiments.

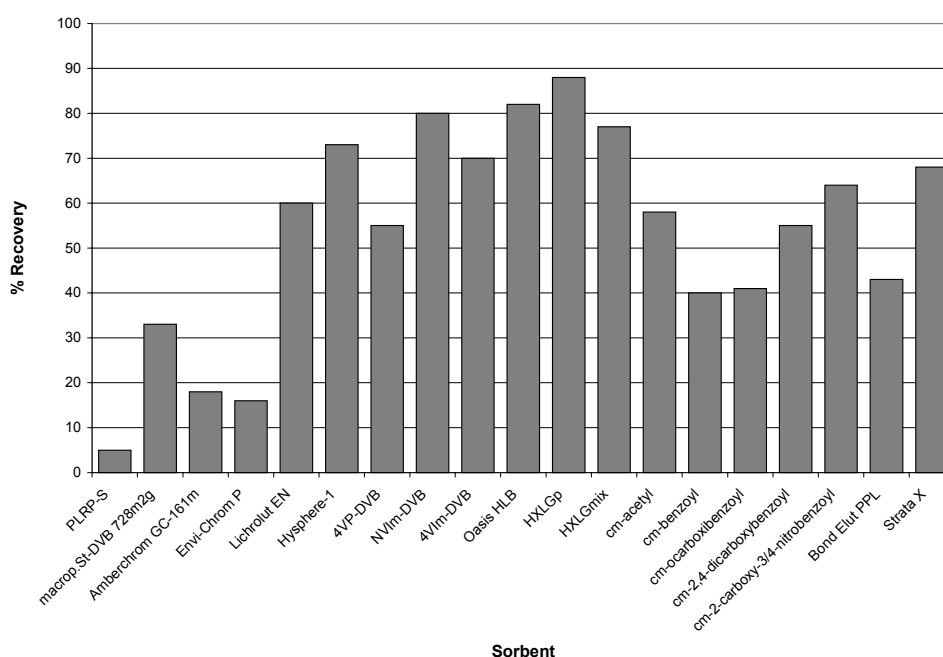


Figure 3. Recoveries of phenol with different polymeric sorbents after the percolation of 100 ml of Milli Q samples under the same conditions by on-line (40 mg) SPE-HPLC-UV. For the polymer characterization see Tables 1 and 2 and Figure 2. cm: chemically modified.

Commercially available sorbents

Concerning the commercial chemically modified resins, the first available was supplied by Varian as Bond Elut® PPL (Table 1), whose functional group, due to patent pending, is unknown. In an earlier study [47], the results obtained

with Bond Elut® PPL for the SPE of the eleven priority EPA phenolic pollutants from water were comparable to those obtained with a chemically modified sorbent with an o-carboxybenzoyl moiety [37].

Although in initial studies [16,48],

Isolute[®] ENV+ (International Sorbent Technology) (Table 1) was considered as just a hydrophobic highly crosslinked St-DVB, it is actually a hydroxylated highly crosslinked St-DVB with a specific surface area of approximately 1000 m² g⁻¹. Some studies have compared Isolute[®] ENV+ to Lichrolut[®] EN [21], Oasis[®] HLB [49,50] or Absolut[™] Nexus [50], with similar or slightly worse results for Isolute[®] ENV+.

More recently, other modified styrenic resins have become available. Strata[™] X (Phenomenex) (~ 800 m² g⁻¹) (Table 1) is a surface-modified St-DVB polymer whose retention mechanisms are hydrophobic, hydrogen-bonding and aromatic.

Like other new hydrophilic sorbents (i. e. Absolut[™] Nexus), Strata[™] X was also used to clean-up biological samples such as plasma [51] and milk [52].

Strata[™] X sorbent has been compared [53] to other commercially available sorbents for the retention of polar compounds in SPE. Strata[™] X (200 mg) was selected from several sorbents—Isolute[®] ENV+, Isolute[®] C18, Oasis[®] HLB, Oasis MCX, Bond Elut[®] C18 and Strata[™] X—as the best phase for extracting a group of pharmaceutical compounds from surface water by off-line SPE. However, after percolating 100 ml of sample, recoveries were no higher than 60% with most compounds (i. e. acetyl-sulfamethoxazole, lofepramine, propranolol and tamoxifen).

On the other hand, when Strata[™] X (1.3 %wt. N, ~ 800 m² g⁻¹) was compared

to the hydrophilic sorbents based on NVIm-DVB (6.3%wt.N, 627 m² g⁻¹) [39] and 4VIm-DVB (8.1%wt.N, 504 m² g⁻¹) [33] and the commercial Oasis[®] HLB (2.3%wt.N, ~ 800 m² g⁻¹) for the extraction of polar pollutants from water samples, the results for Strata[™] X were similar to those for 4VIm-DVB and worse than those for the other two hydrophilic sorbents [33]. Figure 3 shows the results for phenol. These results again confirm that a suitable sorbent for extracting polar compounds should have a proper balance between specific surface area and polar group content.

Another modified St-DVB copolymer is Chromabond[®] EASY (Macherey-Nagel) (650–700 m² g⁻¹) (Table 1), though some authors have claimed that this copolymer is an St-DVB carrying a “weak anion exchanger” [21].

Spe-ed[™] Advanta (Applied Separations) is another commercially available chemically modified sorbent, whose properties are unknown. In a recent study [54] Spe-ed[™] Advanta sorbent presented better recoveries than Isolute[®] ENV+ in the extraction of a group of phenolic compounds.

Comparison between sorbents

This section reports some studies that have compared these new hydrophilic commercial sorbents. In one study [50], for instance, many hydrophilic sorbents (Absolut[™] Nexus, Isolute[®] ENV+, Oasis[®] HLB, Strata[™] X and Chromabond[®] EASY) were tested for the extraction efficiency of persistent organic pollu-

tants (POPs) from human serum. All the hydrophilic sorbents performed well, with high recoveries of all analytes of interest. However, at the maximum bed height used (32 mm) some sorbents caused leaking and back pressure problems; another problem encountered with some bulk supplies of sorbent was lot-to-lot variability in particle size, so there were differences in extraction efficiencies. Strata™ X and Chromabond® EASY were ruled out because they presented these complications. Overall, Oasis® HLB provided the highest recoveries.

Liu *et al.* [27] compared several sorbents for the extraction efficiency of a group of endocrine-disrupting phenolic compounds. Among these sorbents, Strata™ X (Phenomenex), Discovery® DPA-6S (Supelco) and Oasis® HLB (Waters) were tested as polymeric sorbents. Good recoveries for most of the compounds were achieved on Strata™ X (200 mg) and Discovery® DPA-6S (500 mg), but Oasis® HLB (200 mg) showed the best recoveries overall.

Chromabond® EASY, Absolut™ Nexus, Isolute® ENV+ and Oasis® HLB were also compared [21] in the extraction of a group of acidic, neutral and basic pharmaceuticals from water samples. These four sorbents presented similar recoveries for neutral compounds, whereas both acidic and basic pharmaceuticals showed higher retentions with Oasis® HLB. Table 4 shows the results obtained with these four sorbents and other commercial St-DVB-based sorbents [21].

Another feature of hydrophilic sorbents

such as Absolut™ Nexus, Oasis® HLB and Chromabond® EASY, one that is emphasized by the manufacturers, is that the cartridge does not need conditioning before the sample is applied. With the new hydrophilic sorbents, therefore, the traditional SPE process with four steps can be minimized to three steps by eliminating the conditioning part and developing the so-called non-conditioned SPE (NC-SPE) technique.

The NC-SPE method was positively applied [25] when Absolut™ Nexus was used to extract diclofenac from human plasma. The authors stated that the method saved time and money and was easier to perform than the previously published methods. Weigel *et al.* [21] checked the feasibility of Absolut™ Nexus and Chromabond® EASY without the conditioning step by running an extraction with conditioned and non-conditioned cartridge in parallel for the extraction of a group of pharmaceuticals from water. For Chromabond® EASY, most recoveries were the same under both conditions except for acidic compounds, whose recoveries fell to 0%. Moreover, Chromabond® EASY presented co-elution of matrix compounds that prevented the proper quantification of some compounds. For Absolut™ Nexus, almost all recoveries decreased without the conditioning step. According to these authors, another consequence of avoiding the conditioning step before extraction is the higher flow resistance caused by the frits of the cartridge. The non-conditioned step may therefore be advisable, depending on what the conditions and matrix to be extracted are.

Table 4. Recovery rates (RR) and relative standard deviation (R.S.D) of the three replicates extractions (n=3) with some SPE sorbents. Reproduced from reference [21] by permission of Science Publishers and the authors.

Sorbent		Bakerbond SDB-1		Lichrolut EN		Isolute Env +		Chromabond HRP		Chromabond EASY		Abselut Nexus		Oasis HLB	
Polymer type		PS-DVB		PS-DVB-EVB		PS-DVB-OH		PS-DVB		PS-DVB-AX		PS-MA		PS-DVB-NVP	
Surface area (m ² g ⁻¹)		1060		1200		1000		1200		650-700		500-650		810	
Particle size (µm)		40-120		40-120		90		50-100		40/80		65-80		30	
Amount (mg)		200		200		200		500		500		200		200	
Recoveries (%)	log Kow	RR ^a	R.S.D. ^b	RR	R.S.D.	RR	R.S.D.	RR	R.S.D.	RR	R.S.D.	RR	R.S.D.	RR	R.S.D.
Paracetamol	0.3	60	4	37	4	39	22	72	4	50	25	0	0	14	2
Caffeine	-0.1	99	4	91	2	99	9	94	3	99	3	25	2	97	3
DEET	2.0	96	3	100	3	94	6	91	2	100	3	91	3	100	3
Carbamazepine	2.7	100	3	97	2	104	3	95	5	99	3	95	1	101	2
Oxazepam	2.3	65	3	74	2	81	4	27	5	80	4	91	4	98	1
Fluoxetine	-	69	4	80	5	86	7	53	5	86	4	94	4	88	2
Metoprolol	0.6	81	6	79	13	50	14	52	4	79	3	97	2	96	7
Propranolol	1.9	68	4	65	8	36	22	50	6	70	1	90	2	98	4
Estrone	3.7	92	2	75	0	80	3	54	5	71	3	92	1	96	3
17β-Estradiol	4.1	96	2	89	3	101	5	85	5	95	0	95	1	98	2
Clofibric acid	-1.3	54	3	29	1	48	10	25	4	27	3	23	3	83	6
Bezafibrate	-0.4	55	9	55	5	43	9	23	5	18	110	87	2	95	2
Ibuprofen	0.3	46	2	61	4	55	9	6	10	10	25	68	1	98	1
Diclofenac	-0.4	42	6	62	3	38	7	19	4	1	92	90	3	102	2

Conditions: 1 l tap water samples (pH 7.8) spiked at a concentration of 2-5 µg l⁻¹. log Kow: calculated values for pH 8. PS: polystyrene, DVB: divinylbenzene, EVB: ethylvinylbenzene, OH: hydroxy, AX: weak anion exchange, MA: methacrylate, NVP: N-vinylpyrrolidone. ^a n=1; ^b R.S.D. determined from an earlier series (elution volume 70 ml, n=3)

OTHER SORBENT IMPROVEMENTS

Monoliths

So far the shape of the polymers for SPE described in this review has been that of a spherical beads. A new shape to prepare macroporous polymers is by direct polymerization in situ in a mold, producing monoliths. Monoliths are rigid structures with a proper balance between small pores (specific surface area for the required interactions) and large pores (which allow liquid flow at low back pressures).

Monolithic columns have been widely used because they are easy to prepare (which facilitates reproducibility), a wide variety of starting material can be used to prepare them and the results achieved are satisfactory. They have been applied to liquid chromatography (HPLC), electrochromatography (CEC) of small molecules, chiral compounds, proteins and peptides, among others [55,56]. With regard to SPE, the research group of Fréchet and Svec (who has been deeply investigating monolith technology) studied using a monolith column as the material for SPE [57]. They prepared two monoliths with similar specific surface areas ($\sim 400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)—one based on St-DVB and one based on p(2-hydroxyethylmethacrylate-ethylstyrene-divinylbenzene). After checking the suitability of the porous structure, they also tested the retention towards a group of phenolic compounds. Again the results showed that the retentions were higher with the more polar sorbent.

The same research group also applied some hydrophilic monoliths in microscale preparation, developing the on-chip SPE [58] or micro SPE (μSPE) in the needle of the electrospray [59]. So far, however, they have not been used in the extraction of polar compounds.

Using monoliths in SPE to extract polar compounds is therefore simple and straightforward. On the other hand, the need for the monoliths to have a balanced pore structure leads to materials with a lack of specific surface area and therefore with less possible retention of the analytes than those obtained with conventional materials. For this last reason, monolith technology in SPE for polar analytes has not been used as much as in other techniques (e.g. HPLC or CEC) or other compounds (e.g. proteins).

Sorbent without polymer skeleton

Though the main interest in improving the sorbents for SPE is in the field of polymers, other materials have also been evaluated as SPE materials for polar compounds. These materials are discussed in this section.

Silica modifications

Silica gel was chemically modified with such groups as poly(methyloctadecylsiloxane (PMODS) [60], aminopropyl (NH_2) [60], aniline, 3-phenylchloropropylamine and benzylamine [61]. The PMODS and NH_2 modified materials were compared to analogous commercial sorbents with improved recoveries in the analysis of a group of pesticides

in off-line SPE followed by HPLC-UV [60]. When the aniline, 3-phenylchloropropylamine and benzylamine [61] sorbents were compared to the silica C₁₈ commercial sorbent, the recoveries provided by the modified sorbents were lower than those for C₁₈ in the preconcentration of phenolic compounds, but similar or slightly higher for a group of organochloride compounds.

Silica was also modified with β -cyclodextrines (β CD). One application of this sorbent is removing humic acids from water, since β CD combines a hydrophilic exterior and a hydrophobic interior and can trap a wide range of compounds such as humic acids [62].

Multi-walled carbon nanotubes

Carbon nanotubes (CNT) are fullerene (carbon atoms clustering in spherical structures) related structures consisting of graphene cylinders closed at either end with caps containing pentagonal rings. Multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) arise when there are many carbon atoms layers in the wall of the nanotubes. Because of their unique electronic, mechanical and chemical properties, MWNTs have great potential in many fields [63,64]. Among the varied application fields, Cai and co-workers used MWNTs as a sorbent in SPE for extracting a group of endocrine disruptors [63] and a group of phthalates [64] from aqueous samples. In these studies MWNTs were more efficient for extracting pollutants than previously tested fullerene C₆₀ sorbents, [65]. In comparative studies, MWNTs were more effective than or as

effective as C₁₈ or St-DVB based sorbents [63,64].

Although the above studies claimed that MWNTs were promising materials in SPE fields, further work should be done with a wider range of polar compounds to confirm that MWNTs are suitable sorbents for extracting polar pollutants in SPE.

CONCLUSIONS

The development of new sorbents in order to better trap the polar analytes is a growth research field in SPE, as is demonstrated by the wide availability of synthesized and commercial sorbents.

Polymer-based sorbents are the most versatile ones, both for extracting a wide range of analytes or for performing analysis under different matrix conditions. To further improve the retention of polar analytes, a part from the enlargement of the specific surface area, a possibility is the introduction of hydrophilicity. Hydrophilicity in the sorbents can be achieved by copolymerizing a polar monomer or by chemically modifying a hydrophobic structure with a proper functional group.

The polarity of the sorbent surface and a large surface area allow a greater number of two types of interactions (π - π and polar) with the analytes, thus leading to higher recoveries.

A suitable sorbent for extracting the most polar compounds should therefore combine a large specific surface area

and hydrophilicity. Generally, this balance depends on the analyte to be extracted and the experimental conditions.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the *Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació de la Generalitat de Catalunya* for financial support (2001SGR 00319) and for N. Fontanals' predoctoral (2001FI 00641) grant.

REFERENCES

- [1] J.S. Fritz, *Analytical Solid-Phase Extraction*, Wiley-VCH, New York, 1999.
- [2] E.M. Thurman, M.S. Mills, *Solid Phase Extraction - Principles and Practice*, John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [3] C.F. Poole, *Trends Anal. Chem.* 22 (2003) 362.
- [4] J.R. Dean, *Extraction Methods for Environmental Analysis*, John Wiley & Sons cop., New York, 1998.
- [5] N. Masqué, R.M. Marcé, F. Borrull, *Trends Anal. Chem.* 17 (1998) 384.
- [6] N. Masqué, R.M. Marcé, F. Borrull, *Trends Anal. Chem.* 20 (2001) 477.
- [7] M.-C. Hennion, P. Scribe, in D. Barceló (Editor), *Environmental Analysis: Techniques, Applications and Quality Assurance*, Elsevier Science, Amsterdam, 1993, p. 23.
- [8] R. Law, D.C. Sherrington, C. Snape, I. Ando, H. Kurosu, *Macromolecules* 29 (1996) 6284.
- [9] V.A. Davankov, M.P. Tsyurupa, *React. Polym.* 13 (1990) 27.
- [10] V.A. Davankov, M.P. Tsyurupa, M.M. Ilyin, L. Pavlova, *J. Chromatogr. A* 965 (2002) 65.
- [11] Z.C. Zhai, J.L. Chen, Z.H. Fei, H.L. Wang, A.M. Li, Q.X. Zhang, *React. Funct. Polym.* 57 (2003) 93.
- [12] I. Rodríguez, M.P. Llompart, R. Cela, *J. Chromatogr. A* 885 (2000) 291.
- [13] N.C. Dias, C.F. Poole, *Chromatographia* 56 (2002) 269.
- [14] T.N. Decaestecker, E.M. Coopman, C.H. Van Peteghem, J.F. Van Bocxlaer, *J. Chromatogr. A* 789 (2003) 19.
- [15] A. Asperger, J. Efer, T. Koal, W. Engewald, *J. Chromatogr. A* 960 (2002) 109.
- [16] M. Peruzzi, G. Bartolucci, F. Cioni, *J. Chromatogr. A* 867 (2000) 169.
- [17] E. Ayano, H. Kanazawa, M. Ando, T. Nishimura, *Anal. Chim. Acta* 507 (2004) 211.
- [18] R. Wissiack, E. Rosenberg, M. Grasserbauer, *J. Chromatogr. A* 896 (2000) 159.
- [19] R. Carabias-Martínez, E. Rodríguez-Gonzalo, E. Herrero-Hernández, F.J. Sánchez-San Román, M.G. Prado Flores, *J. Chromatogr. A* 950 (2002) 157.
- [20] M.J. López de Alda, D. Barceló, *J. Chromatogr. A* 938 (2001) 145.
- [21] S. Weigel, R. Kallenborn, H. Hühnerfuss, *J. Chromatogr. A* 1023 (2004) 183.

- [22] S. Lacorte, M.-C. Perrot, D. Fraise, D. Barceló, *J. Chromatogr. A* 833 (1999) 181.
- [23] K.A. Georga, V.F. Samanidou, I.N. Papadoyannis, *J. Chromatogr. B* 759 (2001) 209.
- [24] V.F. Samanidou, C.V. Antoniou, I.N. Papadoyannis, *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.* 24 (2001) 2161.
- [25] C. Arcelloni, R. Lanzi, S. Pedercini, G. Molteni, I. Fermo, A. Pontiroli, R. Paroni, *J. Chromatogr. B* 763 (2001) 195.
- [26] Y.H. Wang, S.H. Lin, *Adsorpt. Sci. Technol.* 21 (2003) 849.
- [27] R. Liu, J.L. Zhou, A. Wilding, *J. Chromatogr. A* 1022 (2004) 179.
- [28] H. Bagheri, M. Saraji, *J. Chromatogr. A* 986 (2003) 111.
- [29] H. Bagheri, M. Saraji, D. Barceló, *Chromatographia* 59 (2004) 283.
- [30] H. Bagheri, A. Mohammadi, A. Salemi, *Anal. Chim. Acta* 513 (2004) 445.
- [31] N. Fontanals, R.M. Marcé, M. Galià, F. Borrull, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 41 (2003) 1927.
- [32] N. Fontanals, R.M. Marcé, M. Galià, F. Borrull, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 42 (2004) 2019.
- [33] N. Fontanals, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *Chromatographia* 60 (2004) 511.
- [34] N. Fontanals, P. Puig, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 1035 (2004) 281.
- [35] N. Masqué, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 771 (1997) 55.
- [36] N. Masqué, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *The Analyst* 122 (1997) 425.
- [37] N. Masqué, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 803 (1998) 147.
- [38] N. Masqué, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *Chromatographia* 50 (1999) 21.
- [39] N. Fontanals, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 1030 (2004) 63.
- [40] N. Fontanals, M. Galià, R.M. Marcé, P.A.G. Cormack, F. Borrull, D.C. Sherrington, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* (2004) (in press).
- [41] N. Fontanals, M. Galià, P.A.G. Cormack, R.M. Marcé, D.C. Sherrington, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* (2004) (to be published).
- [42] A.W. Trochimczuk, M. Streat, B. Korlarz, *React. Funct. Polym.* 46 (2001) 259.
- [43] A.W. Trochimczuk, S. Aoki, K. Yamabe, A. Jyo, *Eur. Polym. J.* 38 (2002) 941.
- [44] J.J. Sun, J.S. Fritz, *J. Chromatogr.* 590 (1992) 197.
- [45] J.S. Fritz, P.J. Dumont, L. Schimidt, *J. Chromatogr. A* 691 (1995) 133.
- [46] A. Li, Q. Zhang, G. Zhang, J. Chen, Z. Fei, F. Liu, *Chemosphere* 47 (2002) 981.
- [47] N. Masqué, E. Pocurull, R.M. Marcé, F. Borrull, *Chromatographia* 47 (1998) 176.
- [48] M. Castillo, D. Puig, D. Barceló, *J. Chromatogr. A* 778 (1997) 301.
- [49] J.M.F. Nogueira, T. Sandra, P. Sandra, *J. Chromatogr. A* 996 (2003) 133.
- [50] C.D. Sandau, A. Sjodin, M.D. Davis, J.R. Barr, V.L. Maggio, A.L. Watermann, K.E. Pretson, J.L.

- Preau, D.B. Barr, L.L. Neddham, D.G. Patterson, *Anal. Chem.* 75 (2003) 71.
- [51] D.G. Watson, F.G. Araya, P.J. Galloway, T.J. Beattie, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 35 (2004) 87.
- [52] M.D. Marazuela, M.C. Moreno-Bondi, *J. Chromatogr. A* 1034 (2004) 25.
- [53] M.J. Hilton, K.V. Thomas, *J. Chromatogr. A* 1015 (2003) 129.
- [54] G. Sirvent, M. Hidalgo, V. Salvadó, *J. Sep. Sci.* 27 (2004) 613.
- [55] H. Zou, X. Huang, M. Ye, Q. Luo, *J. Chromatogr. A* 954 (2002) 5.
- [56] F. Svec, J.M.J. Fréchet, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 34.
- [57] S. Xie, F. Svec, J.M. Fréchet, *Chem. Mater.* 10 (1998) 4072.
- [58] C. Yu, M. Davey, F. Svec, J.M.J. Fréchet, *Anal. Chem.* 73 (2001) 5088.
- [59] D.S. Peterson, T. Rohr, F. Svec, J.M.J. Fréchet, *Anal. Chem.* 75 (2003) 5328.
- [60] L.F.C. Melo, C.H. Collins, I.C.S.F. Jardim, *J. Chromatogr. A* 1032 (2004) 51.
- [61] T.M. Pizzolato, J.L. Foschiera, F. Gomes, A.M. Geller, A. Lopes, M.C. Ruaro, J.H.Z. dos Santos, *J. Sep. Sci.* 26 (2003) 1180.
- [62] C. Liu, N. Naismith, *J. Economy, J. Chromatogr. A* 1036 (2004) 113.
- [63] Y.Q. Cai, G.B. Jiang, J.F. Liu, Q.X. Zhou, *Anal. Chem.* 75 (2003) 2517.
- [64] Y.Q. Cai, G.B. Jiang, J.F. Liu, Q.X. Zhou, *Anal. Chim. Acta* 494 (2003) 149.
- [65] E. Ballesteros, M. Gallego, M. Valcárcel, *J. Chromatogr. A* 869 (2000) 101.

2.8 BIBLIOGRAFIA

1. J.S. Fritz, *Analytical Solid-Phase Extraction*, Wiley-VCH, New York, 1999.
2. D.C. Sherrington, *Chem. Commun.* (1998) 2275.
3. O. Okay, *Prog. Polym. Sci.* 25 (2000) 711.
4. K. Lewandowski, F. Svec, J.M.J. Fréchet, *J. Appl. Polym. Sci.* 67 (1998) 597.
5. O. Okay, *J. Appl. Polym. Sci.* 74 (1999) 2181.
6. M.A.F.S. Neves, F.M.B. Coutinho, M.L. Dias, R.A. Simao, *J. Appl. Polym. Sci.* 84 (2002) 541.
7. E. Erbay, O. Okay, *J. Appl. Polym. Sci.* 71 (1999) 1055.
8. N. Jayaswal, S. Sinha, A. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.* 79 (2001) 1735.
9. F.M.B. Coutinho, G.M. Alves, M.A.F.S. Neves, M.L. Dias, B.S. Chagas, *Macromol. Symp.* 151 (2000) 399.
10. W. Kanwansupamonkon, S. Damronglerd, S. Kiatkamjornwong, *J. Appl. Polym. Sci.* 85 (2002) 654.
11. S.M. Howdle, K. Jerábek, V. Leocorbo, P.C. Marr, D.C. Sherrington, *Polymer* 41 (2000) 7273.
12. Q. Ching Wang, F. Svec, J.M.J. Fréchet, *Polymer Bulletin* 28 (1992) 569.
13. D.C. Sherrington, in P. Hodge, D.C. Sherrington (Editors), *Polymer-Supported Reactions in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, 1980, p. 1.
14. B.P. Santora, M.R. Gagné, K.G. Moloy, N.S. Radu, *Macromolecules* 34 (2001) 658.
15. F. Svec, J.M.J. Fréchet, *Macromolecules* 28 (1995) 7580.
16. G. Moad, J. Chiefari, R.T.A. Mayadunne, C.L. Moad, A. Postma, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Macromol. Symp.* 182 (2002) 65.
17. H. Ni, Y. Du, G. Ma, M. Nagai, S. Omi, *Macromolecules* 34 (2001) 6577.

18. F.M.B. Coutinho, C.C.R. Barbosa, S.M. Rezende, *Eur. Polym. J.* 31 (1995) 1243.
19. I.C. Poinescu, C.-D. Vlad, *Eur. Polym. J.* 33 (1997) 1515.
20. A.-R. Mahdavian, S. Khoee, *React. Funct. Polym.* 50 (2002) 217.
21. E. Farber, in J.I. Kroschwitz (Editor), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1983, p. 443
22. S. Foti, P. Maravinga, G. Montecarlo, in J.I. Kroschwitz (Editor), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1983, p. 125.
23. E. Erbay, T. Bilgic, in J.C. Salamone (Editor), *Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC I Press, Boca Raton, 1996, p. 6768.
24. J. Hradil, M.J. Benes, Z. Plitchta, *React. Funct. Polym.* 44 (2000) 259.
25. P.M. van Berkel, D.C. Sherrington, *Polymer* 37 (1997) 1431.
26. F.M.B. Coutinho, G.V. Teixeira, C.C.R. Barbosa, *J. Appl. Polym. Sci.* 67 (1998) 781.
27. D.C. Sherrington, A. Lanver, H.G. Schmanalz, B. Wilson, X.W. Ni, S. Yuan, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 3656.
28. E.M. Thurman, M.S. Mills, *Solid-Phase Extraction - Principles and Practice*, John Wiley & Sons, New York, 1998.
29. C.W. Huck, G.K. Bonn, *J. Chromatogr. A* 885 (2000) 51.
30. I. Rodríguez, M.P. Llompert, R. Cela, *J. Chromatogr. A* 885 (2000) 291.
31. I. Ferrer, D. Barceló, *Trends Anal. Chem.* 18 (1999) 180.
32. N. Masqué, R.M. Marcé, F. Borrull, *Trends Anal. Chem.* 17 (1998) 384.
33. D. Puig, D. Barceló, *Chromatographia* 40 (1995) 435.
34. C. Hidalgo, J.V. Sancho, F.J. López, F. Hernández, *J. Chromatogr. A* 823 (1998) 121.
35. V. Pichon, M.-C. Hennion, *J. Chromatogr. A* 665 (1994) 269.
36. E. Pocurull, G. Sánchez, F. Borrull, R.M. Marcé, *J. Chromatogr. A* 696 (1995) 31.

37. E. Pocurull, M. Calull, R.M. Marcé, F. Borrull, *Chromatographia* 38 (1994) 579.
38. E. Ballesteros, M. Gallego, M. Valcárcel, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 2071.
39. D. Puig, D. Barceló, *J. Chromatogr. A* 733 (1996) 371.
40. R.M. Marcé, H. Prosen, C. Crespo, M. Calull, F. Borrull, U.A.Th. Brinkman, *J. Chromatogr.* 696 (1995) 63.
41. E. Pocurull, R.M. Marcé, F. Borrull, J.L. Bernal, L. Toribio, M.L. Serna, *J. Chromatogr. A* 755 (1996) 67.
42. R. Law, D.C. Sherrington, C. Snape, I. Ando, H. Kurosu, *Macromolecules* 29 (1996) 6284.
43. V.A. Davankov, M.P. Tsyurupa, *React. Polym.* 13 (1990) 27.
44. C.S. Sychov, M.M. Ilyin, V.A. Davankov, K.O. Sochilina, *J. Chromatogr. A* 1030 (2004) 17.
45. M.P. Tsyurupa, V.A. Davankov, *React. Funct. Polym.* 53 (2002) 193.
46. V.A. Davankov, C.S. Sychov, M.M. Ilyin, K.O. Sochilina, *J. Chromatogr. A* 987 (2003) 67.
47. R. Joseph, W.T. Ford, S. Zhang, M.P. Tsyurupa, A.V. Pastukhov, V.A. Davankov, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 35 (1997) 695.
48. M.P. Tsyurupa, L.A. Maslova, A.I. Andreeva, T.A. Mrachkovskaya, V.A. Davankov, *React. Polym.* 25 (1995) 69.
49. I.C. Konstantakopoulos, A.G. Andreopolous, *Pure Appl. Chem.* 34 (1997) 907.
50. M.P. Tsyurupa, M.M. Ilyin, A.I. Andreeva, V.A. Davankov, *Fresenius J. Anal. Chem.* 352 (1995) 672.
51. V.V. Podlesnyuk, J. Hradil, E. Králova, *React. Funct. Polym.* 42 (1999) 181.
52. A.V. Pastukhov, M.P. Tsyurupa, V.A. Davankov, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 37 (1999) 2324.
53. V.A. Davankov, A.V. Pastukhov, M.P. Tsyurupa, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 38 (2000) 1553.

54. B. Gawdzik, J. Osypiuk, *Chromatographia* 54 (2001) 323.
55. V.V. Azanova, J. Hradil, *React. Funct. Polym.* 41 (1999) 163.
56. C. Zhou, J. Yan, Z. Cao, *J. Appl. Polym. Sci.* 83 (2002) 1668.
57. A. Li, Q. Zhang, G. Zhang, J. Chen, Z. Fei, F. Liu, *Chemosphere* 47 (2002) 981.
58. P. Veverka, K. Jerábek, *React. Funct. Polym.* 59 (2004) 71.
59. J. Hradil, E. Kralova, *Polymer* 39 (1998) 6041.
60. P. Verveka, K. Jerábek, *React. Funct. Polym.* 41 (1999) 21.
61. C.-G. Oh, J.-H. Ahn, S.-K. Ihm, *React. Funct. Polym.* 57 (2003) 103.
62. J. Cortés, PhD Thesis, University of Strathclyde (2003) Glasgow.
63. Y. Qiu, J. Chen, A. Li, Q. Zhang, Z. Fei, Z. Zhai, F. Liu, *Adsorpt. Sci. Technol.* 21 (2003) 809.
64. A.G. Theodoropoulos, I.C. Konstanatakopoulos, in J.C. Salamone (Editor), *Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC I Press, Boca Raton, 1996, p. 1542.
65. Z. Xu, Q. Zhang, J. Chen, L. Wang, G.K. Anderson, *Chemosphere* 38 (1999) 2003.
66. P. Tölgyessy, I. Liska, *J. Chromatogr. A* 657 (1999) 247.
67. E. Mallat, D. Barceló, *J. Chromatogr. A* 823 (1998) 129.
68. A. Fernandez-Alba, A. Agüera, M. Contreras, G. Peñuela, I. Ferrer, D. Barceló, *J. Chromatogr. A* 823 (1998) 35.
69. O. Fiehn, M. Jekel, *Anal. Chem.* 68 (1996) 3083.
70. J.M. Soriano, J. Jiménez, M.J. Redondo, J.C. Moltó, *J. Chromatogr. A* 822 (1998) 67.
71. M.C. Alonso, M. Castillo, D. Barceló, *Anal. Chem.* 71 (1999) 2586.
72. R.J.C.A. Steen, A.C. Hogenboom, P.E.G. Leonards, R.A.L. Peerboom, W.P. Cofino, U.A.Th. Brinkman, *J. Chromatogr. A* 857 (1999) 157.
73. I. Tolosa, B. Douy, F.P. Carvalho, *J. Chromatogr. A* 864 (1999) 121.
74. D. Martínez, F. Borrull, M. Calull, *J. Chromatogr. A* 827 (1998) 105.

75. E. Pocurull, M. Calull, R.M. Marcé, F. Borrull, J. Chromatogr. A 719 (1996) 105.
76. R. Wissiack, E. Rosenberg, M. Grasserbauer, J. Chromatogr. A 896 (2000) 159.
77. J. Patsias, E. Papadopoulou-Morkidou, J. Chromatogr. A 904 (2000) 171.
78. J. Lukaczyk, E. Lekawska, E. Zielinska, Macromol. Symp. 164 (2001) 247.
79. D. Horák, M.J. Benes, React. Funct. Polym. 45 (2000) 189.
80. Z. Pelzbauer, J. Lukás, F. Svec, J. Kájál, J. Chromatogr. 171 (1979) 101.
81. V. Smigol, F. Svec, J. Appl. Polym. Sci. 48 (1993) 2033.
82. J. Hradil, M. Wojaczynskz, F. Svec, B.N. Korlarz, React. Polym. 4 (1986) 277.
83. V.V. Podlesnyuk, J. Hradil, R.M. Marutovskij, N.A. Klimenko, L.E. Fridman, React. Funct. Polym. 33 (1997) 275.
84. C.T. Lima Luz, F.M.B. Coutinho, Polymer 42 (2001) 4931.
85. F.M.B. Coutinho, D.L. Carvalho, M.L. La Torre Aponte, C.C.R. Barbosa, Polymer 42 (2001) 43.
86. C.T. Lima Luz, F.M.B. Coutinho, Eur. Polym. J. 36 (2000) 547.
87. A.W. Trochimczuk, M. Streat, B. Korlarz, React. Funct. Polym. 46 (2001) 259.
88. A.W. Trochimczuk, S. Aoki, K. Yamabe, A. Jyo, Eur. Polym. J. 38 (2002) 941.
89. A.W. Trochimczuk, S. Aoki, K. Yamabe, A. Jyo, Eur. Polym. J. 38 (2002) 1175.
90. A. Ziaková, E. Brandsteterová, J. Liq. Chrom. & Rel. Technol. 25 (2002) 3017.
91. D.C. Delinsky, K. Srinivasan, H.M. Solomon, M.G. Bartlett, J. Liq. Chrom. & Rel. Technol. 25 (2002) 113.
92. M. Rizzo, D. Ventrice, F. Monforte, S. Procopio, G. De Sarro, M. Anzini, A. Cappelli, F. Makovec, J. Pharm. Biomed. Anal. 35 (2004) 321.

93. D.A. Azebedo, S. Lacorte, P. Viana, D. Barceló, *Chromatographia* 53 (2001) 113.
94. D.A. Azebedo, S. Lacorte, T. Vinhas, P. Viana, D. Barceló, *J. Chromatogr. A* 879 (2000) 13.
95. R. Bossi, K.V. Vejrup, B.B. Mogensen, W.A.H. Asman, *J. Chromatogr. A* 957 (2002) 27.
96. L. Gomides, C.W. Götz, M. Ruff, H.P. Singer, S.R. Müller, *J. Chromatogr. A* 1028 (2004) 277.
97. S. Öllers, H.P. Singer, P. Fässler, S.R. Müller, *J. Chromatogr. A* 911 (2001) 225.
98. D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber, H.T. Buxton, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1202.
99. M.D. Prat, J. Benito, R. Compañó, J.A. Hernández-Arteseros, M. Granados, *J. Chromatogr. A* 1041 (2004) 27.
100. J.D. Cahill, E.T. Furlong, M.R. Burkhardt, D. Kolpin, L.G. Anderson, *J. Chromatogr. A* 1041 (2004) 171.
101. M.J. López de Alda, D. Barceló, *J. Chromatogr. A* 938 (2001) 145.
102. E. Ayano, H. Kanazawa, M. Ando, T. Nishimura, *Anal. Chim. Acta* 507 (2004) 211.
103. T.N. Decaestecker, E.M. Coopman, C.H. Van Peteghem, J.F. Van Bocxlaer, *J. Chromatogr. A* 789 (2003) 19.
104. A. Asperger, J. Efer, T. Koal, W. Engewald, *J. Chromatogr. A* 960 (2002) 109.
105. T. Koal, A. Asperger, J. Efer, W. Engewald, *Chromatographia* 57 (2003) S93.
106. N.C. Dias, C.F. Poole, *Chromatographia* 56 (2002) 269.
107. M. Peruzzi, G. Bartolucci, F. Cioni, *J. Chromatogr. A* 867 (2000) 169.
108. S. Lacorte, D. Fraisse, D. Barceló, *J. Chromatogr. A* 857 (1999) 97.
109. S. Lacorte, M.-C. Perrot, D. Fraise, D. Barceló, *J. Chromatogr. A* 833 (1999) 181.
110. W. Aher, E. Scherwenk, W. Buchberger, *J. Chromatogr. A* 910 (2001) 69.

111. M. Farré, I. Ferrer, A. Ginebreda, M. Figueras, L. Olivella, L. Tirapu, M. Vilanova, D. Barceló, J. Chromatogr. A 938 (2001) 187.
112. R. Carabias-Martínez, E. Rodríguez-Gonzalo, E. Herrero-Hernández, F.J. Sánchez-San Román, M.G. Prado Flores, J. Chromatogr. A 950 (2002) 157.
113. R. Carabias-Martínez, E. Rodríguez-Gonzalo, E. Herrero-Hernández, J. Hernández-Méndez, Anal. Chim. Acta 517 (2004) 71.
114. A. Asperger, J. Efer, T. Koal, W. Engewald, J. Chromatogr. A 937 (2001) 65.
115. G.R. Aiken, E.M. Thurman, R.L. Malcom, H.F. Walton, Anal. Chem. 51 (1979) 1799.
116. K.A. Georga, V.F. Samanidou, I.N. Papadoyannis, J. Chromatogr. B 759 (2001) 209.
117. J. Giacometti, A. Milosevic, C. Milin, J. Chromatogr. A 976 (2002) 47.
118. C. Arcelloni, R. Lanzi, S. Pedercini, G. Molteni, I. Fermo, A. Pontiroli, R. Paroni, J. Chromatogr. B 763 (2001) 195.
119. www.varianinc.com, (2004).
120. H. Bagheri, M. Saraji, J. Chromatogr. A 910 (2001) 87.
121. H. Bagheri, M. Saraji, J. Chromatogr. A 986 (2003) 111.
122. H. Bagheri, A. Mohammadi, J. Chromatogr. A 1015 (2003) 23.
123. H. Bagheri, A. Mohammadi, A. Salemi, Anal. Chim. Acta 513 (2004) 445.
124. I.M. Abrams, J.R. Millar, React. Funct. Polym. 35 (1997) 7.
125. A. Guyot, in D.C. Sherrington, P. Hodge (Editors), Synthesis and Separations Using Functional Polymers, John Wiley & Sons, New York, 1988, p. 1.
126. J.J. Sun, J.S. Fritz, J. Chromatogr. 522 (1990) 95.
127. N. Masqué, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, J. Chromatogr. A 771 (1997) 55.
128. N. Masqué, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, The Analyst 122 (1997) 425.

129. N. Masqué, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 803 (1998) 147.
130. N. Masqué, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *Chromatographia* 50 (1999) 21.
131. M.W. Jung, K.H. Ahn, Y. Lee, K.P. Kim, T.P. Jung, I.R. Paeng, J.S. Rhee, K.J. Paeng, *J. Chromatogr. A* 917 (2001) 87.
132. D.G. Kim, M.W. Jung, I.R. Paeng, J.S. Rhee, K.J. Paeng, *Microchem. J.* 63 (1999) 134.
133. A. Denizli, G. Ökan, M. Uçar, *J. Appl. Polym. Sci.* 83 (2002) 2411.
134. A. Li, Q. Zhang, J. Chen, Z. Fei, C. Long, *React. Funct. Polym.* 49 (2001) 225.
135. B.C. Pan, Y. Xiong, A.M. Li, J.L. Chen, Q.X. Zhang, X.Y. Jin, *React. Funct. Polym.* 53 (2002) 63.
136. Z.C. Zhai, J.L. Chen, Z.H. Fei, H.L. Wang, A.M. Li, Q.X. Zhang, *React. Funct. Polym.* 57 (2003) 93.
137. K. Sreenivasan, *J. Appl. Polym. Sci.* 83 (2002) 2184.
138. A. Lo Balbo, J. Hurst, V. Campo Dall'Orto, I. Rezzano, *J. Appl. Polym. Sci.* 81 (2001) 3038.
139. J.J. Sun, J.S. Fritz, *J. Chromatogr.* 590 (1992) 197.
140. J.S. Fritz, P.J. Dumont, L. Schimidt, *J. Chromatogr. A* 691 (1995) 133.
141. P.J. Dumont, J.S. Fritz, *J. Chromatogr. A* 691 (1995) 123.
142. N. Masqué, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *J. High Resol. Chromatogr.* 22 (1999) 547.
143. N. Masqué, E. Pocurull, R.M. Marcé, F. Borrull, *Chromatographia* 47 (1998) 176.
144. N. Masqué, R.M. Marcé, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 793 (1998) 257.
145. I. Ferrer, D. Barceló, *J. Chromatogr. A* 778 (1997) 161.
146. J.M.F. Nogueira, T. Sandra, P. Sandra, *J. Chromatogr. A* 996 (2003) 133.
147. E. Jiménez, D. Roy, D. Barrón, J. Barbosa, *Electrophoresis* 25 (2004) 65.

148. L. Nozal, L. Arce, B.M. Simonet, A. Ríos, M. Valcárcel, *Anal. Chim. Acta* 517 (2004) 89.
149. M.J. Hilton, K.V. Thomas, *J. Chromatogr. A* 1015 (2003) 129.
150. R. Liu, J.L. Zhou, A. Wilding, *J. Chromatogr. A* 1022 (2004) 179.
151. S. Weigel, R. Kallenborn, H. Hühnerfuss, *J. Chromatogr. A* 1023 (2004) 183.
152. C.D. Sandau, A. Sjodin, M.D. Davis, J.R. Barr, V.L. Maggio, A.L. Watermann, K.E. Pretson, J.L. Preau, D.B. Barr, L.L. Neddham, D.G. Patterson, *Anal. Chem.* 75 (2003) 71.
153. G. Sirvent, M. Hidalgo, V. Salvadó, *J. Sep. Sci.* 27 (2004) 613.
154. C. Legido-Quigley, N.W. Smith, *J. Chromatogr. A* 1042 (2004) 61.
155. L.W. Lim, K. Hirose, S. Tatsumi, H. Uzu, M. Mizukami, T. Takeuchi, *J. Chromatogr. A* 1033 (2004) 205.
156. X. Sun, Z. Chai, *J. Chromatogr. A* 943 (2002) 209.
157. B. Buszewski, M. Szumski, S. Sus, *LC-GC Europe* (2002) 792.
158. X. Huang, Zhang, G.A. Schultz, J. Henion, *Anal. Chem.* 74 (2002) 2336.
159. B. Mayr, G. Holz, K. Eder, M.R. Buchmeiser, C.G. Huber, *Anal. Chem.* 74 (2002) 6080.
160. H. Zou, X. Huang, M. Ye, Q. Luo, *J. Chromatogr. A* 954 (2002) 5.
161. N. Tanaka, H. Kobayashi, N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, K. Hosoya, T. Ikegami, *J. Chromatogr. A* 965 (2002) 35.
162. W.Y. Yan, Z.C. Zhang, R.Y. Gao, C. Yan, Q.S. Wang, *J. Liq. Chromatogr. & Rel. Technol.* 25 (2002) 2963.
163. D. Hoegger, R. Freitag, *J. Chromatogr. A* 914 (2001) 211.
164. C. Yu, F. Svec, J.M.J. Fréchet, *Electrophoresis* 21 (2001) 120.
165. E.C. Peters, M. Petro, F. Svec, J.M.J. Fréchet, *Anal. Chem.* 70 (1998) 2288.
166. T.B. Stachowiak, F. Svec, J.M.J. Fréchet, *J. Chromatogr. A* 1044 (2004) 97.
167. H. Becker, C. Gartner, *Electrophoresis* 21 (2001) 12.
168. T. Rohr, C. Yu, F. Svec, J.M.J. Fréchet, *Electrophoresis* 22 (2001) 3959.

169. F. Svec, *LC/GC* 16 (2003) 24.
170. F. Svec, J.M.J. Fréchet, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 34.
171. S. Xie, F. Svec, J.M.J. Fréchet, *J. Appl. Polym. Sci.* 35 (1997) 1013.
172. C. Yu, M. Xu, F. Svec, J.M.J. Fréchet, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 40 (2002) 755.
173. F. Svec, J.M.J. Fréchet, *Chem. Mater.* 7 (1995) 707.
174. S. Xie, F. Svec, J.M. Fréchet, *Chem. Mater.* 10 (1998) 4072.
175. S. Miyazaki, K. Morisato, N. Ishizuka, H. Minakuchi, Y. Shintani, M. Furuno, K. Nakanishi, *J. Chromatogr. A* 1043 (2004) 19.
176. D.S. Peterson, T. Rohr, F. Svec, J.M.J. Fréchet, *Anal. Chem.* 75 (2003) 5328.
177. C. Yu, M. Davey, F. Svec, J.M.J. Fréchet, *Anal. Chem.* 73 (2001) 5088.
178. C. Liu, N. Naismith, *J. Economy, J. Chromatogr. A* 1036 (2004) 113.
179. Y.Q. Cai, G.B. Jiang, J.F. Liu, Q.X. Zhou, *Anal. Chem.* 75 (2003) 2517.
180. Y.Q. Cai, G.B. Jiang, J.F. Liu, Q.X. Zhou, *Anal. Chim. Acta* 494 (2003) 149.

3. PART EXPERIMENTAL I RESULTATS

EXPERIMENTAL PART & RESULTS

Tal i com s'ha descrit en el capítol anterior, els sorbents polimèrics són els que presenten resultats més satisfactoris i aplicacions més versàtils en el seu ús per a l'extracció mitjançant SPE d'analits polars en mostres aquoses. No obstant, els sorbents polimèrics convencionals encara presenten limitacions reflexades en les baixes recuperacions pels analits més polars del conjunt. Per aquest motiu durant els últims anys s'han anat desenvolupant diferents estudis centrats en la millora dels esmentats sorbents. Aquestes millores es poden classificar en:

1. Modificació química del copolímer d'St-DVB, mitjançant la introducció d'un grup polar que confereixi caràcter polar a la reïna.
2. Síntesi de sorbents altament entrecreuats, per tal d'obtenir una àrea superficial més gran que es tradueix en més interaccions π - π entre el sorbent i els analits d'interès.
3. Obtenció d'un copolímer on un dels seus monòmers tingui caràcter polar i li proporcionï aquesta característica al polímer.

En treballs anteriors del nostre grup de recerca es va investigar la modificació química del copolímer d'St-DVB, i es van obtenir resultats satisfactoris quant a la millora de la recuperació. En la present Tesi Doctoral s'ha treballat en els dos últims punts amb l'objectiu de millorar els resultats i reduir les limitacions que presenten els sorbents polimèrics ja existents al mercat i els anteriorment desenvolupats en el grup de recerca, bàsicament, en l'extracció dels analits més polars.

En aquest capítol s'inclou la part experimental i els resultats obtinguts en els estudis realitzats durant la present Tesi Doctoral. Aquests resultats han estat publicats en diferents revistes científiques, de manera que es presenten en format d'articles. Prèviament a cada treball s'inclou una introducció en la qual s'indiquen els objectius del treball, així com la innovació de cada treball en el moment de la seva realització i es comenten el resultats més rellevants obtinguts en cada cas.

La part experimental es divideix en quatre apartats, cadascun (excepte el tercer apartat) dels quals se separa en dues parts. La primera part de cada apartat inclou la síntesi i optimització de la mateixa amb la finalitat d'aconseguir sorbents polimèrics que combinin adequadament les propietats d'elevada àrea superficial i contingut d'àtom polar, seguida d'una avaluació preliminar dels sorbents per a comprovar les propietats de retenció dels sorbents sintetitzats. En la segona part s'hi troben els treballs realitzats on s'aplica un sorbent de cada sèrie dels sintetitzats, que ha estat seleccionat perquè presenta les millors propietats morfològiques i de sorció, en l'extracció de compostos de polaritat elevada mitjançant SPE acoblada a HPLC-UV. En aquesta part també s'avalua comparativament el sorbent sintetitzat a altres sorbents de característiques similars i finalment s'aplica el mètode d'extracció per a l'anàlisi d'analits polars en mostres d'aigua. Aquesta estructura se segueix en els quatre apartats de forma contínua, per tant cada apartat inclou un primer article on es descriu la síntesi del sorbent seguit per un segon article on s'estudia l'aplicació del sorbent per SPE de compostos polars. A l'apartat 3, s'inclou un estudi que combina, de manera menys extensiva que en la resta d'estudis, la part de síntesi i aplicació en un mateix treball.

En els tres primers apartats es descriuen reïnes macroporoses obtingudes mitjançant polimerització en suspensió i es caracteritzen per ser copolímers on un dels monòmers és polar, i aporta hidrofilitat a la reïna resultant, mentre que l'altre és l'agent entrecreuant, que propicia l'augment de l'àrea superficial, obtenint-se reïnes amb àrees superficials no superiors a $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. En l'apartat 4 les reïnes són de naturalesa *hypercrosslinked*. Aquestes reïnes *hypercrosslinked* s'han obtingut per post-entrecreuament d'un precursor adequat i presenten àrees superficials de fins a prop de $1900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; i la part hidrofílica ve introduïda per un procés d'hidròlisi en l'etapa de síntesi del precursor.

El sorbent de cadascuna de les sèries que presenta millors propietats morfològiques i/o químiques i de retenció s'ha seleccionat per a la corresponent part d'aplicació, que s'inclou en la segona part de cadascun dels apartats, excepte en l'apartat 3. Per a l'aplicació s'empren els nous sorbents en l'SPE acoblada en línia, encara que en l'estudi de l'apartat 2 també s'avalua la modalitat d'SPE fora de línia, a un cromatògraf de líquids utilitzant com a sistema de detecció un detector UV.

El conjunt d'analits que s'han seleccionat són diversos plaguicides i compostos fenòlics que tenen com a característica comuna que són analits d'interès mediambiental amb una elevada polaritat (l'estructura d'aquests analits es mostra a l'Annex II). Aquests nous sorbents han estat avaluats i comparats amb altres sorbents polimèrics de propietats similars. Una altra característica comuna de tots els estudis d'aplicació és que en la primera etapa d'avaluació dels nous sorbents es realitza emprant solucions estandard, i posteriorment el mètode emprant cadascun dels nous sorbents es valida per matrius aquoses, com aigua de l'aixeta, de riu o d'una planta depuradora d'aigües residuals urbanes.

Finalment, en l'últim apartat d'aquest capítol, es comenten i discuteixen de manera global els resultats obtinguts en tots aquests estudis.

Polymeric sorbents give the most satisfactory results and have the widest range of applications in the SPE extraction of polar analytes in water samples. However, conventional polymeric sorbents still have some drawbacks, which mean that recoveries are low for most polar compounds of the group. In recent years, various studies have attempted to improve the performance of conventional polymeric sorbents. These improvements can be classified into the following three types:

1. Chemical modification of the styrene-divinylbenzene (St-DVB) polymer by introducing a polar functional group to make the resin polar.
2. Synthesis of hypercrosslinked sorbents to obtain resins with a high specific surface area and, therefore, more π - π interactions between the sorbents and the analytes.
3. Development of copolymers in which one of the monomers is polar and transfers its polarity to the polymer.

In previous studies our research group chemically modified St-DVB polymers and then used the new sorbents in SPE. The recovery results were satisfactory. In the present Thesis we have investigated the two last points in an attempt to improve the results obtained with the commercially available sorbents and the sorbents modified by our research group, mainly in the extraction of the most polar compounds.

This chapter includes the experimental part and the results of the studies made during the present Thesis. These results have been published in different scientific journals, and so they are presented in article format. Before every study, an introduction describes the purposes of the work, states the scientific advance made by the study and summarizes the most important results.

The experimental part is divided into four sections, each of which is also separated into two parts (with the exception of section 3). The first part of

each section describes the synthesis and how it is optimized to obtain polymeric sorbents with a suitable combination of high specific surface area and polar content, and then goes on to make a preliminary evaluation of the sorbents to confirm the retention properties of the new synthesized sorbents. The second part describes how the sorbent from each series with the best morphological and sorptive properties is applied to extract polar compounds with SPE on-line coupled to HPLC-UV. In this part, the new synthesized sorbent is also compared to other similar sorbents and is finally applied to extract polar analytes from water samples. The four sections adopt this structure, so they all contain two articles, the first of which describes how the sorbent is synthesized followed by a second article in which the sorbent is applied in the SPE of polar compounds. The study in section 3 combines, in a less extensive manner than the others, the synthesis and application of the sorbent in the same article.

The first three sections describe the macroporous hydrophilic resins, obtained by suspension polymerization, which combine a polar monomer (that makes the resin polar) and a crosslinking agent (that increases specific surface area, but not higher than $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). The fourth section includes hypercrosslinked resins. These resins were obtained by post-crosslinking of a suitable precursor, and they have specific surface areas as high as $1900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The hydrophilic part is introduced by a hydrolysis process during the precursor synthesis.

The sorbent from each series with the best morphological and/or chemical and sorption properties is then applied in the second part of each section, with the exception of section 3. The new sorbents are applied in on-line SPE connected to a liquid chromatograph with UV detection, although section 2 also evaluates the off-line mode.

The analytes selected to test the sorbents are pesticides and phenolic compounds which are of environmental interest and have high polarity (the chemical structure of these analytes is shown in Annex II). These new

sorbents are also evaluated and compared to other similar polymeric sorbents. Another common feature of all the application studies is that the sorbents are first evaluated in standard solutions. Then the method is applied to the analysis of water samples such as tap, river and urban waste treatment plant water.

Finally, in the last section of this chapter, the results obtained in all the studies are discussed as a whole.

**3.1. PREPARACIÓ DE SORBENTS POLIMÈRICS POLARS
A PARTIR D'ESTIRÈ-DIVINILBENZÈ I 4-
VINILPIRIDINA-DIVINILBENZÈ PER A L'EXTRACCIÓ
EN FASE SÒLIDA DE COMPOSTOS POLARS EN
MOSTRES AQUOSES**

Com ja s'ha comentat, degut a la gran implantació de l'SPE com a tècnica d'extracció en diversos camps d'aplicació i per a moltes famílies de compostos, una de les vies d'investigació actives en aquesta tècnica és el desenvolupament de nous sorbents que solucionen les limitacions dels clàssics sorbents (p. ex. de base sílice, carbons), amb els quals sempre s'han obtingut baixes recuperacions en l'extracció dels analits més polars [1,2].

En la síntesi de nous sorbents per SPE per a la retenció de compostos de polaritat elevada s'ha d'investigar tant la vessant morfològica (per a l'augment de l'àrea superficial) com la vessant química (incorporació de grups polars per a propiciar les interaccions polars). En aquest sentit, fins al moment, bàsicament s'han estudiat millores en els sorbents polimèrics dirigides cap a la síntesi de polímers altament entrecreuats, que tenen una elevada àrea superficial però amb caràcter hidrofòbic [3], i cap als químicament modificats (com els desenvolupats anteriorment en el nostre grup de recerca), que poden establir interaccions polars amb els analits a través del grup funcional que modifica la reïna hidrofòbica, però amb la limitació que tenen un grau de modificació baix [4,5]. Una altra opció que no presenta els inconvenients de les anteriors, és la síntesi d'un copolímer que combini el caràcter polar, que li proporciona un dels monòmers, amb l'elevada àrea superficial, que li confereix l'altre monòmer. Aquesta opció s'ha adoptat en la síntesi de reïnes emprades en estudis de sorció de contaminants en aigües [6,7], les propietats d'aquestes reïnes només s'han avaluat mitjançant els anomenats experiments en *batch*.

Davant d'aquesta alternativa per a millorar l'extracció d'analits polars en SPE, l'objectiu del treball que es presenta en aquest capítol és la síntesi d'un copolímer que combini el caràcter polar i l'elevada àrea superficial. Una reïna que té caràcter polar i pot presentar àrea superficial elevada, en funció de les condicions de síntesi, és el copolímer de 4-vinilpiridina-divinilbenzè (4VP-DVB). L'estructura d'aquest copolímer es pot observar en la Figura 3.1. La presència d'un àtom de nitrogen en la 4VP confereix un caràcter polar al

monòmer, i d'aquesta manera permet la interacció del sorbent amb els analits polars mitjançant interaccions dipol-dipol i per ponts d'hidrogen, i el DVB actua com agent entrecreuant del copolímer, a la vegada que l'estructura d'anell aromàtic que presenten ambdós monòmers propicia als enllaços π - π entre analits i sorbent. Totes les característiques semblen indicar que el copolímer de 4VP-DVB té una funcionalitat adequada per a la seva aplicació per preconcentrar contaminants orgànics polars, ja que hi haurà una retenció favorable deguda a les interaccions polars.

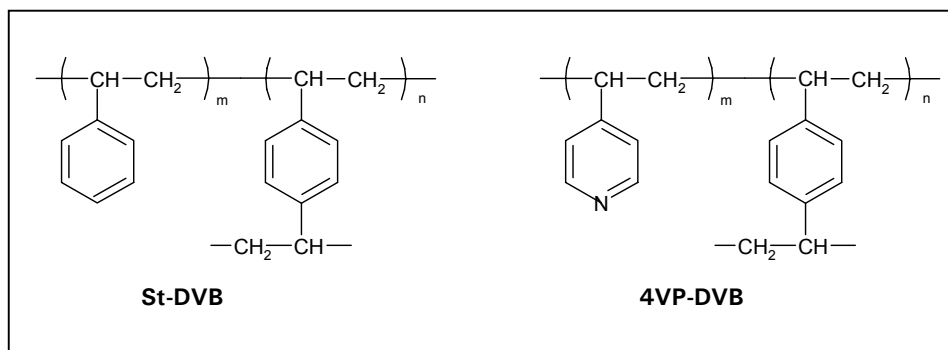


Figura 3.1. Estructura del copolímers d'estirè-divinilbenzè (St-DVB) i 4-vinilpiridina-divinilbenzè (4VP-DVB).

És recomanable que les reïnes emprades com a sorbent per a SPE tinguin una forma i mida adequades, una bona estabilitat mecànica i química, un compromís favorable de distribució de porus que en permet el control de l'àrea superficial, etc. La tècnica de polimerització en suspensió es va escollir en el present treball perquè permet obtenir fàcilment i de manera reproducible partícules amb les característiques més amunt esmentades [8].

Inicialment es van realitzar una sèrie de polimeritzacions per al copolímer d'estirè-divinilbenzè (St-DVB) (Figura 3.1). La finalitat de la síntesi de la reïna d'St-DVB és, per una banda, el control de la polimerització, ja que pel polímer d'St-DVB se n'han realitzat molts estudis i se'n coneixen moltes referències bibliogràfiques [9], i per l'altra, poder avaluar quin factor té més importància en la retenció dels analits, l'àrea superficial (que només aporta

la reïna d'St-DVB) o la incorporació del nitrogen combinada amb l'àrea superficial (que aporta la reïna de 4VP-DVB).

En la sèrie de polimeritzacions de 4VP-DVB, si bé l'entrada de la 4VP, i per tant de la polaritat a la reïna, es controla mitjançant la proporció inicial de 4VP a la mescla de polimerització, en el cas de l'àrea superficial, a banda de la proporció inicial de DVB (agent entrecreuant) també es pot controlar aquesta depenent d'altres paràmetres com els porògens, l'iniciador o la temperatura de la reacció. En l'estudi també es va comprovar l'efecte d'aquests paràmetres en el comportament de l'àrea superficial dels copolímers d'St-DVB i 4VP-DVB. Així doncs, es van obtenir dues sèries de reïnes, dins de les quals hi ha copolímers d'St-DVB amb diferències en l'àrea superficial i, copolímers de 4VP-DVB amb diferències en l'àrea superficial i el percentatge de nitrogen.

Posteriorment a la síntesi dels respectius sorbents (St-DVB i 4VP-DVB) es va avaluar de manera preliminar les seves propietats de retenció per a un conjunt d'analits polars mitjançant SPE. Per a fer-ho, es va empaquetar cadascun dels sorbents en una precolumna (10 x 3 mm d.i.) i es va utilitzar la SPE acoblada en línia a la cromatografia de líquids amb una columna analítica de sílice enllaçada amb C₁₈ i detecció ultraviolada. Per tal d'evitar l'eixamplament dels pics cromatogràfics degut a aquest acoblament, es van eluir els analits retinguts en la precolumna en contracorrent emprant únicament el solvent orgànic de la fase mòbil [10], acetonitril, com es mostra en la Figura 1.1b del capítol d'introducció. Els analits escollits per avaluar aquest sorbent han estat un conjunt de compostos fenòlics (fenol i 4-nitrofenol) i plaguicides (oxamil i metomil), tots ells de polaritat elevada i d'interès mediambiental.

En aquesta primera avaluació es va corroborar que l'àrea superficial elevada contribueix positivament en la retenció dels analits, ja que la presència de més anells aromàtics en la superfície propicia als enllaços π - π entre analits i sorbent. Així com les interaccions π - π les presenten els dos polímers, tant

els de caràcter hidrofòbic (St-DVB) com els de caràcter hidrofílic (4VP-DVB), per la presència dels anells aromàtics, la característica afegida que presenta la reïna de 4VP-DVB és la presència del nitrogen, que afavoreix la interacció amb els analits més polars, ja que aquesta contribució polar incrementa la retenció dels analits. Aquest efecte de la polaritat del sorbent per a la retenció dels analits es va comprovar satisfactòriament comparant sorbents hidrofòbics (St-DVB) amb els seus corresponents hidrofílics (4VP-DVB) que presentaven similar àrea superficial específica.

D'aquesta avaluació preliminar es va escollir una reïna que presentava uns millors resultats de retenció per als analits polars, que va ser la reïna basada en 4VP-DVB que combina un 2.14% en pes de nitrogen i la major àrea superficial, $710 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Per a aquesta reïna es va realitzar un estudi més exhaustiu de les propietats de sorció, que igualment es van realitzar mitjançant SPE acoblada en línia a HPLC-UV i es va emprar un conjunt d'analits polars més ampli que els de l'avaluació preliminar i s'hi afegia 2,4-dinitrofenol, bentazona i àcid (4-cloro-2-metilfenoxi) acètic (MCPA).

Els resultats de recuperació dels analits en aigua Milli-Q pel nou sorbent, es van comparar amb els obtinguts amb altres sorbents basats en St-DVB altament entrecreuats disponibles comercialment o químicament modificats amb els grup acetil [11], 2,4-dicarboxibenzoil o 2-carboxi-3/4-nitrobenzoil [12], les dades dels quals s'havien obtingut en anterior treballs realitzats en el nostre grup de recerca, tots ells sota les mateixes condicions que les emprades en el present treball.

El mètode d'anàlisi desenvolupat amb aquest nou sorbent hidrofílic es va aplicar a l'anàlisi d'aigua del riu Ebre. En aquest sentit, es van analitzar mostres d'aigua del riu Ebre fortificades amb el conjunt d'analits polars i es van avaluar les recuperacions obtingudes en aquesta matriu aquosa. La càrrega orgànica, principalment àcids húmics i fúlvics, que contenen les

mostres d'aigua va fer necessària l'addició de sulfit a la mostra [13], la qual disminuïa la banda inicial i permetia una correcta quantificació dels analits més polars del conjunt. Una vegada establertes les condicions per a l'anàlisi de mostres reals es van determinar paràmetres analítics com la linealitat, límits de detecció o reproductibilitat.

Finalment, es van preconcentrar amb el mateix sorbent diferents mostres procedents del riu Ebre, de l'aixeta i d'una planta depuradora de Tarragona. En alguna d'aquestes mostres van aparèixer diferents pics amb el mateix temps de retenció que algun dels compostos inclosos en aquest treball, tot i amb això no es va poder assegurar la presència d'aquests compostos, ja que el detector emprat, el d'UV-visible, no permet confirmar-ho.

Els dos treballs que s'adjunten a continuació inclouen els resultats obtinguts en aquest estudi. La part de síntesi i caracterització de les reïnes s'inclou en el primer treball (apartat 3.1.1) que ha estat publicat a la revista *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 41 (2003) 1927. La part d'aplicació en SPE del sorbent basat en 4VP-DVB, s'inclou en el segon treball (apartat 3.1.2) que ha estat publicat a la revista *Journal of Chromatography A* 1035 (2004) 281.

Bibliografia

1. I. Liska, *J. Chromatogr. A* 885 (2000) 3.
2. M.C. Bruzzoniti, C. Sarzani, E. Mentasti, *J. Chromatogr. A* 902 (2000) 289.
3. V.A. Davankov, M.P. Tsyurupa, *React. Polym.* 13 (1990) 27.
4. J.J. Sun, J.S. Fritz, *J. Chromatogr.* 590 (1992) 197.
5. N. Masqué, R.M. Marcé, F. Borrull, *Trends Anal. Chem.* 17 (1998) 384.
6. J. Hradil, M.J. Benes, Z. Plichta, *React. Funct. Polym.* 44 (2000) 259.

7. A.W. Trochimczuk, M. Streat, B. Korlarz, *React. Funct. Polym.* 46 (2001) 259.
8. Y. De Miguel, T. Rohr, D.C. Sherrington, in M.R. Buchmeiser (Editor), *Polymeric Materials in Organic Synthesis and Catalysis*, Wiley-VCH, Darmstadt, 2003, p. 1.
9. O. Okay, *Prog. Polym. Sci.* 25 (2000) 711.
10. E. Pocurull, R.M. Marcé, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 738 (1996) 1.
11. N. Masqué, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 771 (1997) 55.
12. N. Masqué, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *Chromatographia* 50 (1999) 21.
13. N. Masqué, R.M. Marcé, F. Borrull, *Chromatographia* 48 (1998) 231.

3.1.1 Preparation and characterization of highly polar polymeric sorbents from styrene-divinylbenzene and vinylpyridine-divinylbenzene for the solid-phase extraction of polar organic compounds

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HIGHLY POLAR POLYMERIC SORBENTS FROM STYRENE-DIVINYLBENZENE AND VINYLPIRIDINE-DIVINYLBENZENE FOR THE SOLID-PHASE EXTRACTION OF POLAR ORGANIC COMPOUNDS

N. Fontanals, R.M. Marcé, M. Galià, F. Borrull

Departament de Química Analítica i Química Orgànica. Universitat Rovira i Virgili.
Imperial Tàrraco 1, 43005 TARRAGONA, Spain

Abstract

This article explores the synthesis of styrene-divinylbenzene resins with different surface areas and the influence of these surface areas on their performance in the solid-phase extraction of polar compounds from water samples. As expected, increasing the surface areas increases the retention capability of polar compounds. To improve the retention properties, we have used 4-vinylpyridine instead of styrene in the polymerization and evaluated the influence of the sorbent polarity and surface area on the retention properties. We have found that a compromise is required between the percentage of 4-vinylpyridine, which increases the polarity of the sorbent, and the percentage of divinylbenzene, which increases the surface area. In the solid-phase extraction of polar compounds, the results are best for a polymer containing 2.14%N and having a surface area of $710 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Keywords: polar sorbents, macroporous polymers, solid-phase extraction, suspension polymerization

INTRODUCTION

Since they first became available in the late 1950s, macroporous polymers have been used in numerous applications as polymeric reagents and catalysts, supports for solid-phase

synthesis, ion packings, and chromatographic packing [1]. They are characterized by a permanent porous structure that persists in the dry state, unlike other polymers, which require solvent swelling to become porous. These polymers are typically obtained

by free-radical suspension polymerization as spherical particles with a monomer mixture that contains a crosslinking agent and an inert diluent. This diluent can be a solvating or nonsolvating solvent for the polymer that is formed, a soluble polymer, or a mixture of the polymer and solvent [2].

For a macroporous polymer to be obtained, phase separation must occur during the course of the crosslinking process. During the polymerization, the growing polymer becomes insoluble in the reaction medium and precipitates at any stage, depending on the inert diluent, which is a poor solvent for the polymer. Therefore, the inert diluent acts as a pore-forming agent or porogen and plays an important role in the design of the pore structure of the crosslinked material. The type and amount of the porogen used, as well as the degree of crosslinking, temperature, and time of the polymerization, influence the properties and morphology of the polymer.

Macroporous polymers have mainly been synthesized with such water-insoluble monomers such as acrylates, methacrylates, vinylpyridines, vinylpyrrolidone, and vinyl acetate, as well as the widely used styrene-divinylbenzene (St-DVB) comonomers [3].

Macroporous polymers have been used as supports for solid-phase extraction (SPE) [4]. They have numerous advantages over silica-based sorbents, one of which is that they can be used throughout the pH range because of their hydrolytic stability. Another important characteristic of macroporous

supports is that the solvents can access the permanent pore structure, and swelling is not critical to accessibility. In SPE, dissolved species are distributed between the sorbent and the liquid phase, and the driving force of this process is the interaction of the solute molecules with the sorbent surface. Therefore, a high-surface-area material that provides good interactions is required. Moreover, when this technique is used to preconcentrate polar analytes, greater surface polarity and hydrophilicity will enhance the sorption properties.

Modifying existing polymers is one possible method of obtaining more polar sorbents. Commercial St-DVB polymers have been modified by the introduction of acetyl [5], hydroxymethyl [6] and benzoyl moieties [7]. Another method is copolymerizing monomers containing suitable functional groups. Some of these polymers are commercially available, such as Amberlite[®] XAD-7, which has ester groups; Chromosorb 104, which has nitrile groups; and Oasis[®] HLB, which is based on N-vinylpyrrolidone-divinylbenzene. Macroporous polymers based on acrylonitrile and metacrylonitrile [8], 2-vinylpyridine [9] and 4-vinylpyridine (4VP) [10] in which divinylbenzene (DVB) is used as a crosslinker, have also been described. Other crosslinkers have been used to prepare macroporous resins, such as vinylpyrrolidone/ethylene dimethacrylate [11], acrylic acid/ethyleneglycol-dimethacrylate [12] and methylmethacrylate/ethylene dimethacrylate [13].

This study explores the preparation of two classes of resins with large surface areas: St-DVB and 4-vinylpyridine-

divinylbenzene (4VP-DVB). Different crosslink feed ratios and porogens have been investigated, and the effect of these variables on the accessible surface area is reported. The sorption properties of these new materials, with different surface areas and nitrogen contents, are compared for the SPE of polar organic compounds from dilute aqueous solutions.

EXPERIMENTAL

Reagents

Commercial styrene (St), 4VP, and DVB (Aldrich; 80%) were vacuum-distilled after being washed with a 10% NaOH aqueous solution. The initiators benzoyl peroxide (BPO) and 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN) were supplied by Aldrich and used as received. Other reagents were used without further purification: toluene (Panreac), dibutylphthalate (Daesder), methanol (Panreac), and poly(vinylalcohol) (PVA) 23/88 (Erkol; M_r 100.000, 88% hydrolyzed).

The compounds used to check the sorbents were phenol (Ph) and 4-nitrophenol (4-NP), both from Aldrich, and oxamyl [N,N'-dimethyl-2-methylcarbamoyloxyimino-2-(methylthio) acetamide] and methomyl [S-methyl-N-(methylcarbamoyloxy)thioacetimidate], from Riedel-de-Haën. Standard 2000 mg l⁻¹ solutions of each compound were prepared in methanol. A mixture of all the compounds used was prepared

weekly by the dilution of the standard solution with Milli-Q water (Millipore), and more dilute working solutions were prepared daily by dilution with Milli-Q. All the solutions were stored at 4 °C in a refrigerator.

High performance liquid chromatography gradient grade acetonitrile (SDS) and Milli-Q water were used to prepare the mobile phase. Hydrochloric acid (Probus) was used to adjust the pH of the mobile phase and the sample before SPE to 3.

Polymerization

The polymer beads were obtained by the usual suspension polymerization method in a two-necked, round-bottom flask reactor fitted with a mechanical stirrer and reflux condenser. At room temperature, the flask was charged with an aqueous phase containing 2%PVA. The organic phase, a mixture of St or 4VP, DVB, the diluent system, and the initiator (1.3 mol % in relation to the monomer mixture), was added to the aqueous phase and suspended by stirring. The temperature was kept constant during the reaction period. The specific polymerization conditions are shown in Tables 1 and 2.

The polymer beads were decanted, washed with water and methanol, and dried under vacuum at 40 °C. The copolymer was sieved, and the fraction in the range of 32-50 μm was selected for SPE evaluation.

Table 1. Polymerization conditions and properties of St-DVB polymers^a.

RESIN	St-DVB1	St-DVB2	St-DVB3	St-DVB4	St-DVB5	St-DVB6	St-DVB7
St (mol %)	80	60	40	20	20	20	20
DVB (mol % ^b)	20	40	60	80	80	80	80
Toluene (wt %)	88	88	88	88	100	100	100
Dibutyl phthalate, (wt %)	12	12	12	12	—	—	—
Reaction time (h)	8	8	8	8	8	24	8
Temperature (°C)	80	80	80	80	80	80	90
Specific surface area (m ² g ⁻¹) ^c	2	216	438	552	586	547	728

^a The organic phase/aqueous phase ratio 1/1; the organic phase consisted of a monomer mixture (St and DVB 33 vol %), a porogenic solvent mixture (toluene and dibutyl phthalate 66 vol%), and 1.3 % mol BPO relative to monomers.

^b 80% grade monomer. ^c Determined from nitrogen adsorption/desorption isotherm.

Equipment

The surface area of the beads was determined by N₂ adsorption with a Micromeritics ASAP 2000. For 4VP-DVB copolymers, quantitative C, H, N analyses were performed on an EA1108 Elemental Analyzer CHNS-O (Carlo Erba Instruments) microanalyzer. The IR spectra of the resins were recorded in KBr pellets in the range of 4000-400 cm⁻¹ with a Bruker Equinox 55 spectrometer.

The on-line SPE system used to evaluate the sorption properties of the resins consisted of an LC-10AS pump (Shimadzu). This was used to preconcentrate samples through a stainless steel precolumn (10 x 3 mm i. d.; Free University, Amsterdam), which had been laboratory-packed with the synthesized resins. The extraction system was on-line connected to the chromatographic system by means of a Rheodyne six-port switching valve. The

chromatographic system consisted of two LC-10ADVP pumps, an on-line degasser (DGU-14a), and a CTO-6AS column oven (all from Shimadzu), an injection valve with a 20 µl loop, and an HP1100 UV detector (Hewlett-Packard). The setup of the system has been described previously [14]. The chromatographic column was a 25X0.46 cm, 5 µm Kromasil 100 C₁₈ (Teknokroma).

SPE recovery experiments

Before the preconcentration step, the precolumns, which were packed with the synthesized sorbents, were conditioned by flushing with acetonitrile for 2 min at 3 ml min⁻¹ and activated with 2 ml of Milli-Q water at pH 3 with hydrochloric acid. Then, a selected volume (10-100 ml) of an aqueous solution of the compounds (adjusted to pH 3 with hydrochloric acid) at a concentration between 20

and $1 \mu\text{g l}^{-1}$ (so that the amount of the analyte was constant) was pumped through the cartridge at a flow rate of 3 ml min^{-1} . Afterward, the retaining analytes were desorbed and carried on-line to the chromatographic column by the elution solvent (only acetonitrile) in the backflush mode [15]. The chromatographic separation was performed at $65 \text{ }^\circ\text{C}$, and the flow rate was 1 ml min^{-1} . The gradient of acetonitrile and Milli-Q water (at pH 3 with hydrochloric acid) was from 20 to 55% acetonitrile in 20 min and to 100% in 5 min. After 2 min, the mobile phase returned to the initial conditions in 3 min. The program of wavelengths for detecting the studied compounds was first at 240 nm (for detecting oxamyl and methomyl) and at 280 nm after 8 min (for the studied phenolic compounds).

The recovery was calculated from the calibration curve obtained by direct injection.

RESULTS AND DISCUSSION

To evaluate the effect of the surface area on the retention properties, we synthesized a series of St-DVB sorbents with different reaction conditions. Furthermore, a nitrogen-containing monomer, 4VP, was used to test the effect of increasing the polarity of the sorbent.

St-DVB resins

To test how the specific surface area can affect the sorption capability in

SPE, we synthesized several St-DVB resins by suspension polymerization. A high specific surface area can be obtained [3] if we choose inert diluents with the proper solubility parameter or if we increase the amount of the inert diluent at the expense of mechanical properties. Alternatively, increasing the amount of the crosslinker in the polymerization mixture increases the specific surface area. Other parameters that can influence the porous structure are the polymerization temperature and the initiator. It has been shown that the size distribution of pores varies significantly with the reaction temperature and that increasing the temperature shifts the pore size distribution toward smaller pores and increases the specific surface area [16]. Moreover, increasing the decomposition rate of the initiator at a given temperature also reduces the size of the pores and increases the specific surface area.

Table 1 shows the reaction conditions used in the St-DVB suspension polymerization and their effect on the specific surface area. As can be expected, increasing the amount of the crosslinker notably increases the specific surface area of the resins (from $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for St-DVB1 to $552 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for St-DVB4). Moreover, when the composition of the inert diluent is changed from a mixture of toluene and dibutyl phthalate to pure toluene (St-DVB5) or the reaction time increases (St-DVB6), no significant variations in the specific surface area are observed. Finally, when the reaction temperature is raised to $90 \text{ }^\circ\text{C}$ (St-DVB7), a specific

surface area as high as $728 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ is obtained.

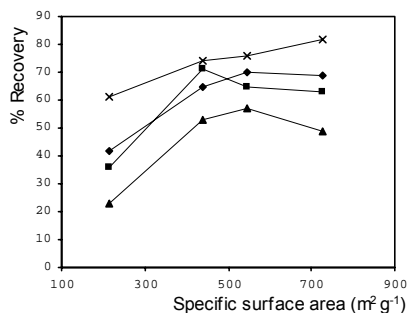


Figure 1. Dependence of the recovery of the preconcentrated compounds at given volume of 10 ml on the specific surface area; (■) oxamyl; (◆) methomyl; (▲) phenol; (×) 4-nitrophenol.

Sorption capabilities of the St-DVB resins

To evaluate the sorptive properties of the synthesized resins, we used the on-line SPE technique with a group of polar compounds (methomyl, oxamyl, Ph, and 4-NP). Different sample volumes (10, 25, 50, 100, and 200 ml) of standard solutions (adjusted to pH 3) in an analyte concentration between $20 \mu\text{g l}^{-1}$ for 10 ml and $1 \mu\text{g l}^{-1}$ for 200 ml were on-line preconcentrated. Acetonitrile, used as an organic solvent in the subsequent chromatographic separation, was used as the elution solvent. Before the organic phase was mixed with the aqueous phase, it eluted the retained analytes in the backflush mode. These analytes were then on-line introduced into the chromatographic equipment.

The amount of the retained compound should be directly proportional to the

available surface area, as most of the polar compounds studied are retained on the surfaces of the resins as a result of the π - π interactions between the resins and the analytes. Figure 1 shows that, in general, the larger the specific surface area is, the higher the sorption capacity of the resins (St-DVB2, St-DVB3, St-DVB6, and St-DVB7) is, in terms of the recovery of the compounds, for a given volume (10 ml). However, no significant increases have been observed for the higher surface areas.

As an example, Figure 2 shows the effect of the surface area on the recovery of Ph, which normally presents the lowest interactions with other sorbents in SPEs [17-20] because of its highly polar character.

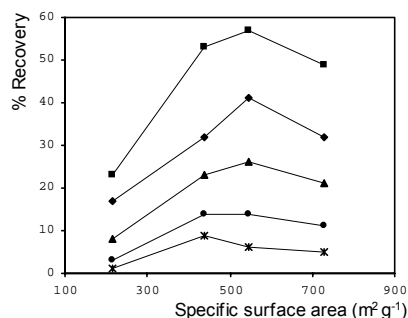


Figure 2. Dependence of the recovery of the preconcentrated Ph at volumes of 10 ml (■), 25 ml (◆); 50 ml (▲); 100 ml (●) and 200 ml (*).

4VP-DVB resins

For the improved adsorption of polar compounds, a more polar monomer such as 4VP can be added to the polymerization mixture. As mentioned

previously, increasing the surface polarity and hydrophilicity while maintaining the capability of allowing will enhance the sorption properties. Despite the very large quantities of experimental data for suspension polymerization reported in the literature,

there are no exact rules for selecting polymerization conditions, and they must be selected for each monomer system. In this way, a study similar to the one described previously has been carried out, and the results are summarized in Table 2.

Table 2. Polymerization conditions and properties of poly(4-vinylpyridine-divinylbenzene)^a.

RESIN	4VP-DVB1	4VP-DVB2	4VP-DVB3	4VP-DVB4	4VP-DVB5	4VP-DVB6	4VP-DVB7	4VP-DVB8	4VP-DVB9	4VP-DVB10
4VP(mol%)	80	60	50	40	40	40	50	50	40	20
DVB (mol %)	20	40	50	60	60	60	50	50	60	80
Toluene (wt %)	88	88	88	88	88	88	22	88	100	100
Dibutyl phthalate (wt %)	12	12	12	12	12	12	78	—	—	—
Ciclohexanol (wt %)	—	—	—	—	—	—	—	12	—	—
Initiator (1.3% vs mols of monomers)	BPO	BPO	BPO	BPO	AIBN	AIBN	BPO	BPO	AIBN	AIBN
Reaction time (h)	3	3	3	8	8	24	8	8	24	24
N content, (wt %) ^c	10.8	7.2	7.0	4.3	4.6	4.6	5.9	5.8	4.5	2.14
N containing monomer incorporation, (mol %) ^d	80	59	50	37	39	39	49	48	39	19
Specific surface area (m ² /g) ^e	24	100	115	418	378	495	144	1.21	544	710

^a The reaction temperature 80 °C. The organic phase/aqueous phase ratio 1/1; organic phase consisted of: monomer mixture (4VP and DVB; 33 vol %), a porogenic solvent mixture (toluene and dibutyl phthalate or ciclohexanol; 66 vol%, and 1.3 mol % BPO or AIBN relative to monomers. ^b 80% grade monomer ^c In the polymer determined by elemental analysis ^d 4VP content in the polymer expressed as a molar ratio (%) ^e Determined from nitrogen adsorption/desorption isotherm.

The presence of 4-vinylpyridine is supported by the appearance of a strong absorption at 1597 cm⁻¹ in the IR spectra due to pyridine ring stretching vibrations. As can be seen from the nitrogen content of the resin, the incorporation of the monomer is quantitative for all compositions of the monomer mixtures.

As in the previous case, increasing the amount of the crosslinking monomer

(DVB) increases the specific surface area (24 m² g⁻¹ for 4VP-DVB1 to 418 m² g⁻¹ for 4VP-DVB4). Because the polarity of the final resin depends on the nitrogen content of the initial mixture of monomers, such reaction parameters as the initiator, reaction time, and porogen have been investigated for increasing both the polarity and the specific surface area.

When the initial feed contains 60 %mol DVB, the introduction of 4VP increases slightly when the initiator is AIBN and not BPO (resins 4VP-DVB5 and 4VP-DVB4, respectively). The higher the reaction time is, the higher the specific surface area is (4VP-DVB6). Resins 4VP-DVB7 and 4VP-DVB8 are obtained by changes in the inert diluent. Although varying the proportions of toluene and dibutyl phthalate slightly increases the specific surface area, with a mixture of toluene and cyclohexanol, which is a nonsolvent for the resin, the specific surface area decreases sharply. Finally, resins 4VP-

DVB9 and 4VP-DVB10 have the highest specific surface areas for different nitrogen contents and are obtained with pure toluene as the inert diluent and a larger amount of DVB in the monomer feed.

Sorption capabilities of 4VP-DVB resins

Several SPE assays, under the same conditions followed for the St-DVB resins, were carried out to test the sorption capabilities of the 4VP-DVB sorbents.

Table 3. Recovery values of the compounds from 4VP-DVB resins^a.

	Recovery values, %															
	4VP-DVB4				4VP-DVB5				4VP-DVB6				4VP-DVB10			
	Volume (ml)	10	25	50	100	10	25	50	100	10	25	50	100	10	25	50
Oxamyl	83	65	30	25	85	57	34	21	85	70	43	26	83	72	70	55
Methomyl	75	48	25	13	83	51	29	16	83	60	34	16	83	69	64	43
Phenol	87	81	75	49	93	93	95	68	87	85	86	70	89	82	83	70
4-NP	81	80	82	81	87	81	81	80	81	81	83	79	83	77	86	85

^a For the compositions and properties of the resins, see Table 2. % Relative standard deviation (R.S.D.) (n = 3) were lower than 6.

Table 3 shows that the 4VP-DVB resins that contain a similar quantity of nitrogen (~ 4.5%) and have specific surface areas between 400 and 500 m² g⁻¹ show no significant changes in their sorptive properties for the range of preconcentrated volumes studied, except for Ph. When 100 ml is percolated through the resin 4VP-DVB4, the recovery value is lower (49%), although the surface area of

this resin (418 m² g⁻¹) is similar to that of the other resins (378 and 495 m² g⁻¹). Therefore, although the specific surface area is involved in the sorption properties of the resin, such parameters as the porous volume and particle size also affect the sorptive properties.

When the sorption capabilities of the St-DVB (St-DVB3) resin are compared to those of a 4VP-DVB resin (4VP-

DVB4), significant differences are found, although these resins have a similar specific surface area (ca. $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), but the latter has a 4.3 wt% nitrogen content in the whole of the polymer. The recovery values are noticeably higher for the most polar compounds (oxamyl, methomyl, Ph, and 4-NP) when the polar resin is tested (4VP-DVB4) for all the volumes percolated. Figure 3(a) shows this trend for Ph for a range of percolated volumes between 10 and 200 ml.

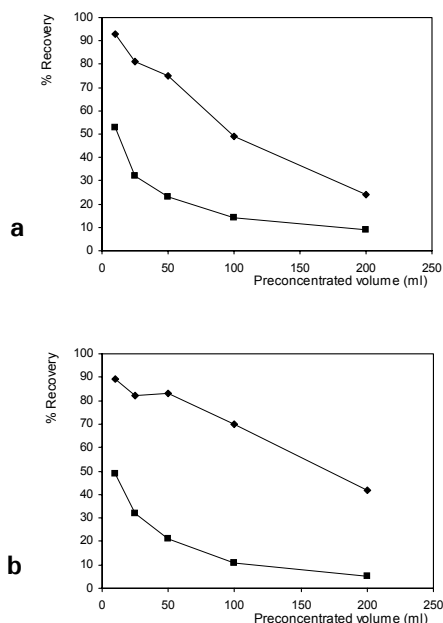


Figure 3. Effect of the nitrogen content in the polymer on the recovery values of the phenol at a range of volumes from 10 to 200 ml.

(a) Resins St-DVB3: $438 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (■); 4VP-DVB4: $418 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and N 4.3 wt.% (◆).

(b) Resins St-DVB7: $728 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (■); 4VP-DVB10: $710 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and N 2.14 wt.% (◆).

A similar effect can be appreciated in Figure 3(b) when the specific surface area is increased up to $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for both series of resins (St-DVB7 and 4VP-DVB10), even though the nitrogen content of 4VP-DVB10 is lower (2.14 wt %) than that of 4VP-DVB4. This indicates much stronger specific interactions (based on the π - π and dipole interactions and hydrogen bonds) between the polar groups in the polymer surface pyridinic group. Therefore, the nitrogen content in the polymer plays an important role in the interaction of the polar analytes. On the basis of these results, further work on the syntheses of sorbents with higher specific surface areas and higher nitrogen contents is planned.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge *Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació* for its financial support (2001SGR 00319), and N. Fontanals' predoctoral grant (2001FI 00641).

REFERENCES

- [1] I.M. Abrams, J.R. Millar, *React. Funct. Polym.* 35 (1997) 7.
- [2] D.C. Sherrington, *Chem. Commun.* 21 (1998) 2275.
- [3] O. Okay, *Prog. Polym. Sci.* 25 (2000) 711.
- [4] E.M. Thurman, M.S. Mills, *Solid-Phase Extraction: Principles and Practice*; John Wiley & Sons, New York, 1998.

- [5] N. Masqué, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 55 (1997) 771.
- [6] J.S. Fritz, P.J. Dumont, L.W. Schmidt, *J. Chromatogr.* 691 (1995) 133.
- [7] N. Masqué, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *Analyst* 122 (1997) 425.
- [8] A.W. Trochimczuk, M. Streat, B.N. Kolarz, *React. Funct. Polym.* 46 (2002) 251.
- [9] C.T. Lima Luz, F.M.B. Coutinho, *Polymer* 42 (2001) 4931.
- [10] M.A. Malik, R. Mukhtar, S.A.R. Zaidi, S. Ahmed, M.A. Awan, *Reac. Funct. Polym.* 51 (2002) 117.
- [11] J. Hradil, M.J. Benes, Z. Plitchta, *React. Funct. Polym* 44 (2002) 259.
- [12] K. Sreenivasan, *J. Appl. Polym. Sci.* 83 (2002) 2184.
- [13] B.P. Santora, M.R. Gagne, K.G. Moloy, N.S. Radu, *Macromolecules* 34 (2001) 658.
- [14] R.A. Gimeno, R.M. Marcé, F. Borrull, *Chromatographia* 53 (2001) 22.
- [15] E. Pocurull, R.M. Marcé, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 738 (1996) 1.
- [16] F. Svec, J.M.J. Fréchet, *Macromolecules* 28 (1995) 7580.
- [17] D.G. Kim, M.W. Jung, I.R. Peang, J.S. Rhee, K.J. Paeng, *Microchem. J.* 63 (1999) 134.
- [18] M.W. Jung, K.H. Ahn, Y. Lee, K.P. Kim, I.R. Peang, J.S. Rhee, J.T. Park, K.J. Paeng, *J. Chromatogr. A* 917 (2001) 87.
- [19] A.W. Trochimczuk, S. Aoki, K. Yamabe, A. Jyo, *Eur. Polym. J.* 38 (2002) 941.
- [20] A.W. Trochimczuk, S. Aoki, K. Yamabe, A. Jyo, *Eur. Polym. J.* 38 (2002) 1175.

3.1.2 New hydrophilic polymeric resin based on 4-vinylpyridine-divinylbenzene for solid-phase extraction of polar compounds from water

NEW HYDROPHILIC POLYMERIC RESIN BASED ON 4-VINYLPYRIDINE-DIVINYLBENZENE FOR SOLID PHASE EXTRACTION OF POLAR COMPOUNDS FROM WATER

N. Fontanals, P. Puig, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull
Departament de Química Analítica i Química Orgànica. Universitat Rovira i Virgili.
Imperial Tàrraco 1, 43005 TARRAGONA, Spain

Abstract

A 4-vinylpyridine–divinylbenzene (4VP–DVB) resin was synthesized to be used for on-line solid-phase extraction process and it was tested for a group of polar compounds. The high specific surface area and the nitrogen content of the 4VP–DVB sorbent increased the interactions with the polar analytes in the preconcentration process. The sorbent enabled 100 ml of water to be concentrated with recoveries higher than 70% for several polar compounds (including phenol) except for oxamyl (55%) and methomyl (43%). The method was used to analyse water samples by liquid chromatography and UV detection. Linearity was good and detection limits were 0.1–0.2 $\mu\text{g l}^{-1}$ for all compounds. Several tap and river water and waste water treatment plant samples were analyzed; phenol and (4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid (MCPA) were tentatively determined in some samples.

Keywords: water analysis, solid-phase extraction, stationary phases LC, 4-vinylpyridine-divinylbenzene, polar compounds

INTRODUCTION

In recent years, solid-phase extraction (SPE) has been the most widely used technique for sample enrichment in the environmental field [1–3], because of the low concentration of the organic pollutants which must be determined in real samples.

The choice of the SPE sorbent is important because it determines the kind of interactions with the compounds during the percolation. The sorbents used for extracting polar compounds are from carbon-based [4] to polymeric resins (styrene-divinylbenzene (St-DVB)) and,

particularly, highly crosslinked resins such as Envi-Chrom P, HySphere-1, Lichrolut[®] EN or Isolute[®] ENV+[5–7], since their high specific surface area (800–1200 m² g⁻¹) contains numerous active aromatic sites that allow, among other things, greater π - π interactions between the sorbent and the analytes.

On the other hand, their hydrophobic character means that recoveries in the retention of most polar compounds are low. Modifying existing polymers is one possible way of obtaining more polar sorbents. Sun and Fritz [8] modified polymeric resins by introducing acetyl, hydroxymethyl or cyanomethyl groups. Masqué *et al.* [9] modified a commercial St-DVB resin with such chemical groups as benzoyl, o-carboxybenzoyl, 2-carboxy-3/4-nitrobenzoyl, and 2,4-dicarboxybenzoyl, and tested for the on-line SPE of some organic pollutants. In comparison with the unmodified polymer the results were clearly better, particularly for the most polar compounds.

Another alternative is copolymerizing appropriate monomers that contain suitable functional groups. Although there are many studies on this sort of polymerization, they mainly focus on batch experiments for one group of slightly polar compounds and there is no application to SPE [10,11]. Oasis[®] HLB, which is a commercially available macroporous copolymer (N-vinylpyrrolidone-divinylbenzene), has been tested in some SPE studies for the extraction of pollutants [6,12] and results were better than with hydrophobic sorbents. Bagheri and Saraji [13] synthesized polymeric materials based on poly-

aniline and used them as sorbents for SPE to preconcentrate chloro-phenols before GC-ECD analysis. They did not, however, determine polar phenols in this study.

Several resins based on 4-vinylpyridine-divinylbenzene (4VP-DVB) were synthesized in our laboratory and various polymerization parameters were tested to improve the morphological properties and the nitrogen content of the copolymer [14]. In the present paper, a 4VP-DVB resin, which combines a greater specific surface area and a proportion of nitrogen, is evaluated as a sorbent for on-line solid-phase extraction of a group of polar compounds. The synthesized sorbent was compared to other chemically modified resins and also to hydrophobic highly crosslinked commercial ones. The performance of the method was investigated with real water samples and various analytical parameters were determined.

EXPERIMENTAL

Reagents and standards

The compounds selected to check the sorbent were: phenol (Ph), 4-nitrophenol (4-NP), and 2,4-dinitrophenol (2,4-DNP) obtained from Aldrich (Steinheim, Germany) and pesticides such as carbamates (methomyl and oxamyl), (4-chloro-2-methylphenoxy)-acetic acid (MCPA), and bentazone, all from Riedel-de-Haën (Seelze, Germany).

Standard solutions of 2000 mg l⁻¹ of each compound were prepared in methanol. The mixture of all the compounds was prepared by diluting the standard solution with Milli-Q water (Millipore, Bedford, MA, USA).

HPLC-grade acetonitrile (SDS, Peypin, France) and Milli-Q water were used to prepare the mobile phase. HCl was used to adjust the pH of the mobile phase and the sample before SPE to 3, and sodium sulphite to prevent the humic band, both from Probus (Badalona, Spain).

The reagents used in the polymerization, 4-vinylpyridine, divinylbenzene (80%), and 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) were supplied by Aldrich. Toluene was from Panreac (Barcelona, Spain) and poly(vinylalcohol) (PVA) 23/88 (*Mr* 100.000, 88% hydrolyzed) from ERKOL (Tarragona, Spain).

Polymerization

The polymer beads were obtained by the usual suspension polymerization method [14] in a two-necked round-bottomed flask reactor fitted with a mechanical stirrer and reflux condenser. The organic phase (50 ml) containing the monomers 4-vinylpyridine (3.1 g) and divinylbenzene (15.4 g), toluene (33 ml) as diluent and AIBN (0.35 g) as initiator, was added to the aqueous phase (50 ml), containing 2% of PVA, and suspended by stirring at 80°C for 24 h. The sieving copolymer with fraction in the range 32–50 µm was selected for further studies.

The resulting polymer has a specific surface area of 710 m² g⁻¹ and 2.14 wt.% N.

Chromatographic equipment and conditions

The experiments were performed with two LC-10AD_{VP} pumps, an on-line connected degasser DGU-14A and CTO-6AS column oven (all from Shimadzu (Tokyo, Japan)), an injection valve with a 20-µl loop and a Hewlett Packard (Avondale, PA, USA) Series 1100 UV spectrophotometric detector. A 25 x 0.46 cm i.d. stainless-steel column packed with Kromasil 100 C₁₈, 5 µm (Teknokroma, Barcelona, Spain) was used.

The eluents were Milli-Q water adjusted to pH 3 with HCl (solvent A) and acetonitrile (solvent B). The flow-rate was 1 ml min⁻¹ and the temperature of the column oven was 65°C. The gradient profile was 20% B initially, 55% B after 20 min, and 100% B at 25 min (held for 2 min), after which the mobile phase was returned to the initial conditions in 3 min.

The wavelengths used to detect the compounds were 240 nm (oxamyl, methomyl, and bentazone), 280 nm (all phenolic compounds), and 230 nm (MCPA).

On-line trace enrichment

The SPE system was on-line connected to the LC system by means of a six-port switching valve (Rheodyne, Cotati,

CA, USA). A LC-10AS pump (Shimadzu) was used to preconcentrate samples on a stainless-steel precolumn of 10 x 3 mm i.d. purchased from Free University (Amsterdam, The Netherlands) and laboratory-packed with the 32–50 μm sorbent.

Prior to the extraction, the pH of all samples was adjusted to 3 with HCl and for real samples 1 ml of 10% sodium sulphite solution was added for every 100 ml of water in order to decrease the signal from the humic and fulvic acids [15].

Before use, the precolumn was conditioned by flushing with acetonitrile

for 3 min at 3 ml min⁻¹ and with 2 ml of Milli-Q water adjusted to pH 3 with HCl. Sample volumes were preconcentrated at 3 ml min⁻¹ and, the analytes trapped on the precolumn were desorbed in the backflush mode by the organic solvent of the mobile phase instead of the mobile phase in the initial conditions [5].

Real samples from Ebre river and a waste water treatment plant were filtered through 0.45 μm nylon membranes (Supelco Bellefonte, PA, USA) before preconcentration to eliminate the particulate matter.

Table 1. Recoveries obtained with the 4VP-DVB synthesized sorbent using different volumes of a standard solution of Milli-Q water spiked with the analyte mixture with a constant mass of 0.2 μg .

Compound	Recovery (%)			
	10 ml	50 ml	100 ml	200 ml
Oxamyl	83	70	55	34
Methomyl	83	64	43	22
Ph	89	83	70	42
4-NP	83	86	85	82
2,4-DNP	78	80	78	78
Bentazone	80	84	83	81
MCPA	79	84	87	106

For all the conditions, see text. % Relative standard deviations (R.S.D.) (n = 3) were lower than 6

RESULTS AND DISCUSSION

Before using the new sorbent for SPE, the LC separation was optimized. The linearity of the method was determined by directly injecting, 20 μl of standard

solutions (1–40 mg l⁻¹ of analytes). The regression coefficients (r^2) were good and ranged from 0.9985 for methomyl to 0.9999 for phenol and MCPA.

Evaluation of the sorbent

To determine the recovery of the compounds, 10–200 ml sample volumes of Milli-Q water at pH 3 (with HCl) were spiked with the analytes in concentrations of 1–20 $\mu\text{g l}^{-1}$, depending on the volume, and then on-line pre-concentrated. Table 1 shows that

recoveries were acceptable when 100 ml of 2 $\mu\text{g l}^{-1}$ was analyzed. The recoveries for 200 ml were low for the most polar compounds but they were better than those obtained with PLRP-S 10 (a commercial St-DVB resin, 500 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) in the same conditions [16].

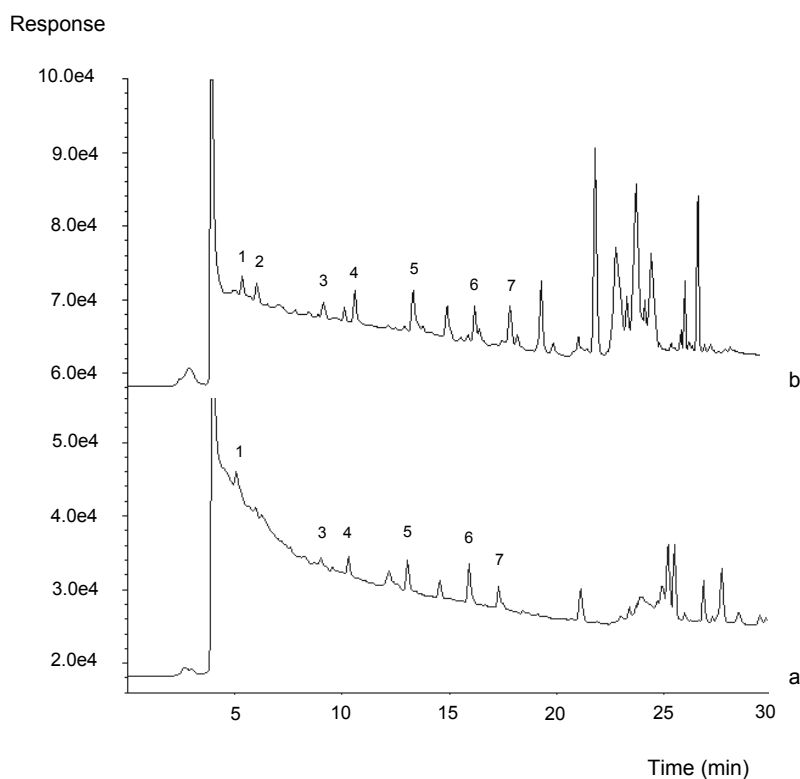


Figure 1. Chromatograms obtained by on-line trace enrichment of 100 ml of Ebre river water spiked with 1 $\mu\text{g l}^{-1}$ of the analytes without (a) and with (b) the addition of 1 ml of 10 % Na_2SO_3 solution for every 100 ml of sample. Peak designation: (1) oxamyl, (2) methomyl, (3) phenol, (4) 4-NP, (5) 2,4-DNP, (6) bentazone, (7) MCPA.

The recoveries obtained for phenol with the 4VP–DVB synthesized sorbent were higher than those obtained with the highly crosslinked materials, such as

Amberchrom™ GC-161m (900 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), Envi-Chrom P (800–950 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) or Lichrolut® EN (1200 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) [17], in which larger π - π interactions can be

expected. The 4VP–DVB resin is hydrophilic (due to the presence of the 4-vinylpyridine monomer) and has a specific surface area of $710 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. This enabled two types of interactions with the analytes (polar and π - π), which explains the increase in the phenol recoveries. Moreover, the recoveries for this compound were lower when a functional group such as acetyl [17], 2,4-dicarboxybenzoyl or 2-carboxy-3/4-nitrobenzoyl [18] was introduced to a commercial crosslinked sorbent

(Amberchrom™ GC-161m), in order to increase the polarity of the surface. This indicates that the sorbent obtained by introducing a polar monomer in the polymerization process, gives better results than the styrene-divinylbenzene chemically modified sorbent.

In order to obtain acceptable recoveries for phenol (and also the earlier eluting oxamyl and methomyl), and to improve the detection limits, 100 ml volumes were selected for further studies.

Table 2. Recoveries, linear range and detection limits with on-line trace enrichment of 100 ml of spiked Ebre river water and addition of 1 ml of 10% Na_2SO_3 .

Compound	Recovery (%) ^a	Linear range ($\mu\text{g l}^{-1}$)	r^2	Detection limit ($\mu\text{g l}^{-1}$)
Oxamyl	39	0.4-20	0.9948	0.2
Methomyl	35	0.4-20	0.9943	0.2
Ph	63	0.5-20	0.9866	0.2
4-NP	89	0.2-20	0.9994	0.1
2,4-DNP	72	0.2-20	0.9979	0.1
Bentazone	88	0.2-20	0.9994	0.1
MCPA	79	0.2-20	0.9990	0.1

% R.S.D. ($n = 4$) were lower than 9 in all instances. ^a Recoveries of the samples spiked at $1 \mu\text{g l}^{-1}$ of each compound.

Performance of the method

When 100 ml of river water spiked at $1 \mu\text{g l}^{-1}$ of each compound were on-line preconcentrated, the most polar compounds, eluted at the beginning of the chromatogram (Fig. 1a), were masked by a band corresponding to fulvic and humic acids. In order to reduce the influence of matrix, several options have been proposed, such as

using a dual column set-up [19,20] or adding a chemical [15]. We tested this latter option because it is less tedious and it presented good results [15], and therefore, we added 1 ml of 10% (w/v) Na_2SO_3 for every 100 ml of sample. With this approach some additional peaks may appear at the end of the chromatogram, but they did not interfere in the quantification and the initial peak was narrower (Fig. 1b).

The recovery values obtained with river samples were similar to those obtained with Milli-Q water (Table 2).

The linearity and the detection limits (signal-to-noise=3) for the whole analytical system were determined and results are shown in Table 2.

The method's repeatability and reproducibility between days, expressed as the R.S.D.s ($n=4$) of 100 ml of Ebre river water spiked at $1 \mu\text{g l}^{-1}$ were lower than 9% in all instances.

The method was used to analyze several water samples from tap, river

and a waste water treatment plant. In tap water, no compound was found.

Fig. 2a shows a chromatogram obtained for a Ebre river sample. A peak at the same retention time as phenol was found. Afterwards, a standard addition was made to this sample, and the peak corresponding to phenol increased. So it was tentatively identified as phenol although it was not confirmed by mass spectrometry. The phenol was found at a level of $1.2 \mu\text{g l}^{-1}$ in this river water sample. Phenol had already been found in Ebre river at $3 \mu\text{g l}^{-1}$ [21].

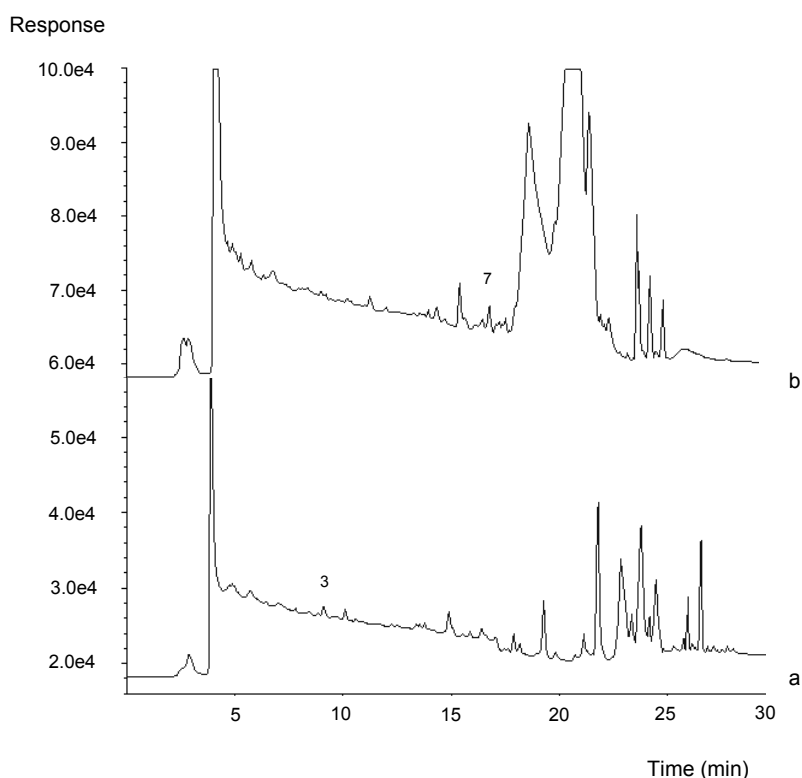


Figure 2. Chromatograms obtained by on-line trace enrichment of 100 ml of water sample from the Ebre river (a) and from the waste water treatment plant (b). For peak designation, Fig. 1.

Water samples from the outlet of the waste water treatment plant in Tarragona were also analysed. In the chromatogram of one sample (Fig. 2b), a lot of unknown peaks appeared, one of which was at the same retention time as MCPA. This peak increased after the standard addition of $1 \mu\text{g l}^{-1}$ of the analyte to the sample. It was tentatively identified as MCPA and quantified at $0.8 \mu\text{g l}^{-1}$. MCPA may be present in this waste water treatment plant because it is widely used as a herbicide and, in particular, to control weeds in roadside verges [22].

Although this method does not involve the confirmation of the compounds, for instance by mass spectrometry or electrochemical detection at several voltages, it involves simple instrumentation and can be used for preliminary screening for the possible presence of these compounds at low $\mu\text{g l}^{-1}$ levels; when "positive" is found, it should be confirmed by MS.

CONCLUSIONS

This study demonstrates that introducing a hydrophilic monomer into the resin led to more polar interaction between the sorbent and the analytes. The recoveries of the compounds studied were higher than when most commercial hydrophobic or chemically modified sorbents were used.

Pesticides and phenolic compounds were determined at low $\mu\text{g l}^{-1}$ levels and acceptable recoveries were obtained from 100 ml of real water samples, after the problems of a high matrix

influence had been solved by adding Na_2SO_3 .

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge *Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació* for financial support (2001SGR 00319) and N. Fontanals' predoctoral grant (2001FI 00641).

REFERENCES

- [1] J.S. Fritz, M. Macka, J. Chromatogr. A 902 (2000) 137.
- [2] V. Pichon, J. Chromatogr. A 885 (2000) 195.
- [3] I. Liska, J. Chromatogr. A 885 (2000) 3.
- [4] V. Coquart, M-C. Hennion, J. Chromatogr. 600 (1992) 195.
- [5] E. Pocurull, R.M. Marcé, F. Borrull, J. Chromatogr. A 738 (1996) 1.
- [6] R. Wissiack, E. Rosemberg, M. Grasserbauer, J. Chromatogr. A 896 (2000) 159.
- [7] D. Puig, D. Barceló, J. Chromatogr. A 733 (1996) 371.
- [8] J.J. Sun, J.S. Fritz, J. Chromatogr. 590 (1992) 197.
- [9] N. Masqué, R.M. Marcé, F. Borrull, Trends Anal. Chem. 17 (1998) 384.
- [10] A.W. Trochimczuk, M. Streat, B. Korlarz, React. Funct. Polym. 46 (2001) 259.
- [11] J. Hradil, M.J. Benes, Z. Plitchta, React. Funct. Polym. 44 (2000) 259.

- [12] S. Lacorte, M-C. Perrot, D. Fraise, D. Barceló, *J. Chromatogr. A* 833 (1999) 181.
- [13] H. Bagheri, M. Saraji, *J. Chromatogr. A* 986 (2003) 111.
- [14] N. Fontanals, R.M. Marcé, M. Galià, F. Borrull, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 41 (2003) 1927.
- [15] N. Masqué, R.M. Marcé, F. Borrull, *Chromatographia* 48 (1998) 231.
- [16] N. Masqué, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *J. High Resol. Chromatogr.* 22 (1999) 547.
- [17] N. Masqué, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 771 (1997) 55.
- [18] N. Masqué, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *Chromatographia* 50 (1999) 21.
- [19] E.R. Brouwer, U.A.Th. Brinkman, *J. Chromatogr. A* 678 (1994) 223.
- [20] A.C. Hogenboom, I. Jagt, J.J. Vreuls, U.A.Th. Brinkman, *Analyst* 122 (1997) 1371.
- [21] N. Masqué, E. Pocurull, R.M. Marcé, F. Borrull, *Chromatographia* 48 (1998) 176.
- [22] K. Brent, J. Dowsett, A. Hart, D. Hollomon, T. Martin, R. Rees, D. Shaner, M. Upstone, *The Pesticide Manual*, British Crop Protection Council (BCPC), Farham, 1997.

**3.2. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE SORBENTS
POLIMÈRICS POLARS D'N-VINILIMIDAZOLE-
DIVINILBENZÈ PER A L'EXTRACCIÓ EN FASE
SÒLIDA DE PLAGUICIDES I COMPOSTOS
FENÒLICS EN AIGUA**

Arran dels resultats de l'estudi anterior, on s'ha verificat que els sorbents de 4-vinilpiridina-divinilbenzè (4VP-DVB) presenten millors resultats en la retenció d'un conjunt d'analits polars que els sorbents d'St-DVB, i que aquests millors resultats són fruit de l'aportació del nitrogen en la reïna de 4VP-DVB combinada amb una àrea superficial alta, en aquest segon treball es va pensar en la síntesi d'un nou copolímer que augmenti l'efecte de la polaritat, a la vegada que mantingui l'elevada àrea superficial.

Per aquesta raó, i per a potenciar el primer efecte (presència de nitrogen) es va escollir un monòmer, l'N-vinilimidazole (NVIIm), que incorpora dues unitats de nitrogen en la seva estructura, en lloc d'un nitrogen que incorpora la 4-vinilpiridina (4VP), conservant-se el divinilbenzè (DVB) com agent entrecreuant, per afavorir una elevada àrea superficial. El copolímer resultant de la polimerització d'aquests dos monòmers és l'N-vinilimidazole-divinilbenzè (NVIIm-DVB) (Figura 3.2). La presència de dos àtoms de nitrogen en el N-vinilimidazole confereix un caràcter polar al sorbent, propietat que afavoreix a les interaccions de tipus polar amb els analits, i el divinilbenzè actua com agent entrecreuant del copolímer, a la vegada que el caràcter aromàtic d'ambdós monòmers propicia als enllaços π - π entre analits i sorbent. Totes les característiques semblen indicar que el copolímer d'NVIIm-DVB té una funcionalitat adequada en la seva aplicació per a concentrar contaminants orgànics polars, ja que hi haurà una retenció favorable deguda a les interaccions π - π i polars.

En la síntesi del copolímer també es va utilitzar la polimerització en suspensió amb unes condicions inicials similars a les que havien estat optimitzades per a la polimerització de la reïna de 4-vinilpiridina-divinilbenzè (4VP-DVB). En aquest cas, a diferència de la polimerització de la 4VP-DVB, la introducció del monòmer d'NVIIm no és quantitativa, i això es tradueix en polímers amb baix contingut de nitrogen. Aquesta baixa incorporació s'atribueix, en diversos estudis, als baix nivells de reactivitat del NVIIm [1,2] afegit al caràcter hidrofílic del monòmer [3,4], que afavoreix una major solubilitat en la fase aquosa que en la fase orgànica de la mescla de reacció.

Un problema similar el descriuen Tamai *et al.* [3] en la polimerització del N-vinilimidazole-estirè; aquests autors atribueixen la baixa incorporació del NVIm a la formació del homopolímer d'NVIm (pNVIm), que és soluble en aigua, en lloc del copolímer amb estirè. Tenint en compte aquestes consideracions es van realitzar una sèrie de polimeritzacions, les condicions de les quals es van anar modificat progressivament, amb la intenció d'introduir el monòmer hidrofílic i, també, augmentar l'àrea superficial de la reïna.

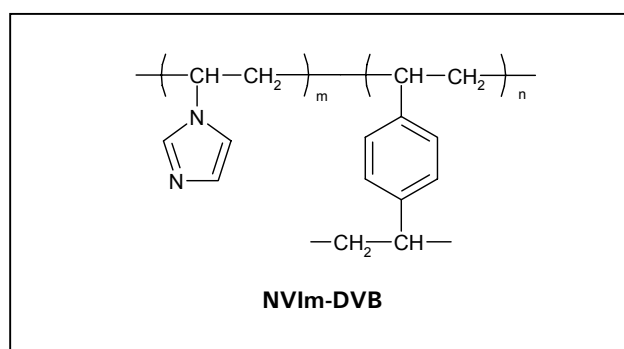


Figura 3.2. Estructura del copolímer d'N-vinilimidazole-divinilbenzè (NVIm-DVB).

Arran d'aquestes polimeritzacions, el copolímer d'NVIm-DVB, que conté inicialment un 40% d'NVIm, obtingut després de 48 h de reacció i addicionant l'agent entrecruant (DVB) 30 minuts després de l'inici de la reacció, és amb el que es va obtenir la màxima incorporació del NVIm (68 %), amb un contingut de nitrogen de 6.3 % en pes, i una àrea superficial elevada ($627 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Com en l'anterior treball, a part de la vessant sintètica d'aquestes reïnes, també es va avaluar la seva capacitat de retenció per a tres analits (fenol, oxamil i metomil) de caràcter marcadament polar mitjançant l'SPE sota les mateixes condicions que en el treball anterior. Els valors de recuperació d'entre tota la sèrie de sorbents sintetitzats d'NVIm-DVB presenten diferències relacionades amb el contingut de monòmer d'NVIm (des de 2.3 a

27 %) i de l'àrea superficial (des de 172 a 657 m² g⁻¹). Les diferències més notables es van observar per aquells sorbents que contenen un alt contingut en nitrogen, i va ser la reïna obtinguda de les condicions optimitzades de la polimerització (6.3% pes de N i 627 m² g⁻¹) amb què es van obtenir millors resultats.

A continuació es va desenvolupar l'aplicació analítica d'aquest sorbent d'NVIm-DVB per al qual es van obtenir millors resultats en l'avaluació preliminar. L'aplicació es va realitzar en sistema SPE acoblat en línia a HPLC-UV, amb les mateixes condicions que en l'aplicació del sorbent de 4VP-DVB, i a un sistema SPE fora de línia per al mateix sistema cromatogràfic. En l'acoblament en línia es va empaquetar aproximadament 40 mg del sorbent en una precolumna (10 x 3 mm d.i.) i els analits es van desorbir mitjançant elució en contracorrent emprant acetonitril, el component orgànic de la fase mòbil [5]. Per a sistema fora de línia es van empaquetar 200 mg de sorbent en un cartutx, què s'adaptà a un sistema de buit extern al sistema cromatogràfic. En aquest cas l'elució dels analits es completava amb 10 ml de metanol, una alíquota dels quals s'injectava manualment al cromatògraf.

Els compostos model escollits per avaluar-lo van ser els mateixos que en l'aplicació de la 4VP-DVB. Aquest grup estava format per 3 compostos fenòlics (fenol, 4-nitrofenol i 2,4-dinitrofenol) i 4 plaguicides (oxamil, metomil, bentazona i MCPA) de caràcter polar i freqüentment trobats en mostres reals.

Com que els analits i les condicions emprats pel sistema en línia eren els mateixos que en l'estudi anterior, els valors de recuperació es van poder comparar amb els obtinguts amb el sorbent basat en 4VP-DVB. També es va comparar amb el sorbent hidrofílic comercial Oasis[®] HLB i amb altres sorbents polimèrics comercials de naturalesa *hypercrosslinked*, els resultats de recuperació dels quals també s'havien obtingut sota unes mateixes condicions.

L'avaluació amb el mode fora de línia es va realitzar parel·lelament amb el nou sorbent basat en NVIm-DVB i el sorbent comercial de naturalesa *hypercrosslinked* i caràcter hidrofòbic Lichrolut® EN, i per tant, els valors de recuperació es van poder comparar.

Encara que amb els dos tipus d'acoblements (en línia i fora de línia) es van aconseguir resultats satisfactoris, finalment, es va escollir l'acoblament en línia al sistema cromatogràfic perquè presentava avantatges respecte a l'acoblament fora de línia, com menys manipulació, menys pèrdues, més sensibilitat en l'anàlisi, etc. [6,7].

Així doncs, la posterior aplicació del nou sorbent per a l'anàlisi de mostres reals (aigua de l'aixeta i del riu Ebre) només es va realitzar en el mode acoblat en línia. Amb la finalitat d'eliminar la interferència de les substàncies húmiques presents en aquestes matrius, es va addicionar una quantitat de solució de 10% Na₂SO₃ que havia estat optimitzada en estudis previs [8]. No obstant, amb aquesta addició de sulfit dos dels analits del conjunt eren parcialment eluits. Aleshores, el següent pas va ser optimitzar el volum de solució de 10% Na₂SO₃ que s'havia d'addicionar en cadascuna de les matrius. Cal remarcar que, tot i que l'addició de sulfit sòdic es va haver d'optimitzar, aquest mètode encara continua essent menys laboriós per a la determinació d'analits en matrius complexes en comparació amb altres mètodes, com l'ús de tècniques quimiomètriques [9] o el disseny de dues columnes acoblades en sèrie [10].

Finalment, es van analitzar mostres d'aigua del riu Ebre i de l'aixeta fortificades i extretes amb el nou sorbent, amb la finalitat de comparar la selectivitat i les recuperacions proporcionades amb les diferents matrius. També es va determinar la linealitat, límits de detecció, repetibilitat i reproductibilitat del mètode per a mostres d'aigua de riu.

A continuació s'adjunten els dos treballs on s'inclouen els resultats obtinguts. La part de síntesi i optimització de la mateixa de les reïnes

d'NVIm-DVB s'inclou en el primer treball (apartat 3.2.1) que ha estat publicat al *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 42 (2004) 2019. La part d'aplicació del sorbent d'NVIm-DVB s'inclou en el segon treball (apartat 3.2.2) que ha estat publicat a la revista *Journal of Chromatography A* 1030 (2004) 63. D'aquesta part d'aplicació del sorbent de NVIm-DVB també ha sorgit una patent (nº 2004401264) que ha estat presentada a l'Oficina Espanyola de Patentes y Marcas.

Bibliografia

1. N. Pekel, N. Sahiner, O. Güven, Z.M.O. Rzaev, *Eur. Polym. J.* 37 (2001) 2443.
2. F. Martinez-Piña, L. Gargallo, D. Radió, *Polym. Int.* 47 (1998) 340.
3. H. Tamai, H. Yasuda, *J. Colloid Interface Sci.* 185 (1997) 287.
4. X. Luo, S.H. Goh, S.Y. Lee, *Macromol. Chem. Phys.* 200 (1999) 399.
5. E. Pocurull, R.M. Marcé, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 738 (1996) 1.
6. T. Hyotylainen, M.-L. Riekkola, *Anal. Bioanal. Chem.* 378 (2004) 1962.
7. I. Liska, *J. Chromatogr. A* 655 (1993) 163.
8. N. Masqué, R.M. Marcé, F. Borrull, *Chromatographia* 48 (1998) 231.
9. E. Comas, R.A. Gimeno, J. Ferré, R.M. Marcé, F. Borrull, F.X. Rius, *J. Chromatogr. A* 1035 (2004) 195.
10. E.R. Brouwer, U.A.T. Brinkman, *J. Chromatogr. A* 678 (1994) 223.

3.2.1 Synthesis of hydrophilic sorbents from N-vinylimidazole-divinylbenzene and the evaluation of their sorption properties in the solid-phase extraction of polar compounds

SYNTHESIS OF HYDROPHILIC SORBENTS FROM N-VINYLMIDAZOLE-DIVINYLBENZENE AND THE EVALUATION OF THEIR SORPTION PROPERTIES IN THE SOLID-PHASE EXTRACTION OF POLAR COMPOUNDS

N. Fontanals, R.M. Marcé, M. Galià, F. Borrull

Departament de Química Analítica i Química Orgànica. Universitat Rovira i Virgili.
Imperial Tàrraco 1, 43005 TARRAGONA, Spain

Abstract

This article reports the synthesis of N-vinylimidazole-divinylbenzene resins by suspension polymerization. Several polymerization conditions were tested to achieve a quantitative incorporation of the N-vinylimidazole monomer into the final polymer while a high specific surface area was maintained. The retention properties of several copolymers with different nitrogen contents were evaluated with the solid-phase extraction of polar compounds from water samples, and the best results were obtained for a polymer containing 6.3% N with a surface area of $627 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The sorption properties of the resins were compared to those of styrene-divinylbenzene and other copolymers containing nitrogen, and the results were best for the new sorbents with N-vinylimidazole as the polar monomer.

Keywords: polar sorbents, suspension polymerization, macroporous polymers, solid-phase extraction, copolymerization, hydrophilic polymers

INTRODUCTION

Macroporous polymers have been prepared by suspension polymerization in the form of beads of different diameters. Typically, a mixture of monovinyl and divinyl monomers, an initiator and a porogenic solvent is

dispersed when stirred in an aqueous medium. Porogens include inert diluents, which can be solvating or nonsolvating solvents for the growing polymer, and soluble linear polymers or mixtures thereof. The polymerization starts after the initiator thermally decomposes and proceeds within

individual droplets, thus leading to spherical polymer particles. After the polymerization process is complete, the porogen can be removed, and the pores are left behind. In this way, macroporous materials are characterized by a permanent porous structure that persists even in the dry state. Their internal structure consists of agglomerates of polymer microglobules separated by pores, and their structural rigidity is guaranteed by extensive crosslinking [1-3].

Mainly, water-insoluble monomers have been used to synthesize macroporous polymers. In addition to the widely used styrene and divinylbenzene (DVB) comonomers, such monomers as acrylates, methacrylates, vinylpyridines, vinylpyrrolidone and vinylacetate have also been used [1]. Their specific applications are closely related to their morphology. Used as ion-exchange resins, they are also used in a great number of new applications in technologies such as catalysis, chromatography, combinatorial chemistry, and solid-phase extraction (SPE) [4,5]. When used as supports for SPE, they have numerous advantages over silica-based sorbents because they are stable throughout the pH range and the percentage of recovery is higher for many types of analytes. Moreover, unlike carbon sorbents, porous polymers generally pose no problems with respect to reversible adsorption [6].

Sample preconcentration is a critical operation that often has to be carried out to determine trace amounts of certain compounds, the concentrations of which in the real sample are below

the detection limits of the instrumentation [7]. Small molecules are routinely extracted from aqueous solutions by sorption onto porous materials such as activated carbons and polymeric resins. Dissolved organic compounds are distributed between the sorbent and the aqueous phase, and the driving force behind this process is the interaction between the solute molecules and the sorbent surface [8]. As the process is controlled by adsorption, the polymeric materials must have a surface area in the range of $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Moreover, when this technique is used to preconcentrate polar compounds, interactions such as dipole-dipole and hydrogen-bonding interactions, which are stronger than the usual hydrophobic van der Waals forces, are desirable [8]. For enhanced sorption properties, polymers with greater surface polarity and hydrophilicity have been obtained. Polar sorbents can be obtained by the chemical modification of the polymer surface, and a large number of surface chemistries can be obtained by the modification of commercial styrene-divinylbenzene (St-DVB) sorbents [9-12]. Polymers whose chemistry can improve extraction can also be obtained by the copolymerization of suitable monomers. There are only a few commercially available copolymers that contain polar monomers, such as Oasis[®] HLB from Waters and Strata[™] X from Phenomenex. Our previous study [13] on the synthesis of polymeric sorbents for the SPE of polar compounds from aqueous solutions showed that the incorporation of a polar monomer in the resin greatly improved the retention behavior. With

this approach, this article explores the possibility of using N-vinylimidazole (NVIm) as a comonomer to synthesize macroporous polymers with large surface areas. The sorption properties of these new materials were tested with the SPE of polar organic compounds from dilute aqueous solutions.

EXPERIMENTAL

Reagents

NVIm (99%) and DVB (80%), both from Aldrich, were vacuum-distilled after being washed with an aqueous 10% NaOH solution. The initiators benzoyl peroxide (BPO) and 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN), supplied by Aldrich, were used as received. The other reagents were used as obtained without further purification: toluene (Panreac), dibutyl phthalate (Daesder), methanol (Panreac), and poly(vinyl alcohol) (PVA; Erkol; 23/88, M_n 100.000, 88% hydrolyzed).

The compounds used to check the sorbents were phenol (Ph) from Aldrich and oxamyl [N,N'-dimethyl-2-methylcarbamoyloxyimino-2-(methylthio) acetamide] and methomyl [S-methyl-N (methylcarbamoyloxy)thioacetimidate], from Riedel-de Haën.

Standard solutions (2000 mg l⁻¹) of each compound were prepared in methanol. A mixture of all the compounds was prepared by the dilution of the standard solution with Milli-Q water (Millipore).

High performance liquid chromatography (HPLC)-grade acetonitrile (SDS) and Milli-Q water were used to prepare the mobile phase to test the sorbent by HPLC. Hydrochloric acid (Probus) was used to adjust the pH of the mobile phase and the sample before SPE to 3.

Polymerization

The polymer beads were obtained by suspension polymerization in a two-necked, round-bottom flask reactor fitted with a mechanical stirrer and a reflux condenser. At room temperature, the flask was charged with the aqueous phase containing 2% PVA. The organic phase, a mixture of N-vinylimidazole, DVB, a diluent system, and a initiator (1.3 mol% with respect to the monomer mixture), was added to the aqueous phase and suspended by stirring. Specific polymerization conditions are shown in Table 1. For resins NVIm-DVB12 and NVIm-DVB13, DVB mixed with one-half part of the organic phase (porogens and initiator) was added 30 min later. The temperature was kept constant during the reaction period.

The polymer beads were decanted, washed with water and methanol, and dried *in vacuo* at 40 °C. The copolymer was sieved, and the fraction in the range of 32-50 µm was selected for SPE evaluation.

Equipment

The surface area of the beads was determined by N₂ adsorption with a

Micromeritics ASAP 2000. For the NVIm-DVB copolymers, the quantitative CHN analyses were performed on an EA1108 CHNS-O elemental analyzer (Carlo Erba Instruments).

The on-line SPE system used to evaluate the sorption properties of the resins consisted of an LC-10AS pump (Shimadzu), which preconcentrated samples through a stainless steel precolumn (10 x 3 mm i.d.; Free University, Amsterdam) laboratory-packed with the synthesized resins. The

extraction system was on-line connected to the chromatographic system by means of a Rheodyne six-port switching valve. The chromatographic system consisted of two LC-10AD_{VP} pumps, a DGU-14a on-line degasser, and a CTO-6AS column oven (all from Shimadzu), an injection valve with a 20- μ l loop, and an HP1100 UV detector (Hewlett-Packard). The setup of the system has been described previously [14]. The chromatographic column was a 25 x 0.46 cm, 5 μ m Kromasil 100 C₁₈ (Teknokroma).

Table 1. Polymerization conditions and properties of poly(N-vinylimidazole-divinylbenzene)^a.

RESIN	NVIm-DVB1	NVIm-DVB2	NVIm-DVB3	NVIm-DVB4	NVIm-DVB5	NVIm-DVB6	NVIm-DVB7	NVIm-DVB8	NVIm-DVB9	NVIm-DVB10	NVIm-DVB11	NVIm-DVB12	NVIm-DVB13
NVIm(mol%)	75	45	40	30	40	40	40	40	40	40	40	40	40
DVB (mol %) ^b	25	55	60	70	60	60	60	60	60	60	60	60 ^h	60 ^h
Ratio Aq.:Org. ^c	1:1	1:1	1:1	1:1	1:2	1:1	1:2	1:2	1:2	1:2	1:2	1:2	1:2
Initiator	BPO	BPO	BPO	BPO	BPO	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN
Reaction time (h)	8	8	8	8	8	8	1.5	8	24	48	96	8	48
N content, (wt %) ^d	1.3	0.7	0.8	0.6	0.6	0.6	0.5	1.6	4.5	4.6	5.7	2.1	6.3
NVIm content (mol %) ^e	6.1	3.1	3.6	2.5	2.6	2.5	2.3	7.5	19.5	20.2	24.7	9.3	27.1
NVIm incorp., (mol %) ^f	8.1	6.9	9	8.3	6.5	6.3	5.8	18.6	48.8	50.5	61.8	23.3	67.7
Specific surface area (m ² g ⁻¹) ^g	172	492	657	646	—	—	—	729	534	604	585	521	627

^a The reaction temperature was 80 °C. The organic phase consisted of NVIm-DVB (33 vol %), a porogenic solvent mixture (66 vol%; 88% wt toluene and 12 % wt dibutyl phthalate), and molar BPO or AIBN (1.3 % with respect to the monomers). ^b 80%-grade monomer. ^c Ratio of the aqueous phase to the organic phase. ^d Nitrogen content in the polymer determined by elemental analysis. ^e NVIm content in the polymer expressed as a molar ratio (%). ^f Percentage of the incorporation of the initial NVIm in the polymerization mixture. ^g Determined from nitrogen adsorption/desorption isotherm. ^h Added 30 minutes later and mixed with one half part of the organic phase.

SPE recovery experiments

Before the preconcentration step, the precolumns, which were packed with the synthesized sorbents, were conditioned by flushing with acetonitrile for 2 min at 3 ml min⁻¹ and were activated with 2 ml of Milli-Q water at pH 3 with hydrochloric acid. Then, a selected volume (10-200 ml) of Milli-Q water at pH 3 (HCl), which contained a mixture of the compounds, at a concentration between 20 and 1 µg l⁻¹, depending on the volume, was pumped through a cartridge at a flow rate of 3 ml min⁻¹. Afterward, the remaining analytes were desorbed and transferred on-line to the chromatographic column by the elution solvent (only acetonitrile) in the backflush mode [15]. The chromatographic separation was performed at 65 °C, and the flow rate was 1 ml min⁻¹ with a solvent gradient of acetonitrile in acidified Milli-Q water at pH 3 (HCl): from 20 to 55% acetonitrile in 20 min and 100% acetonitrile in 5 min (held for 2 min). The mobile phase then returned to the initial conditions in 3 min. The program of wavelengths used to detect the compounds studied was as follows: first at 240 nm (oxamyl and methomyl), then 280 nm after 8 min (Ph), and finally 240 nm after 25 min. The recovery was calculated from the calibration curve obtained by the direct injection of 20 µl.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis and characterization of the NVIm-DVB resins

Previous studies [8,13] have demonstrated that increasing the sorbent polarity increases the retention properties in the SPE of polar compounds, as long as the amount of the polymer surface area available is high. The retention of phenolic compounds was good when 4-vinylpyridine was used as a comonomer; a hydrophilic resin was obtained with a surface area of 700 m² g⁻¹ [13].

For the improvement of SPE supports, NVIm has been selected as a suitable monomer because its polarity is high and it has an aromatic character, which is responsible for the π - π interactions. As the polymerization conditions optimized for one system cannot be transferred to another without further experimentation, new monomer mixtures always require polymerization conditions to be optimized if the specific surface areas and the surface polarity are to be high. In this way, we explored the polymerization conditions for preparing NVIm-DVB copolymers with high surface areas.

A high specific surface area can be obtained [1] if the inert diluents have the proper solubility parameters or the amount of the inert diluent is increased at the expense of the mechanical properties. Alternatively, increasing the amount of the crosslinker in the polymerization mixture increases the specific surface area. Other parameters

that can influence the porous structure are the polymerization temperature and the initiator. It has been shown that the size distribution of pores varies significantly with the reaction temperature and that increasing the temperature shifts the pore size distribution toward smaller pores and increases the specific surface area [16].

Table 1 shows the reaction conditions used in the NVIm-DVB suspension polymerization and their effect on the specific surface area. As expected, increasing the amount of the crosslinker increases the specific surface area of the resins (from 172 m² g⁻¹ for NVIm-DVB1 to 657 m² g⁻¹ for NVIm-DVB3), but for crosslinker contents higher than 60%, no significant variations of this parameter can be observed. However, as shown by the nitrogen content of the resins, the incorporation of NVIm is very low, and it decreases as the NVIm content in the polymerization mixture decreases. The excess of NVIm seems to form a linear homopolymer rather than a crosslinked copolymer with DVB, and so a part of the initial NVIm content is not incorporated into polymer particles.

The fact that the percentage incorporation of the NVIm groups is much less than anticipated from the comonomer mixture may be due to the significant water solubility of the monomer. The relative reactivities of the comonomers that control the proportion and distribution of each particular monomer along the polymer backbone also affect this percentage. The differences in the reactivity can be explained by electronic effects because

the monomer pair has the same conjugation between the double bond and functional group, thus being an electron-donor species [17]. These structural peculiarities of the monomers can explain the low activity in radical-initiated polymerization.

To increase the percentage incorporation of NVIm, we used AIBN instead of BPO because the decomposition rate of AIBN is faster than that of BPO at the reaction temperature. However, the results for the nitrogen contents were similar (NVIm-DVB3 and NVIm-DVB6), and no improvement was observed. Moreover, the composition of the reaction mixture was changed when the ratio of the organic phase to the aqueous phase was increased. This parameter did not notably affect the percentage of the incorporation of the less reactive comonomer (NVIm-DVB3 and NVIm-DVB5) when BPO was used as an initiator. However, when AIBN was used, the monomer incorporation increased notably (NVIm-DVB6 and NVIm-DVB8).

Another parameter that can influence the composition of the macroporous polymer is the reaction time. Various experiments were carried out during which the reaction time was increased from 1.5 to 96 h (NVIm-DVB7 to NVIm-DVB11), and the nitrogen content in the final resins increased considerably. However, even at the longer reaction time, only 62% of the initial monomer was incorporated into the macroporous structure. In all cases, the specific surface area of the resins was high, and the differences among them were due

to the different percentages of the crosslinking agent because the incorporation of the vinylimidazole was not quantitative.

To further increase the incorporation of NVIm, we carried out the polymerization with an initial mixture that contained NVIm dissolved in one-half part of the organic phase. After 30 min of reaction, the second half of the organic phase containing the corresponding amount of DVB was added, and different reaction times were tested. Both the N-vinylimidazole incorporation and the specific surface area improved slightly.

Sorption capabilities of the NVIm-DVB resins

Because the purpose of synthesizing these resins was to use them in SPE, various SPE experiments were carried out to verify what effect the nitrogen content and specific surface area of the synthesized resins had on the retention of polar compounds.

For this purpose, several sample volumes of 10-200 ml spiked with the polar analytes selected (oxamyl, methomyl, and Ph) at a concentration between 20 and 1 $\mu\text{g l}^{-1}$, depending on the volume, were on-line-percolated through a precolumn packed with different synthesized copolymers. Afterward, the trapped analytes were eluted with the organic solvent (acetonitrile) of the mobile phase in the backflush mode and directly introduced into the chromatographic equipment.

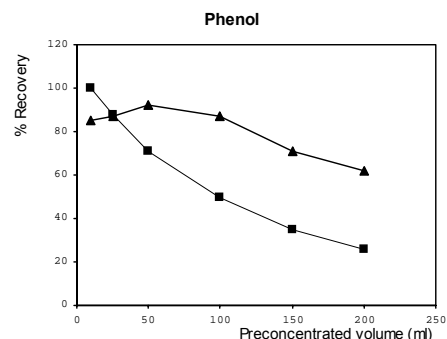


Figure 1. Effect of the polymer nitrogen content on the recovery values of the phenol at volumes from 10 to 200 ml: (■) NVIm-DVB3 (specific surface area = $657 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 0.8 wt% N) and (▲) NVIm-DVB13 (specific surface area = $627 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 6.3 wt% N).

We then compared the recoveries of the NVIm-DVB resins with surface areas of $500 - 700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and with different nitrogen contents. As expected, the higher the nitrogen content (higher polarity) was, the more NVIm-DVB resins retained the polar compounds, and so recoveries were higher. Figure 1 shows the effect of the nitrogen content by comparing the recoveries for Ph with the resins NVIm-DVB3 and NVIm-DVB13. Both resins had a similar specific surface area (657 and $627 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectively) but different nitrogen contents (0.8 and 6.3%, respectively). Recoveries were higher when NVIm-DVB13 was used as a sorbent in SPE, specially for larger percolated volumes. Thus, the nitrogen present in the resin positively favored the interaction with the polar analytes.

The recoveries obtained with the NVIm-DVB resins were also compared with St-DVB and 4-vinylpyridine-divinyl-

benzene (4VP-DVB) resins [13]. Figure 2(a) shows that in the extraction of Ph, introducing a polar monomer into the resin (NVIm-DVB and 4VP-DVB) increased the recoveries with respect to the hydrophobic resin based on St-DVB, all of which had similar specific surface areas (ca. $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Moreover, when larger volumes were percolated, the recoveries were better with NVIm-DVB (NVIm-DVB9) than with 4VP-DVB, even though both had similar nitrogen contents (%N ~ 4.5%).

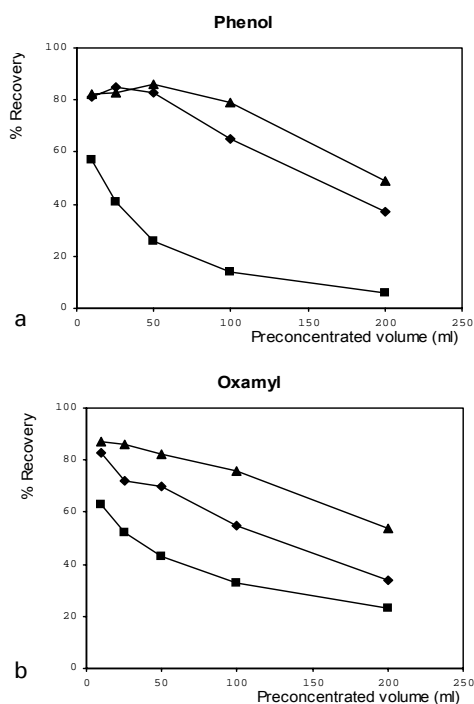


Figure 2. Comparison of the recoveries with the St-DVB, 4VP-DVB and NVIm-DVB at volumes of 10-200 ml: (a) (■) St-DVB ($547 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), (♦) 4VP-DVB ($495 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 4.6 wt % N) and (▲) NVIm-DVB9 ($534 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 4.5 wt % N) with Ph and (■) St-DVB ($728 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), (♦) 4VP-DVB ($710 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 2.1 wt % N) and (▲) NVIm-DVB12 ($521 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 2.1 wt % N) with oxamyl.

A similar trend was observed when oxamyl was extracted (Fig.2b) with the St-DVB, 4VP-DVB, and NVIm-DVB12 resins, which had similar nitrogen contents for the polar resins (%N ~ 2%), but the specific surface areas were different ($710 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for St-DVB, $728 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for 4VP-DVB, and $521 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for NVIm-DVB12). Despite the differences in the specific surface areas, the results were best with the NVIm-based resin. Although the specific surface area for NVIm was the lowest, it gave the best results in the SPE of polar compounds, thus showing the considerable influence of the surface polarity.

CONCLUSIONS

Copolymers from NVIm and DVB with high specific surface areas were obtained by suspension polymerization. The incorporation of NVIm into the final resin could be improved by an increase in the reaction time. However, only 62% of the initial monomer was incorporated into the macroporous structure.

The retention properties of the copolymers were evaluated with the SPE of polar compounds from water samples. Recoveries were higher for the resins with higher nitrogen contents, and this showed that the polar monomers positively favored the interaction with polar analytes. The sorption properties of the resins were compared with those of St-DVB and other copolymers containing nitrogen, and the results were best for the new

sorbents with NVIm as the polar monomer.


Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge *Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació* for financial support (2001SGR 00319) and N.Fontanals' predoctoral grant (2001FI 00641).

REFERENCES

- [1] O. Okay, *Prog. Polym. Sci.* 25(2000) 711.
- [2] F. Svec, J.M.J. Fréchet, *Ing. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 34.
- [3] C. Yu, F. Svec, J.M.J. Fréchet, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 40 (2002) 755.
- [4] D.C. Sherrington, *Chem. Commun.* 21 (1998) 2275.
- [5] S. Xie, F. Svec, J.M.J. Fréchet, *Chem. Mater.* 10 (1998) 4072.
- [6] J.S. Fritz, *Analytical Solid-Phase Extraction*; Wiley-VCH, New York, 1999.
- [7] C. Yu, M.H. Davey, F. Svec, J.M.J. Fréchet, *Anal. Chem.* 21 (2001) 5088.
- [8] A.W. Trochimczuk, M. Streat, B.N. Kolarz, *React. Funct. Polym.* 46 (2001) 259.
- [9] J.J. Sun, J.S. Fritz, *J. Chromatogr.* 590 (1992) 197.
- [10] J.S. Fritz, P.J. Dumont, L. Schimidt, *J. Chromatogr. A* 691 (1995) 133.
- [11] N. Masqué, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 771 (1997) 55.
- [12] N. Masqué, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 803 (1998) 147.
- [13] N. Fontanals, R.M. Marcé, M. Galià, F. Borrull, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem* 41 (2003) 1927.
- [14] R.A. Gimeno, R.M. Marcé, F. Borrull, *Chromatographia* 53 (2001) 22.
- [15] E. Pocurull, R.M. Marcé, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 738 (1996) 1.
- [16] F. Svec, J.M.J. Fréchet, *Macromolecules* 28 (1995) 7580.
- [17] D.C. Sherrington, P. Hodge, *Syntheses and Separations Using Functional Polymers*; John Wiley & Sons, New York, 1998.

***3.2.2 Solid-phase extraction of polar compounds with
a hydrophilic copolymeric sorbent***



SOLID-PHASE EXTRACTION OF POLAR COMPOUNDS WITH A HYDROPHILIC COPOLYMERIC SORBENT

N. Fontanals, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull

Departament de Química Analítica i Química Orgànica. Universitat Rovira i Virgili.
Imperial Tàrraco 1, 43005 TARRAGONA, Spain

Abstract

A new synthesized copolymer based on N-vinylimidazole-divinylbenzene (NVIm-DVB) was tested as a sorbent for the solid-phase extraction (SPE) of polar analytes. In the on-line SPE, this synthesized sorbent enabled 100 ml of sample to be preconcentrated with recoveries as high as 80% for oxamyl, phenol (Ph) and derivatives, bentazone and (4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid (MCPA). For the off-line SPE, 1000 ml of sample was extracted and recoveries were higher than 92% for all compounds with the exception of oxamyl (83%) and methomyl (78%). The NVIm-DVB sorbent gives better recoveries than the previously synthesized 4-vinylpyridine-divinylbenzene (4VP-DVB) resin and similar to such highly crosslinked commercial sorbents as LiChrolut[®] EN or Oasis[®] HLB. Real water samples were used to validate the on-line SPE method. Linearity was good and detection limits were between 0.1 and 0.2 µg l⁻¹.

Keywords: solid-phase extraction, sorbents, N-vinylimidazole-divinylbenzene sorbent, water analysis

INTRODUCTION

In recent years, solid-phase extraction (SPE) has become a well-established preconcentration technique in environmental analytical applications [1–3].

Extracting pollutants with a wide range of physical and chemical structures

requires a variety of sorbents to be used in order to trap properly all the target compounds present in the samples. Polar compounds in particular have received most attention because they have several retention problems with the classical SPE sorbents (i.e. silica, graphitized carbon or

polystyrene–divinylbenzene (St–DVB) polymeric sorbents) [4,5].

Because of their larger specific surface area (800–1200 m² g⁻¹) highly crosslinked polymeric sorbents retain considerably more polar compounds than conventional polymeric sorbents (350–500 m² g⁻¹), which involve less π - π interactions. However, the hydrophobic character of their surface usually means that breakthrough volumes are low [6–8] when the most polar compounds are percolated.

To improve the retention of the polar analytes, some authors [9,10] have chemically modified the resin surface. The results with the chemically modified sorbents when extracting polar compounds were better than those obtained with the unmodified analogous sorbents, in spite of the low degree of modification, which the authors attributed to the restricted accessibility of the reactive sites.

An alternative to improving the reactivity is to copolymerize a suitable hydrophilic monomer mixed with a crosslinker, in order to obtain a sorbent which combines polarity with a high specific surface area. This synthetic option has been applied in the commercial resin Oasis[®] HLB (Waters, Milford, MA, USA), which is based on N-vinylpyrrolidone (hydrophilic) cross-linked with divinylbenzene (PVP–DVB); and the resin previously synthesized by our group, 4-vinylpyridine–divinylbenzene (4VP–DVB) [11].

In view of the satisfactory results obtained in SPE when polar compounds

were extracted with these hydrophilic sorbents (Oasis[®] HLB [6,12,13] and 4VP–DVB [14]), a monomer (N-vinylimidazole), which contains two nitrogen atoms, was selected to polymerize the sorbent, N-vinylimidazole–divinylbenzene (NVIm–DVB) [15]. Thus, the increase in the polarity of the monomer used to synthesize the sorbent is expected to increase the polarity of the resin and, therefore, the ability to retain the most polar compounds.

The aim of this study is to test a synthesized polymer of NVIm–DVB [15] on the retention of polar pollutants in on-line and off-line SPE. The NVIm–DVB sorbent was compared with a polar 4VP–DVB resin and commercial highly crosslinked sorbents to evaluate how the NVIm monomer affected the retention properties. The performance of the method was also tested with real water samples.

EXPERIMENTAL

Reagents and standards

The pollutants selected to check the sorbent were: phenolic compounds, which included phenol (Ph), 4-nitrophenol (4-NP) and 2,4-dinitrophenol (2,4-DNP) obtained from Aldrich; and pesticides such as carbamates (methomyl and oxamyl), (4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid (MCPA) and bentazone, all from Riedel-de Haën (Seelze, Germany).

Standard solutions of 2000 mg l⁻¹ of each compound were prepared in methanol. The mixture of all the compounds was prepared by diluting the standard solution with Milli-Q water (Millipore, Bedford, MA, USA).

HPLC-grade acetonitrile (SDS, Peypin, France) and Milli-Q water were used to prepare the mobile phase. Hydrochloric acid was used to adjust the pH of the mobile phase and the sample before SPE to 3.0 and sodium sulphite was added to prevent the matrix influence. Both were supplied by Probus (Badalona, Spain).

The reagents used in the polymerization NVIm-DVB (80%) and 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN) were supplied by Aldrich. Toluene and methanol were supplied by Panreac (Barcelona, Spain), dibutyl phthalate by Daesder (Barcelona, Spain) and poly(vinyl alcohol) (PVA) 23/88 (*M_w*: 100000, 88% hydrolyzed) by Erkol (Tarragona, Spain).

Chromatographic equipment

The chromatographic experiments were performed with two LC-10AD_{VP} pumps, an on-line connected degasser DGU-14A and CTO-6AS column oven (all from Shimadzu, Tokyo, Japan), an injection valve with a 20 µl loop and a Hewlett-Packard (Avondale, PA, USA) Series 1100 UV spectrophotometric detector. The analytical column was a 25 x 0.46 cm i.d. stainless-steel column packed with Kromasil 100 C₁₈, 5 µm (Teknokroma, Barcelona, Spain).

The on-line SPE system, which was connected to the chromatographic system by means of a six-port switching valve (Rheodyne, Cotati, CA, USA), consisted of a LC-10AS pump (Shimadzu) used to preconcentrate samples through a stainless-steel precolumn of 10 x 3 mm i.d. purchased from the Free University (Amsterdam, The Netherlands) laboratory packed with the 32–50 µm studied sorbent was used for the on-line trace enrichment process.

A vacuum manifold was used to place the cartridges in the off-line solid-phase extraction process.

Polymerization

The polymer beads were obtained by an optimized suspension polymerization method [15] in a two-necked round bottomed flask reactor fitted with a mechanical stirrer and reflux condenser. At room temperature, the flask was charged with the aqueous phase (33 ml) containing 2% of PVA. The organic phase (66 ml) was divided into two portions, the first of which consisted of the monomer NVIm (6.87 g, 0.07241 mol) mixed with half of the rest of the organic phase: toluene (20 ml) and dibutyl phthalate (2.6 ml) as the diluents and the initiator (AIBN, 0.19 g). This portion was added to the aqueous phase at 80 °C and suspended by stirring. The second portion was added 30 min after the first portion and consisted of the monomer DVB (17.68 g, 0.1088 mol) mixed with the other half of the organic phase, as in the

previous portion. Then, the reaction mixture was stirred for 48 h at 80 °C.

The sieved copolymer with fraction in the range 32–50 µm was selected for further studies.

The resin was characterized by measuring its specific surface area (627 m² g⁻¹) and the nitrogen content (6.26%, w/w, N) with elemental analysis.

Chromatographic conditions

The mobile phase consisted of Milli-Q water acidified to pH 3.0 with hydrochloric acid (solvent A) and acetonitrile (solvent B). The flow rate was 1 ml min⁻¹ and the temperature of the column oven was set at 65 °C. The gradient profile was 20% B initially, 55% B after 20 min, and 100% B at 25 min (held for 2 min), after which the mobile phase was returned to the initial conditions in 3 min.

The wavelengths used to detect the compounds were at 240 nm (oxamyl, methomyl and bentazone), at 280 nm (all the phenolic compounds studied), at and at 230 nm (MCPA).

On-line solid-phase extraction

The laboratory-synthesized sorbent (in the fraction whose particle size was between 32 and 50 µm) and the commercial Oasis[®] HLB were laboratory packed in a 10 x 3 mm i.d. stainless-steel precolumn used for the on-line trace enrichment in the solid-phase extraction process.

A Shimadzu LC-10AS pump with a switching valve was used to load the different volumes of both the solvent and the sample to be extracted. The protocol used was the same for both sorbents (NVIm–DVB and Oasis[®] HLB) and was the following: the SPE precolumn was conditioned by flushing 6 ml of acetonitrile and 2 ml of acidified Milli-Q water (pH 3.0) at 3 ml min⁻¹; different volumes (10–200 ml) of the sample acidified with hydrochloric acid at pH 3.0 at 3 ml min⁻¹ were extracted; and, the analytes trapped on the precolumn were desorbed in the backflush mode by the organic solvent of the mobile phase instead of the mobile phase in the initial conditions [16].

Real samples from Ebre river and tap water were filtered through 0.45 µm nylon membranes (Supelco, Bellefont, PA, USA) before the preconcentration step to eliminate the particulate matter. The optimum addition of Na₂SO₃ (10%, w/v) was added prior to the preconcentration process in order to decrease the initial band caused by humic and fulvic acids in the real water samples.

Off-line trace enrichment

A cartridge was packed with 200 mg of the synthesized sorbent 32–50 µm in a 6 ml polypropylene syringe and the sorbent was retained by two polyethylene frits (20 µm pore size). The retention capabilities of the NVIm–DVB sorbent were compared with those of the commercial cartridge LiChrolut[®] EN 200 mg/6 ml (Merck, Darmstadt,

Germany). The procedure with both cartridges was the same: the cartridge was activated with 25 ml MeOH followed by 6 ml of Milli-Q water adjusted to pH 3.0 with hydrochloric acid at a flow rate of 10 ml min⁻¹ using a vacuum manifold connected to the cartridge. Different sample volumes were passed through the cartridge. Compounds were eluted from the cartridge using 10 ml of MeOH.

RESULTS AND DISCUSSION

The response by direct injection was linear between 0.25 and 40 mg l⁻¹ for all the compounds and regression coefficients (r^2) were higher than 0.9997.

On-line trace enrichment

Recoveries for the selected sorbent were determined in the on-line SPE by

percolating different sample volumes (10–200 ml) in Milli-Q water acidified at pH 3.0 (with HCl) and spiked with the analytes. The concentration of the analytes depended on the pre-concentrated volume with a constant mass of 0.2 µg. In the on-line system, the samples passed through the precolumn packed with ~ 40 mg of the synthesized NVIm–DVB sorbent and Oasis[®] HLB. The results for NVIm–DVB sorbent are presented in Table 1. Recoveries were as high as 80% for all the compounds (except for methomyl for which recovery was 68%) when 100 ml of sample spiked at 2 µg l⁻¹ were on-line preconcentrated. For the larger volumes (150 and 200 ml) the recoveries for oxamyl (59 and 55%, respectively) and methomyl (42 and 37%, respectively) decrease because of the high polarity of these compounds, but for phenol the results were still good, with recoveries of 71 and 62%, respectively, for 150 and 200 ml extracted volume.

Table 1. Recoveries obtained in the on-line SPE with the NVIm–DVB synthesized sorbent for different volumes spiked with the analyte mixture with a constant mass of 0.2 µg in Milli-Q water.

Compound	Recovery (%)				
	10 ml	50 ml	100 ml	150 ml	200 ml
Oxamyl	87	87	80	59	55
Methomyl	88	84	68	42	37
Ph	85	92	88	71	62
4-NP	83	84	84	83	83
2,4-DNP	80	83	82	79	78
Bentazone	82	86	84	84	83
MCPA	81	83	81	85	84

R.S.D. (n = 3) were lower than 6 %. For all the conditions, see text.

The recovery values obtained with the commercial Oasis[®] HLB sorbent with the same conditions were quite similar. For instance, the values for 100 ml of sample with Oasis[®] HLB for oxamyl, methomyl and phenol were 75, 63 and 82%, respectively.

On the other hand, the recoveries provided by the NVIm–DVB sorbent are better than those obtained with a previously synthesized sorbent based on 4VP–DVB [14]. For example, the recoveries when 100 ml of sample spiked at 2 µg l⁻¹ was on-line pre-concentrated with 4VP–DVB sorbent for the most polar compounds (oxamyl, methomyl and phenol) were 55, 43 and 70%, respectively; whereas these values increased considerably (80, 68 and 88%, respectively) with the NVIm–DVB resin.

The N-vinylimidazole monomer has two nitrogen atoms in its structure and the synthesized copolymer (NVIm–DVB) contains 6.26 N wt.%. The 4VP–DVB resin, on the other hand, has only one nitrogen atom in the 4-vinylpyridine monomer and a nitrogen content of 2.18 N wt.%. Both monomers (NVIm and 4VP) have an aromatic ring in their structure. The higher recoveries with the NVIm–DVB resin may be due to the additional nitrogen, which favors the polar interactions between the polar analytes and the sorbent, and the π - π interactions are remained because of the aromatic rings present in either the hydrophobic (DVB) or hydrophilic monomer (NVIm or 4VP), even though the specific surface area of the 4VP–DVB resin is slightly higher (710 m² g⁻¹)

than that of the NVIm–DVB resin (627 m² g⁻¹).

When the synthesized NVIm–DVB sorbent is compared, in the same conditions, to commercial highly crosslinked sorbents, which are based on St–DVB (hydrophobic character) and have high specific surface areas, such as HySphere-SH, (<1000 m² g⁻¹) [17] or Lichrolut[®] EN (1200 m² g⁻¹) [18,19], the results are better for the NVIm–DVB resin. Therefore, although both the nitrogen content and the specific surface area affect the sorption capabilities of the NVIm–DVB sorbent, the quantity of nitrogen had a considerable influence on its capacity to absorb the most polar analytes.

Off-line trace enrichment

The off-line approach was also tested for the synthesized sorbent. The home-made cartridge packed with the NVIm–DVB sorbent (200 mg) in the particle size between 32 and 50 µm was loaded with the sample volumes (500–2000 ml) in Milli-Q water (pH 3.0) spiked with the analyte mixture between 40 and 10 µg l⁻¹. In the elution step, 10 ml of methanol was required for the complete elution of all the compounds. The eluted solution (2 mg l⁻¹) was directly injected into the chromatographic system. For purposes of comparison the same kind of experiments were performed with the commercial highly crosslinked sorbent Lichrolut[®] EN 200 mg/6 ml (1200 m² g⁻¹), which is based on St–DVB according to

the information provided by the supplier.

Table 2 shows the recoveries with the NVIm-DVB and LiChrolut® EN. The recovery for phenol, which usually has early breakthrough volumes and, therefore, the lowest recoveries when larger sample volumes are extracted [8,12,20], was comparable with the synthesized sorbent. When 500 or 1000 ml of the sample were loaded, the recoveries for oxamyl and methomyl with NVIm-DVB were similar to those obtained with the highly

crosslinked sorbent, or even a little higher in the case of oxamyl. The recovery values decreased as the sample volume increased (1500 and 2000 ml) with the NVIm-DVB resin. However, the recoveries remained constant with the highly crosslinked resin. The highly crosslinked network structure has a high specific surface area and a very low packing density of polymer chains, which makes it accessible to smaller molecules [21], such as oxamyl and methomyl. Therefore, they are not eluted when high sample volumes are percolated.

Table 2. Recoveries obtained with the synthesized NVIm-DVB sorbent and commercial LiChrolut® EN in off-line SPE for different sample volumes spiked with the analyte mixture in Milli-Q water.

Compound	Recovery (%)							
	NVIm-DVB synthesized sorbent				LiChrolut® EN			
	500 ml	1000 ml	1500 ml	2000 ml	500 ml	1000 ml	1500 ml	2000 ml
Oxamyl	89	83	55	52	80	81	78	81
Methomyl	98	78	39	39	97	97	97	99
Ph	101	97	68	62	97	89	61	56
4-NP	94	95	95	93	94	95	95	96
2,4-DNP	91	92	85	83	91	91	90	90
Bentazone	97	99	97	96	95	95	93	92
MCPA	96	97	95	96	92	91	90	90

R.S.D. (n = 3) were lower than 2%. For all the conditions, see text.

In spite of the good recoveries obtained in the off-line approach, an evaporation step is necessary if the detection limits are to be lower than those obtained in on-line SPE. However, after the evaporation step, the recoveries of some volatile compounds, such as phenol [20], decreased. This may be

due to a partial evaporation of these compounds during the evaporation step. Because of this and other drawbacks (greater sample manipulation, much slower sample throughput, less automation, etc. [3]) we chose the on-line approach for further experiments.

Performance of the method

The method was applied to the on-line preconcentration of 100 ml of river and tap water.

When a sample of 100 ml of river

water spiked at $1 \mu\text{g l}^{-1}$ with the analyte mixture was on-line preconcentrated, the presence of humic substances in real water samples, which were eluted early, made it difficult to identify the most polar compounds (Fig. 1a).

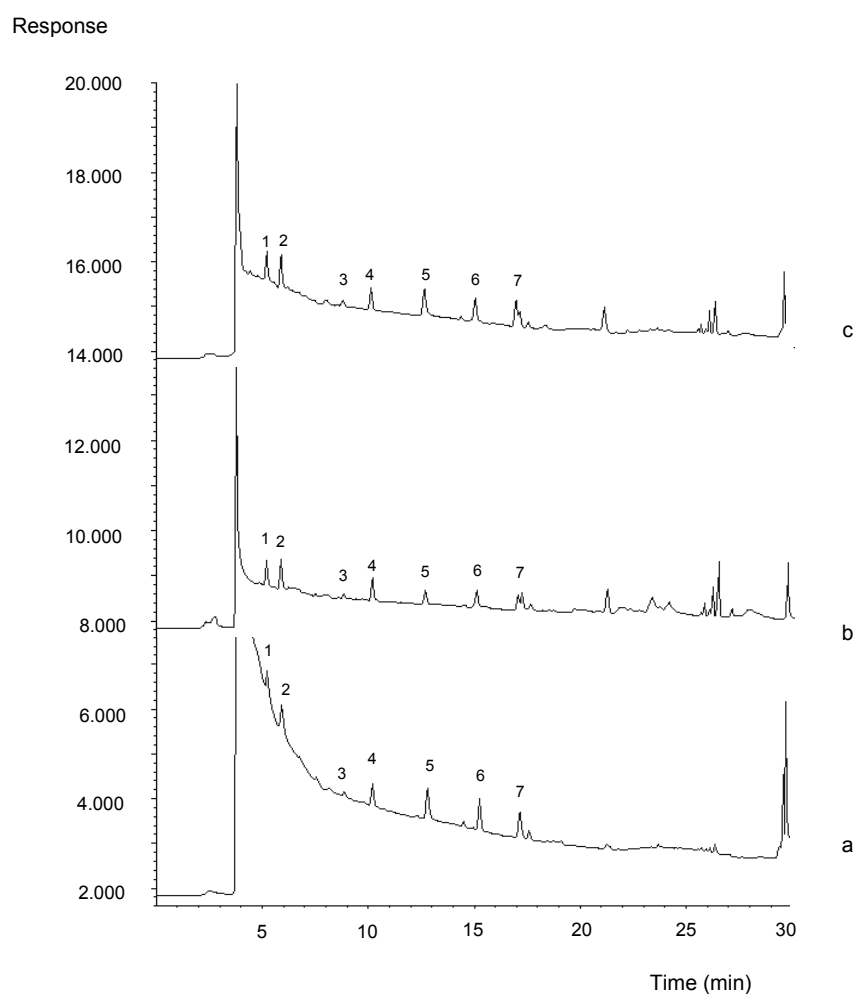


Figure 1. Chromatograms obtained by on-line trace enrichment of 100 ml of Ebre river water spiked at $1 \mu\text{g l}^{-1}$ level of the analytes without (a) and with the addition of 1000 μl (b) and 400 μl (c) 10% Na_2SO_3 solution for every 100 ml of sample. Peak designation: (1) oxamyl, (2) methomyl, (3) phenol, (4) 4-NP, (5) 2,4-DNP, (6) bentazone, (7) MCPA.

In order to prevent the emergence of this humic band an amount of Na_2SO_3 was added [22]. The same quantity of The addition of 1000 μl of 10% (w/v) of sulphite per 100 ml of sample makes it possible to quantify oxamyl and methomyl in 100 ml of the preconcentrated river water sample spiked at $1 \mu\text{g l}^{-1}$; however, the 2,4-DNP and bentazone compounds were slightly eluted (Fig. 1b), presumably because of the variability in the octanol–water distribution coefficient of these compounds [1]. And, it was 400 μl of 10% Na_2SO_3 per 100 ml of sample the most suitable quantity of

sulphite for all the compounds to be quantified (Fig. 1c).

The same quantity of sulphite (400 μl) was also necessary to add for the preconcentration of tap water samples.

Table 3 summarizes the recoveries obtained by percolating 100 ml of tap and Ebre river water sample spiked with the analyte mixture at $0.5 \mu\text{g l}^{-1}$ with the addition of 400 μl of 10% Na_2SO_3 . The results with real water samples are similar to those obtained with Milli-Q water samples.

Table 3. Recoveries and RSD ($n=5$) of the on-line SPE with the NVIm-DVB sorbent for 100 ml of standard solution spiked with $0.5 \mu\text{g l}^{-1}$ of each compound in Milli-Q, tap and Ebre river water. All values in %.

Compound	Milli-Q water		Tap water ^a		River water ^a	
	Recovery	RSD	Recovery	RSD	Recovery	RSD
Oxamyl	80	4	68	3	57	11
Methomyl	69	5	59	13	58	10
Ph	86	6	70	7	80	2
4-NP	84	1	85	4	83	3
2,4-DNP	83	2	80	3	74	5
Bentazone	80	2	80	2	79	5
MCPA	80	2	85	4	83	7

^a With the addition of 400 μl 10% Na_2SO_3 solution.

The linear range, detection limits (LODs) (calculated as the response for which the signal-to-noise ratio was 3), repeatability and reproducibility (between days) were determined for the total analytical system including the preconcentration step for 100 ml of spiked Ebre river water with the addition of 400 μl of 10% Na_2SO_3 . Table 4 shows the linear range and LODs. The method's repeatability and reproducibility, expressed as the relative standard deviation (RSD) of five

analyses of 100 ml of Ebre river water spiked at $0.5 \mu\text{g l}^{-1}$ were lower than 11% for all the compounds.

Subsequent analyses of samples taken from different points of the Ebre river revealed that one of the samples had a compound at the same retention time as phenol but this could not be quantified because its concentration was between the detection limit and the quantification limit.

Table 4. Linear range and detection limits with on-line trace enrichment of 100 ml of Ebre river water at pH 3.0 and addition of 400 μ l 10% Na₂SO₃.

Compound	Linear range (μ g l ⁻¹)	r ²	Detection limit (μ g l ⁻¹)
Oxamyl	0.5 - 25	0.9996	0.2
Methomyl	0.5 - 25	0.9998	0.2
Ph	0.4 - 25	0.9988	0.2
4-NP	0.2 - 25	0.9995	0.1
2,4-DNP	0.5 - 25	0.9998	0.2
Bentazone	0.2 - 15	0.9996	0.1
MCPA	0.5 - 25	0.9989	0.2

CONCLUSIONS

It has been shown that the NVIm-DVB polymeric sorbent gives good recoveries in the extraction of polar compounds. The recoveries values are comparable to other hydrophilic polymeric sorbents, such as the 4VP-DVB resin or commercial highly crosslinked sorbents both in on- and off-line mode.

Polar compounds at low μ g l⁻¹ levels were efficiently extracted from 100 ml of real water samples with the addition of 400 μ l of 10% Na₂SO₃ by on-line SPE and quantitative recoveries were obtained.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge *Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació* for financial support (2001SGR 00319) and N.Fontanals' predoctoral grant (2001FI 00641).

REFERENCES

- [1] I. Rodríguez, M.P. Llompart, R. Cela, J. Chromatogr. A 885 (2000) 291.
- [2] V. Pichon, J. Chromatogr. A 885 (2000) 195.
- [3] J.S. Fritz, M. Macka, J. Chromatogr. A 902 (2000) 137.
- [4] J.M. Soriano, J. Jiménez, M.J. Redondo, J.C. Moltó, J. Chromatogr. A 822 (1998) 67.
- [5] D. Puig, D. Barceló, Chromatographia 40 (1995) 435.
- [6] S. Lacorte, M.-C. Perrot, D. Fraise, D. Barceló, J. Chromatogr. A 833 (1999) 181.
- [7] M. Peruzzi, G. Bartolucci, F. Cioni, J. Chromatogr. A 867 (2000) 169.
- [8] D. Puig, D. Barceló, J. Chromatogr. A 733 (1996) 371.
- [9] J.J. Sun, J.S. Fritz, J. Chromatogr. 590 (1992) 197.
- [10] N. Masqué, R.M. Marcé, F. Borrull, Trends Anal. Chem. 17 (1998) 384.

- [11] N. Fontanals, R.M. Marcé, M. Galià, F. Borrull, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 41 (2003) 1927.
- [12] R. Wissiak, E. Rosenberg, M. Grasserbauer, *J. Chromatogr. A* 896 (2000) 159.
- [13] C.D. Sandau, A. Sjodin, M.D. Davis, J.R. Barr, V.L. Maggio, A.L. Watermann, K.E. Pretson, J.L. Preau, D.B. Barr, L.L. Neddham, D.G. Patterson, *Anal. Chem.* 75 (2003).
- [14] N. Fontanals, P. Puig, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 1035 (2004) 281.
- [15] N. Fontanals, R.M. Marcé, M. Galià, F. Borrull, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 42 (2004) 2019.
- [16] E. Pocurull, R.M. Marcé, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 738 (1996) 1.
- [17] J. Patsias, E. Papadopoulou-Mourkidou, *J. Chromatogr. A* 904 (2000) 171.
- [18] N. Masqué, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 771 (1997) 55.
- [19] N. Masqué, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *Analyst* 122 (1997) 425.
- [20] M. Castillo, D. Puig, D. Barceló, *J. Chromatogr. A* 778 (1997) 301.
- [21] M.P. Tsyurupa, M.M. Ilyin, A.I. Andreeva, V.A. Davankov, *Fresenius J. Anal. Chem.* 352 (1995) 672.
- [22] N. Masqué, R.M. Marcé, F. Borrull, *Chromatographia* 48 (1998) 231.

3.3. SÍNTESI D'UN SORBENT DE 4-VINILIMIDAZOLE-DIVINILBENZÈ I COMPARACIÓ AMB ALTRES SORBENTS POLIMÈRICS HIDROFÍLICS PER A L'EXTRACCIÓ EN FASE SÒLIDA DE COMPOSTOS POLARS EN AIGUA

Com a conseqüència dels bons resultats obtinguts en els estudis previs, en què s'ha observat que un sorbent amb una relació adequada entre polaritat i àrea superficial augmenta la retenció cap als analits polars i, d'una manera remarcable quan el monòmer polar és l'N-vinilimidazole (NVIIm), amb el qual s'obtenien millors resultats que amb el sorbent de 4-vinilpiridina o sorbents químicament modificats amb grups polars, en aquest estudi es va seleccionar un monòmer polar similar al NVIIm, que és el 4-vinilimidazole (4VIIm), per a sintetitzar el copolímer de 4-vinilimidazole-divinilbenzè (4VIIm-DVB) (Figura 3.3), que també es va avaluar com a sorbent per SPE de compostos polars.

De la mateixa manera que en l'NVIIm, el monòmer de 4VIIm conté dos àtoms de nitrogen, els quals confereixen un caràcter polar als corresponents sorbents que propiciarà a les interaccions polars amb els analits. A més, la diferent disposició dels àtoms de nitrogen del 4VIIm respecte del NVIIm introdueix un efecte de protó-donador en el 4VIIm que pot modificar la interacció amb els analits polars.

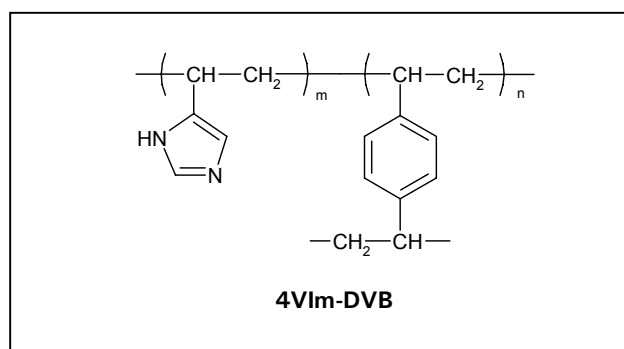


Figura 3.3. Estructura del copolímer d'4-vinilimidazole-divinilbenzè (4VIIm-DVB).

El primer pas en la síntesi del sorbent va ser obtenir el monòmer de 4VIIm que, a diferència dels emprats fins el moment (estirè, 4-vinilpiridina i NVIIm), no està disponible comercialment i per a obtenir-lo es va haver de

descarboxilar a temperatura molt elevada el seu precursor, l'àcid urocànic [1]. Una vegada es van tenir els monòmers precursors (4VIm i DVB) es van sintetitzar dues reïnes de 4VIm-DVB, una d'elles amb les mateixes proporcions i condicions amb les què s'havia sintetitzat la reïna de condicions òptimes del NVIm-DVB, es a dir, 40%4VIm-60%DVB, i l'altra modificant només les proporcions de monòmers inicials, 20%4VIm-80%DVB. Pel que fa la reïna de 4VIm-DVB, que s'havia obtingut sota les mateixes condicions que la de NVIm-DVB, es van observar diferències notables en la major introducció del monòmer polar (4VIm) i amb això el contingut de nitrogen al copolímer resultant, que s'explica per la major reactivitat del 4VIm respecte la del monòmer de NVIm [1,2]. I com a contrapartida de la major introducció del monòmer de 4VIm, els copolímers de 4VIm-DVB presenten àrees superficials menors que els corresponents basats en NVIm-DVB.

Una vegada caracteritzats els polímers de 4VIm-DVB es van comparar les seves propietats de retenció amb la finalitat de determinar quin dels dos sorbents presentava millor retenció. Aquest va ser l'obtingut a partir de 40%4VIm-60%DVB i que presentava un 8.1% pes de nitrogen i àrea superficial específica de $504 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Per a avaluar les propietats de retenció, igual que en els treballs anteriors, es va empaquetar el sorbent en una precolumna (10 x 3 mm d. i.) que es va connectar en línia a un cromatògraf de líquids amb detecció ultraviolada; igualment, el procés d'elució es va realitzar en contracorrent emprant només el solvent orgànic de la fase mòbil.

El conjunt d'analits seleccionats es van modificar lleugerament respecte als estudis anteriors. Aquest grup d'analits estava format per compostos fenòlics (fenol i 4-nitrofenol), plaguicides (oxamil, metomil i MCPA) i metabòlits polars (desisopropilatrazina -DIA- i desetilatraxina -DEA-).

El següent propòsit d'aquest treball és comparar les propietats de retenció de diferents sorbents hidrofílics i relacionar-ne les seves propietats de retenció amb el contingut d'àtom polar i àrea superficial específica. Per aquest motiu, a part dels sorbents sintetitzats de 4VIm-DVB i NVIm-DVB amb els quals s'havien obtingut millors resultats en SPE, es van escollir dos sorbents hidrofílics comercials: Oasis[®] HLB i Strata[™] X. L'Oasis[®] HLB, que introdueix la polaritat a través del copolímer de N-vinilpirrolidona-divinilbenzè que conforma la seva estructura, ha estat extensament aplicat per a la determinació de compostos polars en mostres aquoses amb resultats satisfactoris [3,4]. En canvi, l'Strata[™] X, que és un sorbent polimèric químicament modificat amb un grup polar, ha estat introduït al mercat darrerament i per tant, en el moment de realitzar el treball, només estaven publicats un nombre molt reduït d'estudis on l'aplicaven com a sorbent per SPE d'analits polars [5,6].

Un primer pas per a poder comparar els quatre sorbents hidrofílics va ser la caracterització dels mateixos, mesurant l'àrea superficial i el contingut de nitrogen. Seguidament els sorbents es van avaluar mitjançant SPE emprant les condicions i analits esmentats anteriorment.

El sorbent basat en NVIm-DVB i el comercial Oasis[®] HLB van ser amb els que van obtenir-se les millors recuperacions pels analits polars i que coincideixen amb les seves millors propietats tant de contingut de nitrogen com d'àrea superficial. Finalment, aquests dos sorbents es van aplicar a l'anàlisi d'aigües procedents del riu Ebre per avaluar com afectava la matriu de la mostra en la recuperació dels analits.

Els diferents resultats del treball han estat publicats a la revista *Chromatographia* 60 (2004) 511 i se n'adjunta la corresponent còpia a continuació.

Bibliografia

1. C.G. Overberger, N. Vorchheimer, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 951.
2. N. Pekel, N. Sahiner, O. Güven, Z.M.O. Rzaev, *Eur. Polym. J.* 37 (2001) 2443.
3. D.A. Azebedo, S. Lacorte, T. Vinhas, P. Viana, D. Barceló, *J. Chromatogr. A* 879 (2000) 13.
4. D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber, H.T. Buxton, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1202.
5. R. Liu, J.L. Zhou, A. Wilding, *J. Chromatogr. A* 1022 (2004) 179.
6. C.D. Sandau, A. Sjodin, M.D. Davis, J.R. Barr, V.L. Maggio, A.L. Watermann, K.E. Pretson, J.L. Preau, D.B. Barr, L.L. Neddham, D.G. Patterson, *Anal. Chem.* 75 (2003) 71.

***3.3.1 Comparison of hydrophilic polymeric sorbents
for on-line solid-phase extraction of polar
compounds from aqueous samples***

COMPARISON OF HYDROPHILIC POLYMERIC SORBENTS FOR ON-LINE SOLID-PHASE EXTRACTION OF POLAR COMPOUNDS FROM AQUEOUS SAMPLES

N. Fontanals, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull

Departament de Química Analítica i Química Orgànica. Universitat Rovira i Virgili.
Imperial Tàrraco 1, 43005 TARRAGONA, Spain

Abstract

Two 4-vinylimidazole-divinylbenzene (4VIm-DVB) polymers were synthesized and applied as sorbents for on-line solid-phase extraction (SPE) followed by liquid chromatography for analyzing polar compounds in aqueous samples. The new sorbents (4VIm-DVB) were compared to another sorbent that had been previously synthesized by our group (N-vinylimidazole-divinylbenzene (NVIm-DVB)) and to the commercial Oasis[®] HLB and Strata[™] X.

All the sorbents enabled 100 ml of sample to be on-line concentrated with good recoveries for the studied polar compounds. Real water samples were analyzed using NVIm-DVB and Oasis[®] HLB as SPE sorbent, for which the best results were obtained.

Keywords: column liquid chromatography, solid-phase extraction, hydrophilic polymeric sorbents, 4-vinylimidazole-divinylbenzene, aqueous samples

INTRODUCTION

Solid-phase extraction (SPE) has become the method of choice for simultaneously carrying out the extraction and concentration of many compounds in aqueous samples [1,2].

Many SPE materials (e.g. modified silica-based, carbon-based or polymeric

materials) are currently available. These cover a wide range of selectivity and, therefore, a large field of application [3,4]. However, the most polar analytes, such as some pesticides and phenolic compounds, have several problems because they present low breakthrough volumes when analyzed with the above sorbents. To overcome

these limitations, highly crosslinked polymers have been developed with greater surface areas ($800\text{--}1200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) than those of conventional polymeric sorbents ($350\text{--}500\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$). However, they still have a hydrophobic character because they are based on styrene-divinylbenzene [5,6]. The greater retention of polar analytes in the large area sorbents is due to the polymeric skeleton (reversed-phase mechanism and $\pi\text{--}\pi$ interaction) [7], but the presence of functional groups in this polymer skeleton might improve this retention.

Some authors [8,9] have therefore slightly modified the surface of the resins with polar moieties to improve the retention of the polar analytes. Recently, copolymers with a hydrophilic monomer such as N-vinylpyrrolidone (used in the commercial Oasis[®] HLB (Waters)), aniline derivatives [10], pyrrol [7], 4-vinylpyridine [11] or N-vinylimidazole [12], and a crosslinking agent (generally divinylbenzene) has been synthesized and used as sorbent to improve the results obtained with hydrophobic sorbents.

The good sorption capabilities of the N-vinylimidazole-divinylbenzene (NVIm-DVB) towards polar pollutants [13] led to another similar polar monomer, the 4-vinylimidazole (4VIm) being selected to polymerize the 4-vinylimidazole-divinylbenzene (4VIm-DVB). The different position of the nitrogen atoms in 4VIm introduce a proton-donating effect [14] that could modify the interaction of the 4VIm-DVB resin in the SPE procedure.

This study compares, in the SPE of polar water pollutants, the new synthesized 4-vinylimidazole-divinylbenzene with the previously synthesized sorbent [12], N-vinylimidazole-divinylbenzene, and with two hydrophilic commercial sorbents, Oasis[®] HLB and Strata[™] X. These two commercial sorbents have similar chemistry and morphological characteristics, but there is no published data on Strata[™] X with regard to the analysis of such polar water pollutants because it has only recently been commercialized.

EXPERIMENTAL

Reagents and standards

The reagents used in the polymerization were 4-vinylimidazole (4VIm), prepared by decarboxylation of urocanic acid (UA) at 220°C [15] (40% yield), divinylbenzene (DVB) (80%) and 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN). All were supplied from Aldrich (Steinheim, Germany). Toluene and methanol were supplied by Panreac (Barcelona, Spain), dibutylphthalate was supplied by Daesder (Barcelona, Spain) and poly(vinylalcohol) (PVA) 23/88 (M_r 100.000, 88% hydrolyzed) was supplied by ERKOL (Tarragona, Spain).

N-vinylimidazole-divinylbenzene (NVIm-DVB) was previously synthesized [13]. Oasis[®] HLB was supplied by Waters (Milford, MA, USA) and Strata[™] X was supplied by Phenomenex Inc. (Torrance, CA, USA).

To check the sorbents, we selected a group of phenolic compounds, including resorcinol (Re), phenol (Ph) and 4-nitrophenol (4-NP), obtained from Aldrich (Steinheim, Germany), and pesticides such as carbamates (methomyl and oxamyl), triazine metabolites (desisopropylatrazine –DIA- and desethylatrazina – DEA-) and (4-chloro-2-methyl-phenoxy) acetic acid (MCPA), which were all supplied by Riedel-de-Haën (Seelze, Germany).

Standard solutions (2000 mg l⁻¹) of each compound were prepared in methanol. The mixture of all the compounds was prepared by diluting the standard solution with Milli-Q water (Millipore, Bedford, MA, USA).

HPLC-grade acetonitrile (SDS, Peypin, France) and Milli-Q water were used to prepare the mobile phase. Hydrochloric acid, used to adjust the pH of the mobile phase and the sample before SPE to 3.0, and sodium sulphite, added to prevent matrix interference. Both were supplied by Probus (Badalona, Spain).

Instrumental

The chromatographic system consisted of two LC-10AD_{VP} pumps, an on-line degasser DGU-14A and CTO-6AS column oven (all from Shimadzu (Tokyo, Japan)), an injection valve with a 20- μ l loop and an Agilent Technologies (Avondale, PA, USA) Series 1100 UV spectrophotometric detector. The chromatographic column was a 25 x 0.46 cm i.d. stainless-steel column packed with Kromasil 100 C₁₈, 5 μ m (Teknokroma, Barcelona, Spain).

The on-line solid-phase extraction system, which was connected to the chromatographic system by means of a six-port switching valve (Rheodyne, Cotati, CA, USA), consisted of a LC-10AS pump (Shimadzu) used to preconcentrate samples through a stainless-steel precolumn of 10 x 3 mm i.d. purchased from the Free University (Amsterdam, The Netherlands) and laboratory-packed with the studied sorbents.

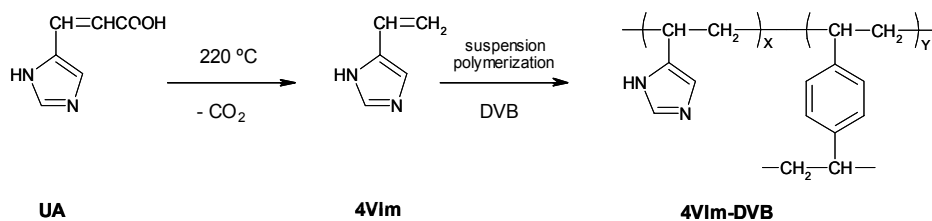


Figure 1. Synthetic scheme of the 4-vinylimidazole-divinylbenzene (4VIm-DVB) resin.

Synthetic procedure and polymer characterization






The polymer beads of 4-vinylimidazole-divinylbenzene (4VIm-DVB) (Fig.1) were obtained by the suspension polymerization method in a two-necked round-bottomed flask reactor fitted with a mechanical stirrer and reflux condenser. Two resins, named as 20% 4VIm-DVB and 40% 4VIm-DVB and referring to a theoretical percentage of 4VIm feed ratio, were synthesized; the difference between these resins was the monomer composition, as shown in Table 1. The organic phase (50 ml), containing the monomers 4-vinylimidazole (4VIm) and divinylbenzene (DVB), toluene (30 ml; 59.5% v/v) and dibutylphthalate (3.8 ml; 7.6%

v/v) as diluents and AIBN (1.3% mol.) as initiator, was added to the aqueous phase (25 ml), containing 2% of PVA, and suspended by stirring at 80°C for 48 h. Several polymerization times had been optimized in a previous NVIm-DVB polymerization [13] and 48 h was the optimum time for obtaining either the best nitrogen content or specific surface area.

We selected the sieving copolymer with fraction in the 32-50 μm range for further studies.

We characterized the resins by measuring their surface area and nitrogen content by elemental analysis (Table 1).

Table 1. Copolymeric sorbent composition and specific surface area.

	Hydrophilic monomer % monomer incorporation		Crosslinked % monomer incorporation	N content, %wt. ^a	Specific surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^b
20%4VIm-DVB	4-vinylimidazole (4VIm) 12%		Divinylbenzene (DVB) 88%	2.8	396
40%4VIm-DVB	4-vinylimidazole (4VIm) 37%		Divinylbenzene 63%	8.1	504
NVIm-DVB ^c	N-vinylimidazole (NVIm) 27 %		Divinylbenzene 73%	6.3	627
OASIS [®] HLB	N-vinylpyrrolidone		Divinylbenzene	2.3	787
Strata [™] X	Surface modified styrene		Divinylbenzene	1.3	660

^a N content in the polymer determined by elemental analysis.

^b Specific surface area from nitrogen adsorption/desorption isotherm.

^c Data from [13].

Chromatographic conditions

The mobile phase consisted of Milli-Q water acidified to pH 3.0 with hydrochloric acid (solvent A) and acetonitrile (solvent B). The flow-rate was 1 ml min^{-1} and the temperature of the column oven was set at 65°C . The gradient profile was initially 20% B, 55% B after 20 min and 100% B at 25 min (held for 2 min), after which the mobile phase was returned to the initial conditions in 3 min.

The wavelengths used to detect the compounds were at 240 nm (oxamyl, methomyl, DIA, DEA and 4-nitrophenol), at 280 nm (resorcinol and phenol) and at 230 nm (MCPA).

On-line solid-phase extraction

The in-house synthesized sorbents (20% 4VIm-DVB, 40% 4VIm-DVB and also NVIm-DVB [13]), (in the fraction whose particle size was between 32-50 μm) and the commercial Oasis[®] HLB and Strata[™] X (30 μm and 33 μm respectively, average particle size) were laboratory packed ($\sim 40 \text{ mg}$ of each sorbent) in a 10 x 3 mm i.d. stainless-steel precolumn.

The sorbents were conditioned by flushing (using a Shimadzu LC-10AS pump with a switching valve) 6 ml of acetonitrile and 2 ml of acidified Milli-Q water at pH 3.0 (HCl) at 3 ml min^{-1} . Once activated, different volumes (10-150 ml) of the sample acidified at pH 3.0 (HCl) and spiked with the selected analytes with a constant mass of $0.2 \mu\text{g}$ were extracted at 3 ml min^{-1} . The

analytes trapped on the precolumn were desorbed in the backflush mode by the organic solvent of the mobile phase instead of the mobile phase in the initial conditions [16].

Real samples from the Ebre river were filtered through 0.45 μm nylon membranes (Supelco Inc. Bellefonte, PA, USA) before the preconcentration step in order to eliminate particulate matter. 1000 μl of Na_2SO_3 (10% w/v) for every 100 ml of sample was added before the preconcentration process in order to decrease the initial band caused by humic and fulvic acids in the real water samples.

RESULTS AND DISCUSSION

In this study we compared several hydrophilic polymeric sorbents: the newly synthesized 4-vinylimidazole-divinylbenzene (4VIm-DVB), the previously synthesized N-vinylimidazole-divinylbenzene (NVIm-DVB) [13] and the commercial Oasis[®] HLB and Strata[™] X.

Synthesis of 4-vinylimidazole-divinylbenzene and morphological characterization of the sorbents

Two resins of 4VIm-DVB with different monomer feed ratios were synthesized to obtain polymers with different nitrogen contents and specific surface areas. Monomer compositions and characterizations of the sorbents are given in Table 1. We measured the specific surface area and nitrogen content of the commercial sorbents

(Oasis[®] HLB and Strata[™] X) ourselves in order to have data available for the purposes of comparison. These results are also given in Table 1.

The specific surface area of 40% 4VIm-DVB resin was large enough if we take into account the ratio of crosslinking agent. However, there was no improvement in the specific surface area of the resin 20% 4VIm-DVB, even though it has a higher quantity of crosslinking agent.

The 4VIm monomer was almost completely incorporated into the 40% 4VIm-DVB polymerization (92% incorporation of the initial 4VIm) and involved the highest %N content (8.1%). That was not the case with 20% 4VIm-DVB (for which monomer incorporation was only 60%). This may have been due to some polymerization problems related to the initial monomer composition (20% 4VIm and 80% DVB). If we compare resins with the same monomer feed ratio (i.e. 40% 4VIm-DVB and NVIm-DVB [13]), we can see that nitrogen incorporation is higher for 40% 4VIm-DVB (8.1%) than for NVIm-DVB (6.3%) because the reactivity ratio in 4VIm monomer is higher than it is in NVIm [15,17].

Table 1 also shows the results of characterization for the commercial sorbents. For Oasis[®] HLB, the characterization provided by the supplier (800 m² g⁻¹ and N-vinylpyrrolidone as hydrophilic comonomer) almost coincided with our characterization results (787 m² g⁻¹, % N 2.3). However, the characterization of Strata[™] X was useful because the

structure of this sorbent remains unknown because of the patent, and after the characterization we could know that Strata[™] X also contains nitrogen (% N 1.3) and, the specific surface area (660 m² g⁻¹) in our characterization was little different from that of the company (800 m² g⁻¹).

After our characterization results we know the composition of each resin exactly, we can more accurately predict how the specific surface area and nitrogen content affect the retention capabilities when these sorbents were tested in SPE for a group of polar compounds.

On-line solid-phase extraction experiments

Once the sorbents had been synthesized and characterized, they were tested and compared in the on-line SPE system.

If we initially compare the new 4VIm-DVB resins, the recoveries for 20% 4VIm-DVB were lower than for 40% 4VIm-DVB (Table 2), mainly for oxamyl, methomyl, DIA and phenol. This may be because the nitrogen content and specific surface area are higher in the 40% 4VIm-DVB resin than in the 20% 4VIm-DVB, which favours the retention of the polar analytes.

In view of the low recoveries for the 20% 4VIm-DVB sorbent, only the 40% 4VIm-DVB sorbent was evaluated for comparison purposes. Thus, we compared the recovery results with the 40% 4VIm-DVB resin to those obtained

with the other hydrophilic sorbents studied (NVIm-DVB, Oasis[®] HLB and Strata[™] X). As an example, Table 3 shows the results of percolating

through the above sorbents 100 ml and 150 ml of sample spiked with the mixture of the compounds studied.

Table 2. Recoveries (%R) obtained with the new synthesized sorbents for different sample volumes spiked with the analyte mixture in Milli-Q water. See text for conditions.

Volume (ml)	Recovery values (%)							
	20% 4VIm-DVB				40% 4VIm-DVB			
	10	50	100	150	10	50	100	150
Resorcinol	31	7	4	-	45	7	6	4
Oxamyl	84	85	59	35	82	89	70	53
Methomyl	86	72	44	26	83	86	61	42
DIA	83	75	48	26	82	83	62	43
Ph	86	69	38	18	85	80	59	37
DEA	91	89	92	88	87	99	96	96
4-NP	85	87	81	77	89	91	87	87
MCPA	73	82	79	81	66	69	77	79

% Relative standard deviations (R.S.D.) (n = 3) were below 8.

Table 3. Mean recoveries (%R) obtained with the four hydrophilic polymeric sorbents in the concentration of 100 ml and 150 ml of sample spiked with the analyte mixture in Milli-Q water. See text for conditions.

Volume (ml)	Recovery values (%)							
	40%4VIm-DVB		NVIm-DVB ^a		Oasis [®] HLB		Strata [™] X	
	100	150	100	150	100	150	100	150
Resorcinol	6	4	n.a.	n.a.	8	5	6	-
Oxamyl	70	53	80	59	75	60	64	51
Methomyl	61	42	68	42	63	50	73	49
DIA	62	43	n.a.	n.a.	79	71	83	72
Ph	59	37	88	71	82	64	68	46
DEA	96	96	n.a.	n.a.	95	97	-	-
4-NP	87	87	84	84	95	85	93	89
MCPA	77	79	81	85	82	81	84	89

% R.S.D. (n = 3) were below 10.; ^a Data from [12]; n. a. Data no available.

In Table 3, we should point out that phenol recoveries when 40% 4VIm-DVB was used as sorbent decreased compared to the phenol recoveries for the rest of tested sorbents. This may

be because the specific surface area is larger in the NVIm-DVB sorbent, although in NVIm-DVB (6.3%) the nitrogen content is lower than in 40% 4VIm-DVB (8.1%). Therefore, although

the incorporation of 4VIm in the 40% 4VIm-DVB sorbent is higher than in the NVIm-DVB sorbent, the higher specific surface area of the NVIm-DVB resin ($627 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) compared to that of the 40% 4VIm-DVB resin ($504 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) strongly affects the retention of the polar compounds.

The recovery results for the commercial sorbents (Oasis[®] HLB and Strata[™] X) were similar for volumes of up to 100 ml, and similar to the synthesized sorbents (40% 4VIm-DVB and NVIm-DVB). However, for the highest volume studied (150 ml), the results are generally better with Oasis[®] HLB than with Strata[™] X. These results are in agreement with the properties of the sorbents, since Oasis[®] HLB has a higher specific surface area ($787 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and a higher nitrogen content (2.3%) than Strata[™] X ($660 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and 1.3%, respectively).

We can therefore again confirm that, in the retention of polar compounds in SPE with polymeric sorbents, two factors (the specific surface area and the hydrophilicity of the resin) play an important role and that a suitable sorbent should combine a proper balance of the two.

In agreement with the results for all the sorbents studied, we can conclude that recoveries were similar for the selected compounds except phenol. Phenol had a notably lower retention when large volumes (150 ml) were extracted with the 40% 4VIm-DVB (37%) and Strata[™] X (46%), so these latter sorbents were discarded for further studies. The Strata[™] X sorbent was also ruled out

because, among other reasons, there were two large interferences in the blank chromatograms, one of which (at min 9) interfered with DEA and so could not be accurately quantified.

Application

To study how sample matrix affects the performance of the NVIm-DVB and commercial Oasis[®] HLB sorbents, we examined the recovery values using Ebre river water samples spiked with the selected analytes. Before the analysis, 1000 μl of 10% Na_2SO_3 solution for every 100 ml of river sample [18] was added to prevent the initial band due to the humic and fulvic acids.

Table 4. Recoveries (%R) of the on-line SPE with the NVIm-DVB and Oasis[®] HLB sorbents for 100 ml of standard solution spiked with $1 \mu\text{g l}^{-1}$ of each compound in Ebre river water and an addition of 1000 μl of 10% Na_2SO_3 .

	Recovery (%)	
	NVIm-DVB	Oasis [®] HLB
Resorcinol	-	-
Oxamyl	69	70
Methomyl	65	66
DIA	83	75
Ph	78	69
DEA	81	69
4-NP	85	73
MCPA	45	62

% R.S.D. (n = 3) were below 12.

The results with real water samples using these two sorbents were similar to those obtained with Milli-Q water

samples (Table 4). Similarly, resorcinol could not be detected because of its high polarity and, therefore, its poor retention.

Fig. 2 shows the chromatograms obtained when NVIm-DVB (a) and Oasis[®] HLB (b) were used as sorbents for percolating 100 ml of river water samples spiked with the selected

analytes at $1 \mu\text{g l}^{-1}$. As we can see, both sorbents had similar abilities in its application for analyzing river water samples, but Oasis[®] HLB had a less reduced frontal humic hump (Fig.2b) despite the addition of sulphite, which indicates that the performance of each sorbent in the analysis of real samples was different.

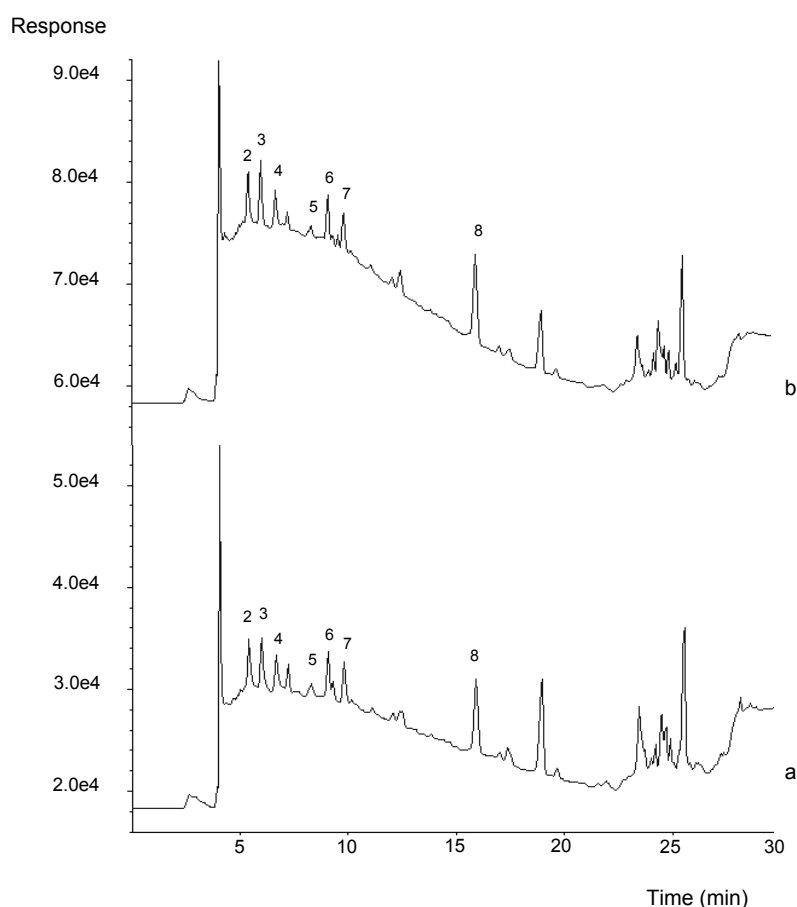


Figure 2. Chromatograms obtained for NVIm-DVB (a) and Oasis[®] HLB (b) sorbents by on-line trace enrichment of 100 ml of Ebre river water spiked at $1 \mu\text{g l}^{-1}$ level of the analytes with the addition of $1000 \mu\text{l}$ of 10% Na_2SO_3 solution for every 100 ml of sample. Peak designation: (1) resorcinol, (2) oxamyl, (3) methomyl, (4) DIA, (5) phenol, (6) DEA, (7) 4-NP, (8) MCPA.

CONCLUSIONS

New hydrophilic polymeric sorbents based on 4VIm-DVB with different nitrogen contents and specific surface areas have been synthesized. In the SPE evaluation, the best recoveries for all selected compounds were for the 4VIm-DVB resin, whose content of hydrophilic monomer (40% 4VIm) is higher.

In comparative studies with other hydrophilic sorbents such as NVIm-DVB, Oasis[®] HLB or Strata[™] X, the results were slightly better with NVIm-DVB and Oasis[®] HLB.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the *Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació* for financial support (2001SGR 00319) and for N. Fontanals' predoctoral grant (2001FI 00641). We would also like to thank Phenomenex (Torrence, CA, USA) for providing Strata[™] X sorbent.

REFERENCES

- [1] V. Pichon J. *Chromatogr. A* 885 (2000) 195.
- [2] E.M. Thurman, M.S. Mills *Solid-Phase Extraction. Principles and Practice*, John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [3] T. Koal, A. Asperger, J. Efer, W. Engewald *Chromatographia* 57 (2003) S93.
- [4] I. Liska, J. *Chromatogr. A* 885 (2000) 3.
- [5] N.C. Dias, C.F. Poole, *Chromatographia* 56 (2002) 269.
- [6] C.W. Huck, G.K. Bonn, J. *Chromatogr. A* 885 (2000) 51.
- [7] H. Bagheri, A. Mohammadi, J. *Chromatogr. A* 1015 (2003) 23.
- [8] J.J. Sun, J.S. Fritz, J. *Chromatogr.* 522 (1990) 95.
- [9] N. Masqué, R.M. Marcé, F. Borrull, *Trends Anal. Chem.* 17 (1998) 384.
- [10] H. Bagheri, M. Saraji, J. *Chromatogr. A* 986 (2003) 111.
- [11] N. Fontanals, P. Puig, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, J. *Chromatogr. A* 1035 (2004) 281.
- [12] N. Fontanals, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, J. *Chromatogr. A* 1030 (2004) 63.
- [13] N. Fontanals, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 42 (2004) 2019.
- [14] J.E. Ihm, K.O. Han, I.K. Han, K.D. Ahn, D.K. Han, C.S. Cho, *Bioconjugate Chem.* 14 (2003) 707
- [15] C.G. Overberger, N. Vorchheimer, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 951.
- [16] E. Pocurull, R.M. Marcé, F. Borrull, J. *Chromatogr. A* 738 (1996) 1.
- [17] N. Pekel, N. Sahiner, O. Güven, Z.M.O Rzaev, *Eur. Polym. J.* 37 (2001) 2443.
- [18] N. Masqué, R.M. Marcé, F. Borrull, *Chromatographia* 48 (1998) 231.

**3.4. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE SORBENTS
POLIMÈRICS *HYPERCROSSLINKED* AMB
CARÀCTER HIDROFÍLIC PER A L'EXTRACCIÓ EN
FASE SÒLIDA DE COMPOSTOS POLARS EN AIGUA**

En els treballs desenvolupats fins al moment s'ha vist que la millora del sorbents es dirigeix en augmentar de manera adequada la hidrofilitat i l'àrea superficial de la reïna. Els polímers descrits fins ara s'obtenien per polimerització en suspensió convencional, on l'interval d'àrees oscil·la dels pocs metres quadrats per gram fins als $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Un nou tipus de reïnes polimèriques són les anomenades *hypercrosslinked*, que presenten una elevada àrea superficial (de fins a $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), que propicia les interaccions π - π , i un alt contingut de microporus (de 2 a 4 nm de diàmetre), que augmenta l'accessibilitat del analít i en facilita la seva interacció, i ambdues característiques les fa adequades per als propòsits de sorció [1-3]. Actualment, existeixen diversos sorbents de naturalesa *hypercrosslinked* disponibles comercialment (Lichrolut[®] EN, Styrosorb 150 NM, HySphere SH, etc.), però tots ells tenen caràcter hidrofòbic, i això fa que presentin retencions baixes pel analít més polars [4,5]. Amb l'objectiu de solucionar aquesta limitació que presenten les reïnes *hypercrosslinked* comercials, el propòsit del següent treball va ser la síntesi de polímers *hypercrosslinked* amb caràcter polar per a la seva posterior aplicació com a sorbent en SPE per a l'extracció de compostos de polaritat elevada.

La síntesi dels polímers emprats en aquest treball i part de la seva caracterització es va realitzar en una estada al *Department of Pure and Applied Chemistry* de la *University of Strathclyde* a Glasgow, en el grup del Professor David C. Sherrington. L'avaluació dels polímers com a sorbents en la SPE es va realitzar a l'Àrea de Química Analítica de la Universitat Rovira i Virgili.

Per a la preparació dels polímers *hypercrosslinked* es va seguir la síntesi per post-entrecruament [6] (de forma similar com es descriu en l'apartat 2.2.1, dins el capítol 2). Aquesta es va començar amb la síntesi dels seus precursors, que van ser dos copolímers de clorometilèstirè-divinilbenzè (VBC-DVB) en forma *gel-type* (98%VBC-2%DVB) els quals es diferenciaven pel monòmer de partida: para-VBC o bé la mescla dels isòmers (70% meta, 30% para) VBC (Figura 3.4). Emprant aquests dos isòmers de partida es van

en els altres estudis, es va realitzar en l'SPE acoblada en línia a la cromatografia de líquids i detecció ultraviolada. En aquest estudi preliminar es van seleccionar com a analits tres compostos fenòlics: resorcinol, fenol i 4-nitrofenol.

Tot i que ambdós sorbents presentaven recuperacions satisfactòries, per a volums elevats de mostra extreta les recuperacions eren lleugerament superiors pel sorbent que combinava un contingut més alt de grups hidroxil (2.35 mmol g^{-1}) i una moderada àrea superficial ($\sim 900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Seguidament es va passar a una avaluació més exhaustiva de les propietats de sorció de la reïna *hypercrosslinked* per a la qual s'havien obtingut millors resultats en l'avaluació inicial.

En aquesta ocasió el sorbent es va avaluar per a l'SPE, sota les mateixes condicions que en els experiments preliminars, però per a dos grups d'analits. El primer grup estava constituït per una mescla de compostos fenòlics (fenol i 4-nitrofenol), plaguicides (oxamil, metomil i MCPA) i metabòlits polars (DIA i DEA), mentre que el segon estava format exclusivament per compostos fenòlics d'elevada polaritat (hidroquinona, resorcinol, catecol, orcinol i guaiacol).

El sorbent es va avaluar pels analits que formen la mescla de compostos fenòlics, plaguicides i metabòlits polars i les recuperacions obtingudes amb aquest sorbent es van comparar amb les obtingudes amb els sorbents hidrofílics Oasis[®] HLB i el prèviament sintetitzat basat en NVIm-DVB.

Després de veure els resultats satisfactoris que s'obtenien per a la nova reïna de naturalesa *hypercrosslinked* amb l'anterior grup de compostos, es va passar a provar el sorbent per un grup de compostos fenòlics de polaritat elevada, els quals no s'havien pogut extreure quantitativament amb altres sorbents de naturalesa *hypercrosslinked* hidrofòbics o químicament modificats [7,8].

A continuació es va aplicar el nou sorbent per a l'anàlisi de mostres reals a les que prèviament se'ls va addicionar una quantitat òptima de Na_2SO_3 per a disminuir la banda inicial del cromatograma causada per la presència d'àcids húmics i fúlvics en aquestes matrius [9]. En el cas del grup d'analits fenòlics polars es va investigar només amb mostres d'aigua de l'aixeta degut a que la polaritat elevada dels analits juntament amb la matriu de la mostra dificultava la seva quantificació. Tanmateix, per el grup de composts fenòlics, plaguicides i metabòlits polars es va realitzar tant amb aigua de l'aixeta com amb aigua del riu Ebre.

Els dos treballs que s'adjunten a continuació inclouen els resultats obtinguts en aquest estudi. La part de síntesi, caracterització i avaluació preliminar de les reïnes de naturalesa *hypercrosslinked* s'inclou en el primer treball (apartat 3.4.1) que està acceptat al Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. La part d'aplicació en SPE de la reïna *hypercrosslinked* amb més alt contingut de grups hidroxil i per a la que s'obtenien millors resultats en l'estudi previ, s'inclou en el segon treball (apartat 3.4.2) que està enviat per a la seva publicació a la revista Journal of Chromatography A.

Bibliografia

1. P. Veverka, K. Jerábek, React. Funct. Polym. 59 (2004) 71.
2. C.S. Sychov, M.M. Ilyin, V.A. Davankov, K.O. Sochilina, J. Chromatogr. A 1030 (2004) 17.
3. V.A. Davankov, M.P. Tsyurupa, M.M. Ilyin, L. Pavlova, J. Chromatogr. A 965 (2002) 65.
4. C.D. Sandau, A. Sjodin, M.D. Davis, J.R. Barr, V.L. Maggio, A.L. Watermann, K.E. Pretson, J.L. Preau, D.B. Barr, L.L. Neddham, D.G. Patterson, Anal. Chem. 75 (2003) 71.
5. R. Wissiack, E. Rosenberg, M. Grasserbauer, J. Chromatogr. A 896 (2000) 159.

6. V.A. Davankov, M.P. Tsyurupa, *React. Polym.* 13 (1990) 27.
7. N. Masqué, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 771 (1997) 55.
8. N. Masqué, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *Chromatographia* 50 (1999) 21.
9. N. Masqué, R.M. Marcé, F. Borrull, *Chromatographia* 48 (1998) 231.

3.4.1 Synthesis of Davankov-type hypercrosslinked resins using different isomer compositions of vinylbenzylchloride monomer and application in the solid-phase extraction of polar compounds

SYNTHESIS OF DAVANKOV-TYPE HYPERCROSSLINKED RESINS USING DIFFERENT ISOMER COMPOSITIONS OF VINYL BENZYLCHLORIDE MONOMER AND APPLICATION IN THE SOLID-PHASE EXTRACTION OF POLAR COMPOUNDS

N. Fontanals^a, J. Cortés^b, M. Galià^a, R.M. Marcé^a, P.A.G. Cormack^b,
F. Borrull^a, D.C. Sherrington^b

^aDepartament de Química Analítica i Química Orgànica. Universitat Rovira i Virgili.
Imperial Tàrraco 1, 43005 TARRAGONA, Spain

^bDepartment of Pure & Applied Chemistry. University of Strathclyde
Thomas Graham Building, 295 Cathedral St, GLASGOW G1 1XL, Scotland

Abstract

Two different gel-type resins have been prepared by suspension polymerization using 2wt% divinylbenzene (DVB) with either p-vinylbenzylchloride (p-VBC) or a mixture of VBC isomers (~70% m-; ~30% p-). Significant difference in the chlorine content was observed, which was attributed to a more favoured hydrolysis process when p-VBC was used. The presence of hydroxyl groups has been confirmed by elemental microanalytical data and solid-state ¹³C cross-polarization/magic angle spinning (CP-MAS) nuclear magnetic resonance (NMR) spectra.

Hypercrosslinked resins were prepared from both gel-type precursors by treatment with FeCl₃ in 1,2-dichloroethane (DCE) at 80 °C.

The resultant resins showed differences in specific surface area and degree of hydrophilicity. The performance of the hypercrosslinked resins was evaluated in solid-phase extraction (SPE) of polar compounds, and better results were obtained for the hypercrosslinked resin prepared from p-VBC that combines a relatively high specific surface area (908 m² g⁻¹) and somewhat higher oxygen content (3.96 wt % O).

Keywords: vinylbenzylchloride isomers, suspension polymerization, hypercrosslinked resin, solid-phase extraction, phenols

INTRODUCTION

Solid-phase extraction (SPE) using polymeric resins is a well established method for the extraction of organic pollutants from contaminated water [1]. Conventional polymeric sorbents for SPE applications are crosslinked macromolecular structures mainly based on macroporous styrene-divinylbenzene (St-DVB) resins [2], which typically display specific surface areas up to $\sim 800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Since the principal retention mechanism of the polymeric sorbents involves π - π interactions and most polymeric sorbents have a lower than desirable sorption capacity towards many organic compounds, it would seem advantageous to exploit higher surface area resins [3,4].

Davankov-type hypercrosslinked resins differ from conventional macroporous polymeric sorbents since they are obtained by an extensive post-crosslinking of a preformed linear (or very lightly crosslinked) polystyrene using a bishalide and a Friedel-Crafts catalyst [4-7]. Alternatively, it is possible to use chloromethylated styrene-divinylbenzene (VBC-DVB) copolymers as the starting material in the presence of a solvent and a Friedel-Crafts catalyst [6,8,9]. This converts the chloromethyl groups into methylene bridges so creating new crosslinks additional to those due to the DVB included in the original resin. The resulting structure of the dry hypercrosslinked polymer is an expanded, rigid and three-dimensional network, which displays an extremely high specific surface area (up to 2000

$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) and hence excellent sorption properties [4,7,9-12].

However, despite the large specific surface area, the hydrophobic character of these styrene-based hypercrosslinked resins is not ideally suitable for the sorption of most polar compounds [11]. To overcome the hydrophobicity of the hypercrosslinked polymers some researchers have chemically modified the polymeric matrix by introducing some functional groups [13-15]. However, due to the hypercrosslinked nature of the resin matrix, there tends to be restricted accessibility of the reactive sites, and the degree of modification is generally low, with little improvement of the resin polarity.

Another option is to introduce polarity into the resin via the use of a suitable precursor monomer [16,17]. The choice of an appropriate monomer for the subsequent hypercrosslinking process is not simple because this monomer also has to react in the subsequent Friedel-Crafts reaction. The present study will show that depending on the precursor resin employed (gel-type VBC-DVB, prepared using either p-VBC or mixture of p- and m- isomers) the hypercrosslinked materials synthesized have different degrees of hydrophilicity and specific surface area. These features have been profitably exploited in the SPE of three topical polar phenolic compounds.

EXPERIMENTAL

Materials

Divinylbenzene (DVB), was the ~ 80% technical grade quoted as an 80% mixture of 1,3- and 1,4-DVB isomers and 20% 1,3- and 1,4-ethylstyrene isomers and supplied from Aldrich Chemical Co. It was purified by passing through a silica column. p-Vinylbenzylchloride (p-VBC) was a 95% technical grade and the mixture of isomers vinylbenzylchloride (mixVBC) was 97% technical grade quoted as 30% p-VBC and 70% m-VBC. Both were used as supplied from Dow Chemical Co. The 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) used as an initiator was purified by recrystallization from acetone and supplied from BDH Chemical Co. The stabilizer Mowiol® 40-88 (PVA, 88% hydrolyzed, $M_r \sim 127.000$) was from the Aldrich Chemical Co. and sodium chloride from the Fluka Chemical Co. Ferric chloride, 97% and 1,2-dichloroethane (DCE) anhydrous 99,8%, both from Aldrich Chemical Co., were used in the hypercrosslinking reactions.

The phenolic compounds used in the SPE experiments were: resorcinol, phenol and 4-nitrophenol, all supplied from the Aldrich Chemical Co. Standard solutions of 2000 mg l⁻¹ of each compound were prepared in methanol. A mixture of all compounds was prepared by diluting the standard solution with Milli-Q water (Millipore).

HPLC-grade acetonitrile (SDS) and Milli-Q water were used to prepare the

mobile phase to test each sorbent by HPLC. Before SPE hydrochloric acid (Probus) was used to adjust the pH of the mobile phase and the sample to 3.

Suspension polymerization synthesis of the gel-type resins 2%wtDVB-98%wtVBC

The gel-type resins were obtained by suspension polymerization [8]. A measured volume (700 ml) of the aqueous phase (7.5 g Mowiol® and 33 g NaCl in 1000 ml water) was poured into a baffled 1000 ml suspension polymerization reactor fitted with a water condenser and mechanical stirrer carrying a double impeller. The organic phase containing DVB (0.7998 g; $6.15 \cdot 10^{-3}$ mol), mixVBC or p-VBC (39.102 g; 0.256 mol) and 0.5 wt% AIBN (0.1995 g; $1.21 \cdot 10^{-3}$ mol), was mixed and maintained for 30 minutes under nitrogen; then it was suspended as spherical droplets in the aqueous phase (in a ratio of 20:1 of aqueous phase: organic phase) by stirring at 425 rpm. The suspension was maintained under nitrogen at 80°C for 6 hours.

The product beads were washed with water on a sieve (75 µm) and then with methanol. After further washing with water and methanol, the resin was placed in a Soxhlet apparatus and extracted with acetone overnight to eliminate the remaining impurities. Finally the resin was washed with methanol and diethyl ether in a filter funnel and dried in a vacuum oven for a day at 40 °C.

The resulting beads were then size fractionated using sieves, and the fraction between 106 and 212 μm was used in all the experiments.

Synthesis of the hypercrosslinked resins derived from gel-type precursors

The hypercrosslinked resins were obtained using the following optimized synthetic method [8]. The gel-type resin (2.5 g) (2%DVB-98%VBC) was placed in a water-jacketed round bottomed flask (100 ml) and DCE (40 ml) added to the polymer. The solution was left under nitrogen for 1 hour to swell the beads. Then ferric chloride (in a molar ratio 1:1 of $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{FeCl}_3$) in DCE (40 ml) was added to the suspension of resin beads. The final mixture was heated rapidly to 80 °C and kept at this temperature for 18 hours.

The beads were then washed as previously described for the gel-type resins.

Equipment

Elemental Analysis. Elemental micro-analytical data (%C, %H, %Cl and %O) for the resins were obtained from a Carlo-Erba EA1106 instrument. The chlorine content was determined using Schöninger's method [18], which involves the combustion of the sample in a closed platinum vessel and the potentiometric measurement of the HCl evolved. The oxygen content was determined using Unterzaucher's method [19] in the presence of activate carbon and under an inert atmosphere.

Fourier transform infrared spectra (FTIR). The ATR mode FTIR spectra were recorded using a Jasco FT/IR – 680 Plus Spectrometer.

N_2 Sorption Porosimetry. N_2 sorption isotherms were generated using a Micromeritics ASAP 2010 instrument. The package software was used to compute resin surface areas from the adsorption branch of the isotherm using the BET model.

NMR Spectrometry. Solid-state ^{13}C CP/MAS (cross polarization magic angle spinning) NMR spectra were recorded on a Varian Mercury Vx 400 MHz solid-state NMR spectrometer operating at 118 MHz. Samples were finely powdered, and packed into a 7 mm rotor. The samples were spun at 5.0 kHz at room temperature. Hexamethylbenzene was used as an external standard.

SPE-HPLC. The on-line SPE system used to evaluate the sorption properties of the resins, consisted of an LC-10AS pump (Shimadzu), which was used to preconcentrate samples through a stainless-steel precolumn (10 x 3 mm i.d.) (Free University, Amsterdam) packed in-house with the synthesized resins. The extraction system was on-line connected to the chromatographic system by means of a Rheodyne six-port switching valve. The chromatographic system consisted of two LC-10AD_{VP} pumps, an on-line degasser DGU-14A, a CTO-6AS column oven (all from Shimadzu), an injection valve with 20 μl loop and a HP1100 UV detector (Hewlett Packard). The chroma-

tographic column was 25.0 x 0.46 cm 5 μm Kromasil 100 C₁₈ (Teknokroma).

Solid-phase extraction recovery experiments

Before the preconcentration step, the precolumns were packed with the synthesized sorbents in a 50-75 μm particle size, which is more suitable for packing and which was obtained by crushing the original particles (106-212 μm). The sorbents were conditioned by flushing with acetonitrile for 2 min at 3 ml min⁻¹ and activated with 2 ml of Milli-Q water at pH 3 with hydrochloric acid. Then, a selected volume (from 10 to 300 ml) of Milli-Q water at pH 3 (HCl) with a mixture of the three phenolic compounds, in a concentration between 20 to 0.6 $\mu\text{g l}^{-1}$ depending on the volume, was pumped through a cartridge, at a flow rate 3 ml min⁻¹. Afterwards, the retained analytes were desorbed and transferred on-line to the chromatographic column by the elution solvent (neat acetonitrile) in backflush mode. The chromatographic separation was performed at 65°C and the flow rate was 1 ml min⁻¹ using initially a solvent gradient of acetonitrile in acidified Milli-Q water at pH 3 (HCl) from 15% to 20% in 10 min, 50% at 20 min and 100% solvent at 30 min (held for 2 min), after which the mobile phase was returned to the initial conditions in 3 min. The phenolic compounds studied were detected at 280 nm.

Analyte recovery was calculated from the calibration curve obtained by direct injection.

RESULTS AND DISCUSSION

The synthesis and application of hypercrosslinked styrenic resins prepared from VBC precursor resins have been reported in earlier studies [3,8], but none of these have focused on which VBC isomers are used in the synthesis of the precursor resins and the compositional differences that arise, and indeed how these differences are manifest in resin application.

Synthesis of the gel-type resins

Two gel-type (2wt%DVB-98wt%VBC) precursor resins were synthesized using exactly the same suspension polymerization conditions and changing only the VBC isomer composition used. The first gel-type resin (GpVBC-DVB) was synthesized using p-VBC as functional monomer and the second one (GmixVBC-DVB) consisting of mixture of isomers (~30% p- and ~70% m-).

The elemental microanalytical data for these resins are detailed in Table 1, where it is clear that the resin prepared from p-VBC (GpVBC-DVB) has significantly lower chlorine content (8.42 wt.%Cl) than theoretical (20.85 wt.%Cl), whereas the %C and %H values are very close to the theoretical values. This suggests that another element is likely to be present in the structure. Examining the elemental microanalytical data results for the resin prepared from mixVBC (GmixVBC-DVB), it can be seen that the chlorine content is noticeably higher (18.71 wt.%Cl) with respect to the values

obtained for the GpVBC-DVB resin (8.42 wt.%Cl), and much closer to the theoretical value (20.85 wt.%Cl).

Table 1. Elemental microanalytical data for the gel-type resins.

theoretical	experimental	
	GpVBC-DVB from p-VBC	GmixVBC-DVB from mixVBC
wt.% C	73.05	71.92
wt.% H	6.09	6.26
wt.% Cl	20.85	18.71
wt.% O	8.16	2.92

The low chlorine content in the resin synthesized from p-VBC (GpVBC-DVB)

might be explained by the favoured hydrolysis of the chloromethyl group in the position para to the vinyl group in p-VBC. Hydrolysis of benzyl chlorides might be expected to proceed via an S_N1 mechanism involving the generation of the corresponding stabilized carbocation intermediates, and followed by nucleophilic attack of water. Suspension polymerizations are carried out at elevated temperature in the presence of excess water and it is not therefore surprising that this side reaction occurs. Furthermore the carbocation derived from p-VBC would be expected to be more stabilized than that derived from m-VBC because of contributions from 5 canonical structures versus 4 (Figure 1).

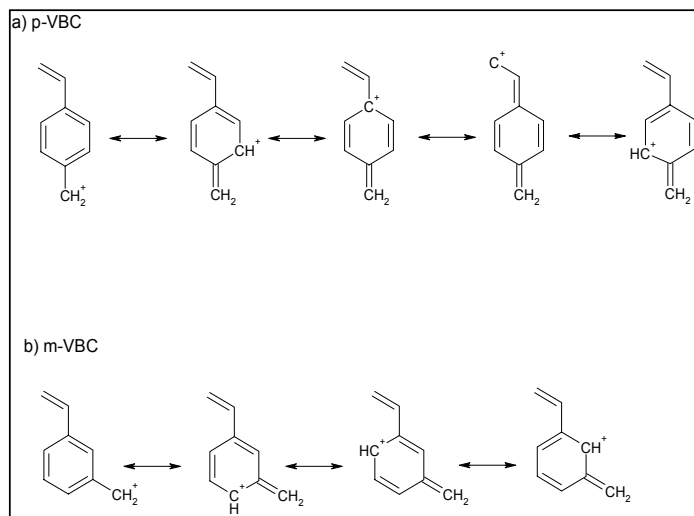


Figure 1. Canonical structures of carbocations derived from p- and m-VBC.

The carbocation from p-VBC would therefore form more readily and hence the hydrolysis of p-VBC would be expected to proceed more rapidly than that of m-VBC. This seems to be the most likely explanation for the significant loss of chlorine during the synthesis of gel-type resin GpVBC-DVB. If this is so resin GpVBC-DVB might be expected to have a significant content of OH groups.

Indeed, the presence of oxygen in the resin was confirmed by direct oxygen

microanalysis (Table 1). The %O content in GpVBC-DVB resin (8.16 wt.%O) is higher than the %O content in GmixVBC-DVB (2.92 wt.%O). Moreover, the small content of oxygen (2.92 wt.%O) in resin GmixVBC-DVB confirms that the para isomer is more rapidly hydrolyzed since the mixed VBC contains only ~30% p-isomer. This also suggests that a resin prepared from 100% m-VBC would have even higher hydrolytic stability.

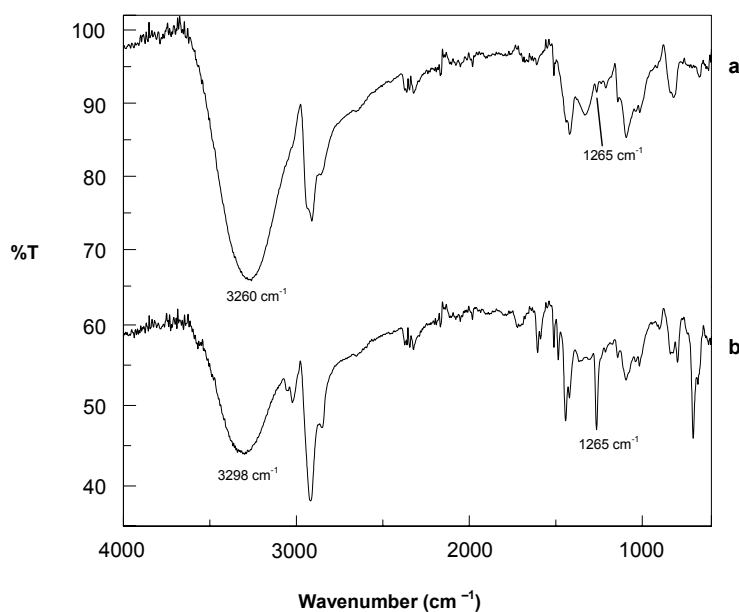


Figure 2. FTIR spectra of GpVBC-DVB (a) and GmixVBC-DVB (b).

Identification of hydroxyl groups

Although the microanalytical data supports the presence of oxygen, the hydrolysis process and the presence of

hydroxyl groups in the gel-type precursor resins should be detectable spectroscopically. Indeed the presence of hydroxyl groups in the resin was confirmed first in the FTIR

spectrum by a band $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ which is much larger in the GpVBC-DVB spectrum (Fig. 2a) than in the GmixVBC-DVB spectrum (Fig. 2b). Another feature of the spectra is the presence of the sharp band at 1265 cm^{-1} which is characteristic of the CH_2Cl group. In the resin GmixVBC-DVB (Fig. 2b) this peak is larger than in the hydrolyzed resin GpVBC-DVB (Fig. 2a); again this is consistent with the lower Cl content in GpVBC-DVB.

Solid-state ^{13}C NMR was also used to verify the presence of hydroxyl moieties in the resins. Figure 3 shows the solid-state ^{13}C NMR spectra acquired with cross polarization magic angle spinning (CP/MAS) at 5 kHz. In the NMR spectrum of GpVBC-DVB (Fig. 3a) there is a resonance at 64.92 ppm, which is characteristic of the hydroxymethyl carbon. There are also two overlapping resonances, one at 46.75 ppm, which is assigned to the chloromethyl carbon, and another peak at 40.24 ppm, corresponding to polymer backbone methylene-methine carbons [5,20]. In the NMR spectrum of GmixVBC-DVB (Fig. 3b) these resonances are also visible, but some differences should be noticed. Firstly, the hydroxymethyl resonance at 65.19 ppm can hardly be seen, confirming the low content of OH groups in resin GmixVBC-DVB. Moreover, with the overlapping resonances, at 46.91 and 40.44 ppm, the former chloromethyl peak is more intense than the latter methylene-methine peak. This is not the case in the ^{13}C NMR spectrum (Fig. 3a) of the resin GpVBC-DVB. This last observation is in concordance with the higher

chlorine content in GmixVBC-DVB resin than in the GpVBC-DVB resin.

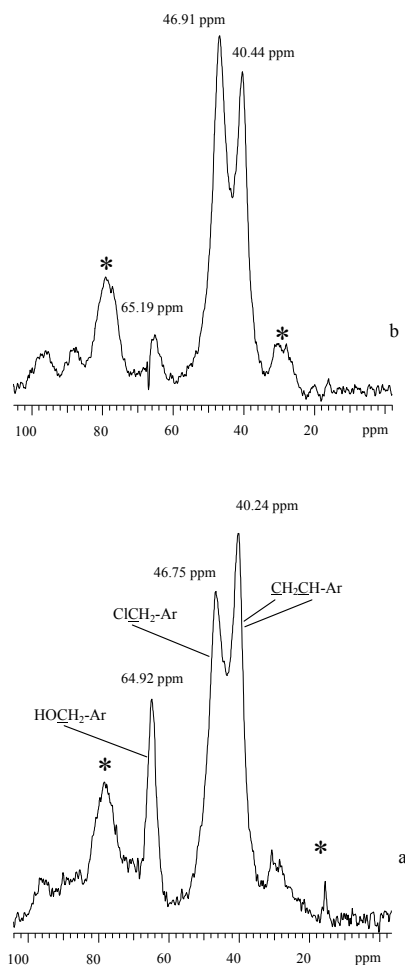


Figure 3. Solid-state (118 MHz) ^{13}C CP/MAS NMR spectra of GpVBC-DVB (a) and GmixVBC-DVB (b). Spinning speed was 5 kHz. Spinning side bands are indicated by *.

Thus, from both the FTIR and NMR spectroscopic results we can attribute the oxygen content obtained from the elemental analytical data substantially to hydroxyl groups in the resins.

Synthesis of the hypercrosslinked resins from the gel-type resins

The degree of hypercrosslinking of chloromethylated polystyrene precursor resins achieved on treatment with Lewis acids is mainly a function of the Cl content, but also to some extent of the morphological properties of the precursor resin. Gel-type resins might be expected to be the most appropriate precursor, because such resins are more easily swollen than macroporous ones and, therefore, should provide better access for crosslinking [7,8]. In the present study two gel-type resins were examined as precursors: one with rather low chlorine content: GpVBC-DVB (8.42 wt.%Cl) and one with a much higher chlorine content: GmixVBC-DVB (18.71 wt.%Cl). Indeed the former resin might be regarded as possessing too low a level of chloromethyl groups to generate a hypercrosslinked network, but this species also contains a balancing level of hydroxymethyl groups as a result of the in-situ hydrolysis reaction during the synthesis. In simplistic terms it might be expected that the higher the chlorine content, the higher the crosslinking degree and the higher the specific surface area. Therefore, resin GmixVBC-DVB might be expected to yield a hypercrosslinked resin with a larger specific surface area. On the other hand, the presence of the

hydroxyl moieties in resin GpVBC-DVB, due to the hydrolysis process, might allow the production of a hypercrosslinked resin with some residual hydroxyl (polar) groups, which would be interesting in terms of their potential retention capabilities. Hypercrosslinking of both resins (GpVBC-DVB and GmixVBC-DVB) was therefore pursued.

Table 2 summarizes the characterization data obtained for the hypercrosslinked resins. The Cl content (indicative of the methylene bridging) falls in 18 hours from 8.42 to 2.81 wt.% for HXLGp and from 18.71 to 6.03 wt.% for HXLGmix. The consumption of the $-CH_2Cl$ groups is confirmed in FTIR spectra (Fig. 4), in which the 1265 cm^{-1} peak all but disappears. This is seen most clear in comparing the spectrum of resin HXLGmix (Fig. 4b) with that of the resin GmixVBC-DVB (Fig. 2b).

Table 2. Characterization data of the hypercrosslinked resins.

	HXLGp from GpVBC-DVB	HXLGmix from GmixVBC-DVB
wt.% Cl ^a	2.13	5.34
Cl loading (mmol g ⁻¹)	0.60	1.50
wt.% O ^a	3.96	2.50
OH loading (mmol g ⁻¹)	2.35	1.47
BET area (m ² g ⁻¹) ^b	908	1889

^a Determined by direct elemental analysis.

^b Determined from adsorption arm of N₂ sorption isotherms.

The specific surface areas of the hypercrosslinked resins are also shown in Table 2. As expected the higher the

Cl content of the precursor resin, the higher the specific surface area generated in the corresponding hypercrosslinked resin. Thus, resin HXLGmix has a higher specific surface area of $1889 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and that of resin HXLGp is $908 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Another remarkable feature of the characterization data is the substantial fall in the oxygen content of the precursor resin GpVBC-DVB (8.16 wt.%) when subjected to the hypercrosslinking reaction to form resin HXLGp (3.96 wt.%). Indeed if all the hydroxyl groups were to be retained during this reaction, the loss of chlorine

content (from $-\text{CH}_2\text{Cl}$) in forming methylene bridges would result in an increase in the wt.% of all the other elements including the oxygen. The $\sim 50\%$ fall in the oxygen content, therefore indicates a loss of some of the hydroxyl groups, and this is confirmed by the large decline in the intensity of the broad OH stretching band in the FTIR spectra at $\sim 3460 \text{ cm}^{-1}$ (Figures 2a and 4a). Similar but less substantial changes are seen in the FTIR spectra of the precursor resin GmixVBC-DVB and its corresponding hypercrosslinked derivative resin HXLGmix (Figure 2b and 4b).

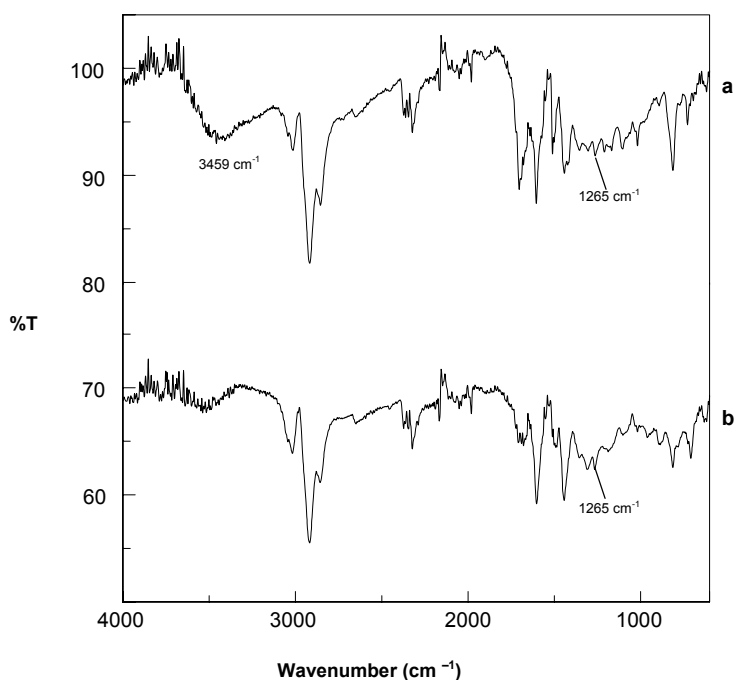


Figure 4. FTIR spectra of HXLGp (a) and HXLGmix (b).

It does seem conclusive therefore that the hydroxymethyl groups do participate in the methylene bridging reaction along with the chloromethyl groups and indeed in organic synthetic terms this is not unreasonable. Two mechanisms can be envisaged. Firstly, the anhydrous Lewis acid, FeCl_3 , might chlorinate the hydroxymethyl groups and hence increase the level of chloromethyl groups present. Secondly, the oxygen atom of hydroxyl groups might coordinate to a powerful Lewis acid such as anhydrous FeCl_3 , hence activating the hydroxyl group as a leaving group and facilitating its participation in methylene bridging. The involvement of hydroxymethyl groups by one or indeed both of these mechanisms also explains the formation of a resin (HXLGp) with a surface area as high as $908 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ when the original chlorine content in the precursor resin (GpVBC-DVB) was only 8.42 wt.%. It is of course very difficult to quantify the level of crosslinking in the resin HXLGp (and indeed in HXLGmix) but for the present work the important result is that high surface area resins are formed from both precursor gel-type resins. Both contain significant levels of hydroxyl groups, and that to some extent there is a balance between the hydroxyl group content and the surface area. Intriguingly therefore it seems that with the appropriate choice of the VBC isomer composition used in the synthesis of the precursor gel-type resin, it is possible to control both the surface area and the degree of hydrophilicity of the derived hypercrosslinked resin.

Sorption behaviour of the hypercrosslinked resins

Resins HXLGp and HXLGmix have been used as sorbents in the on-line SPE for a group of polar compounds. For this purpose, a precolumn was packed with the synthesized hypercrosslinked resin ($\sim 40 \text{ mg}$) ($50\text{--}75 \mu\text{m}$) and, after the conditioning step, different sample volumes (10–300 ml) spiked (20 to $0.6 \mu\text{g l}^{-1}$) with a mixture of the three selected polar compounds (resorcinol, phenol and 4-nitrophenol) were passed through the precolumn. Afterwards, the trapped analytes were desorbed and transferred on-line to a chromatographic column by the elution solvent (acetonitrile) in backflush mode.

Although there are a number of published studies where the retention properties of hypercrosslinked resins have been evaluated [11,21–23], it should be pointed out that the method used in the present study has not been used previously. The approach used here is pertinent to the analysis of e.g. environmental samples and has been adopted to allow the facile transfer to the analysis of real samples where similar analyte concentrations arise.

The recoveries for the phenolic compounds are compared in Figure 5. As a general rule, the attraction between a hydrophobic sorbent (i.e. HXLGmix) and a polar analyte arises only via $\pi\text{-}\pi$ interactions, whereas the attraction between a hydrophilic sorbent (i.e. HXLGp) and a polar analyte can arise from a combination of hydrogen bonding, dipole-dipole interactions and also $\pi\text{-}\pi$ interactions

[4]. The present results show that a higher retention by HXLGp can be achieved for the volumes up to 100 ml of percolated resorcinol solution (Figure 5 a), but for larger volumes of sample, resorcinol is poorly retained by both sorbents due to its high polarity. Phenol (Figure 5b) also shows greater recoveries using HXLGp, and the highest differences arise for 200 and 300 ml of percolated solution. For instance, the recovery from 300 ml of percolated phenol solution when HXLGp is used as sorbent is 72%, whereas when HXLGmix is used the recovery down to 33%. The above trend is not seen with 4-nitrophenol (Figure 5c). The nitro group acts as strong electron withdrawing group in reducing the overall electron density in the benzene ring and this enables the nitrophenol to form a stronger donor-acceptor adduct [11,24] than the rest of the phenolic compounds with electron rich aromatic groups in both HXLGp and HXLGmix. Thus, 4-nitrophenol has a similarly high recovery with both of the hypercrosslinked sorbents.

Another important point in the SPE results is that the new hypercrosslinked resins allow percolation by on-line SPE samples volumes as high as 300 ml, whereas the largest volumes that can usually be employed without losses of polar compounds such as phenol by on-line SPE are rarely higher than 100 ml using normal pre-column sizes [25]. The new hypercrosslinked resins therefore have very good capacity.

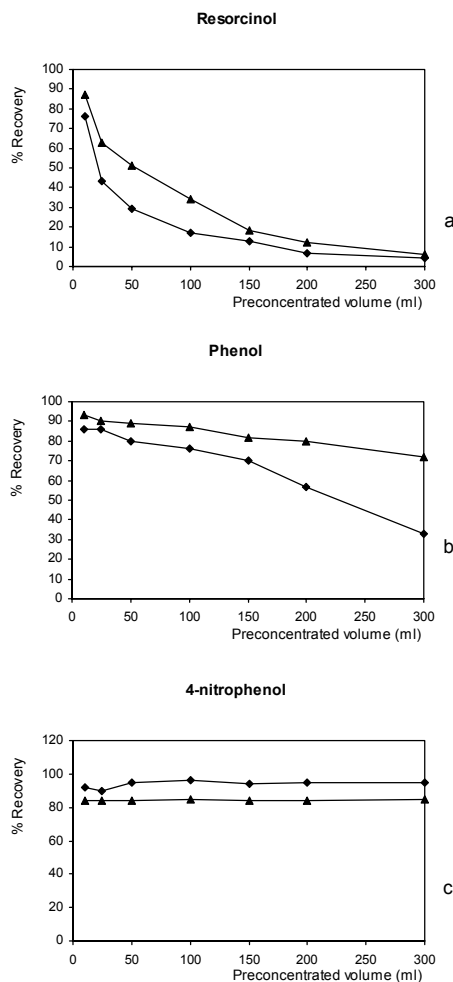


Figure 5. Comparison of the analyte recoveries using HXLGp (\blacktriangle) (specific surface area = $908 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; 3.96 wt.%O) and HXLGmix (\blacklozenge) (specific surface area = $1889 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; 2.50 wt.%O) at volumes of 10-300 ml for a) resorcinol, b) phenol and c) 4-nitrophenol.

In order to compare the behaviour of our new resins, some commercially available materials were tested under the same conditions. The selected

resins were Amberchrom™ GC-161m [26] (hypercrosslinked St-DVB resin, specific surface area $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Tosohaas, PA, USA), Lichrolut® EN (hypercrosslinked St-DVB resin, specific surface area $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Merck, Darmstadt, Germany) [27] and macroporous St-DVB ($728 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, previously synthesized by our group [16]).

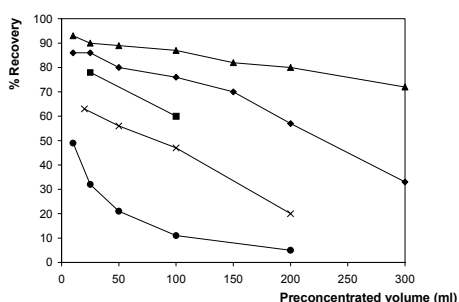


Figure 6. Comparison of phenol recoveries for different volumes of spiked sample using different resins: HXLGp (▲) ($908 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$); HXLGmix (◆) ($1889 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$); Amberchrom™ GC-161m (×) ($900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$); Lichrolut® EN (■) ($1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$); macroporous St-DVB (●) ($728 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Figure 6 shows the recoveries from different volumes of sample spiked with phenol. From the plots it is clear that the conventional macroporous resin (St-DVB) shows much poorer retention than all the hypercrosslinked resins, despite of the fact that its specific surface area ($728 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) is quite similar to that of the hypercrosslinked resins, Amberchrom™ GC-161m and HXLGp ($\sim 900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). As for the hypercrosslinked resins, the larger the specific surface area, the higher the recoveries, consequently the trend in the recoveries are: Amberchrom™ GC-

161m ($900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) < Lichrolut® EN ($1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) < HXLGmix ($1889 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

However, as pointed from the data in Figure 5, the optimal resin for phenol recovery is the hydrophilic hypercrosslinked resin HXLGp with a surface area of $908 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

CONCLUSIONS

Differences in the synthesis of gel-type resins (2 wt.% DVB – 98 wt.% VBC) using different VBC isomers are attributed to the more favoured in-situ hydrolysis of p-VBC relative to m-VBC during suspension polymerization. The presence of hydroxyl groups in these gel-type resins was confirmed by elemental analysis and FTIR and solid-state ^{13}C NMR spectroscopy.

The subsequent hypercrosslinked resins prepared from the above precursors show differences in the specific surface area and oxygen content and hence hydrophilicity, according to the gel-type precursor used in their synthesis. Thus, it is possible to control the degree of hydrophilicity and specific surface area of SPE sorbents, by defining the feed ratio of the isomeric VBC monomers used in their synthesis.

Evaluation of the retention properties of these hypercrosslinked resins in SPE of polar phenolic compounds shows that, recoveries are higher for the resin with good surface area ($\sim 900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) but also with significant hydroxyl group content.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the *Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació de la Generalitat de Catalunya* for financial support (2001SGR 00319) and for N. Fontanals' predoctoral (2001FI 00641) and mobility (2003BV 00144) grants. We are also grateful to Dow Chemical who supply us with VBC from time to time and this helps with our materials cost.

REFERENCES

- [1] V.V. Azanova, J. Hradil, J. React. Funct. Polym. 41 (1999) 163.
- [2] Y. Qiu, J. Chen, A. Li, Q. Zhang, Z. Fei, Z. Zhai, F. Liu, Adsorpt. Sci. Technol. 21 (2003) 809.
- [3] C.-G. Oh, J.-H. Ahn, S.-K. Ihm, React. Funct. Polym. 57 (2003) 103.
- [4] C.S. Sychov, M.M. Ilyin, V.A. Davankov, K.O. Sochilina, J. Chromatogr. A 1030 (2004) 17.
- [5] R. Law, D.C. Sherrington, C. Snape, I. Ando, H. Kurosu, Macromolecules 29 (1996) 6284.
- [6] M.P. Tsyurupa, L.A. Maslova, A.I. Andreeva, T.A. Mrachkovskaya, V. A. Davankov, React. Polym. 25 (1995) 69.
- [7] V.A. Davankov, M.P. Tsyurupa, React. Polym. 13 (1990) 27.
- [8] J. Cortés, PhD Thesis, (2003) University of Strathclyde.
- [9] P. Verveka, K. Jerábek, React. Funct. Polym. 41 (1999) 21.
- [10] V.A. Davankov, M.P. Tsyurupa, M.M. Ilyin, L. Pavlova, J. Chromatogr. A 965 (2002) 65.
- [11] A. Li, Q. Zhang, G. Zhang, J. Chen, Z. Fei, F. Liu, Chemosphere 47 (2002) 981.
- [12] Y. De Miguel, T. Rohr, D. C. Sherrington, In M. R. Buchmeiser (Ed), Polymeric Materials in Organic Synthesis and Catalysis; Wiley-VCH, Darmstadt, 2003, p 1.
- [13] J.J. Sun, J.S. Fritz, J. Chromatogr. 590 (1992) 197.
- [14] N. Masqué, R.M. Marcé, F. Borrull, Trends Anal. Chem. 17 (1998) 384.
- [15] B.C. Pan, Y. Xiong, A.M. Li, J. L. Chen, Q.X. Zhang, X.Y. Jin, React. Funct. Polym. 53 (2002) 63.
- [16] N. Fontanals, R.M. Marcé, M. Galià, F. Borrull, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 41 (2003) 1927.
- [17] N. Fontanals, R. M. Marcé, M. Galià, F. Borrull, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 42 (2004) 2019.
- [18] A.M.G. MacDonald, Analyst 86 (1961) 3.
- [19] J. Unterzaucher, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 73 (1940) 391.
- [20] R. Law, D.C. Sherrington, C. Snape, Macromolecules 30 (1997) 2868.
- [21] M.P. Tsyurupa, M.M. Ilyin, A.I. Andreeva, V.A. Davankov, J. Fresenius Anal. Chem. 352 (1995) 672.
- [22] N.A. Penner, P.N. Nesterenko, M.A. Rybalko, J. Anal. Chem. 56 (2001) 934.
- [23] P. Veverka, K. Jerábek, K. React. Funct. Polym. 59 (2004) 71.
- [24] A. Li, Q. Zhang, J. Chen, Z. Fei, C. Long, React. Funct. Polym. 49 (2001) 225.

- [25] I. Rodríguez, M. P. Llopart, R. Cela, J. Chromatogr. A 885 (2000) 291.
- [26] N. Masqué, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, Chromatographia 50 (1999) 21.
- [27] N. Masqué, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, J. Chromatogr. A 771 (1997) 55.

3.4.2 Evaluation of a new hypercrosslinked polymer as a sorbent for solid-phase extraction of polar compounds

EVALUATION OF A NEW HYPERCROSSLINKED POLYMER AS A SORBENT FOR SOLID-PHASE EXTRACTION OF POLAR COMPOUNDS

N. Fontanals^a, M. Galià^a, P.A.G. Cormack^b, R.M. Marcé^a,
D.C. Sherrington^b, F. Borrull^a

^aDepartament de Química Analítica i Química Orgànica. Universitat Rovira i Virgili.
Imperial Tàrraco 1, 43005 TARRAGONA, Spain

^bDepartment of Pure & Applied Chemistry. University of Strathclyde
Thomas Graham Building, 295 Cathedral St, GLASGOW G1 1XL, Scotland

Abstract

A new hypercrosslinked polymer (HXLGp) with hydrophilic character due to the presence of hydroxyl moieties has been tested as a sorbent for the solid-phase extraction (SPE) of several polar compounds from water samples. This new sorbent enables the on-line extraction of 300 ml of sample with recoveries higher than 80% for polar compounds such as oxamyl, methomyl or desisopropylatrazine.

The HXLGp has also been compared to other commercially available sorbents such as Oasis[®] HLB (hydrophilic macroporous), to hydrophobic hypercrosslinked resins and to a previously synthesized sorbent based on N-vinylimidazole-divinylbenzene. The results are consistently better with the new synthesized sorbent.

The method was successfully applied to the on-line SPE-HPLC of tap and river water samples. The validation with river water samples provided good linearity range and detection limits between 0.03 for methomyl and 4-nitrophenol to 0.2 µg l⁻¹ for phenol.

Keywords: hydrophilic hypercrosslinked sorbent, solid-phase extraction, polar pollutants, water analysis

INTRODUCTION

Relative to other available extraction methods, solid-phase extraction is becoming more popular not only because of its ready adaptation to high throughput automation, but also because the increased availability of high quality SPE sorbents during the last few decades [1-4].

Various sorbents have been developed to extend the scope of the method and to facilitate the convenient processing of different sample types [1,3]. Thus, to increase the retention of polar compounds using polymeric sorbents, two influential parameters, specific surface area and hydrophilicity, can be conveniently tuned [5,6].

To take advantage of the retention through the specific surface area of the sorbents, macroporous copolymers (based on styrene-divinylbenzene copolymers), with surface areas up to $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, have been gradually replaced by the hypercrosslinked sorbents [7,8]. These hypercrosslinked materials possess both micropores and macropores, and display an exceptional specific surface area (over $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) which intensifies the π - π interactions between the sorbent and the analyte [7,9-12]. Some commercially available hypercrosslinked polystyrene sorbents like Purosep 200 (Purolite), Chromabond[®] HR-P (Macherey-Nagel), HySphere SH (Spark Holland), Isolute[®] ENV+ (IST) or Lichrolut[®] EN (Merck) have been tested in SPE and the recovery levels proved to be acceptable when moderately polar compounds were analyzed. However, the recoveries

were low for the analysis of the most polar compounds, such as phenol [13] or aniline [14]. On the other hand, in an early study [15] Tsyurupa *et al.* obtained good results in the extraction of phenol with some hypercrosslinked resins; however, in this study neither the method nor the concentration of phenol was pertinent to the analysis of e.g. environmental samples as it was in the previous studies [13,14].

The hydrophilicity of the sorbent is another determining factor, and thus can be adjusted by slight modification with polar functional groups [16,17] or by introducing a polar monomer into the polymer skeleton [5,6,18-20].

In previous work [6,19,20], we synthesized hydrophilic polymeric sorbents as conventional macroporous polymers using polar monomer (4-vinylpyridine, N-vinylimidazole or 4-vinylimidazole) and with specific surface areas up to $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The retention properties were found to increase with the degree of hydrophilicity, but also with the specific surface area. However, when large volumes of the analyte solution were passed through the sorbent, the small and polar compounds were not retained, suggesting that the morphology of the polymers should be improved.

Our next goal therefore was to improve the morphology of the polymer while maintaining the hydrophilicity and we synthesized [21] a hypercrosslinked polymer which contains some hydroxyl moieties in the skeleton, at the expense of a reduced specific surface area (908

$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) relative to that of the earlier hypercrosslinked resins.

In the present study we have evaluated in detail the retention behaviour of this new sorbent (HXLGp) for the SPE of a number of important polar compounds. Resin HXLGp was also compared to other sorbents. The performance of the method was also tested with real water samples.

EXPERIMENTAL

Reagents and standards

The pollutants selected to check the sorbent were classified in two groups. Group A is made up of oxamyl, methomyl, desisopropylatrazine (DIA), desethylatrazine (DEA), phenol (Ph), 4-nitrophenol (4NP) and (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid (MCPA). Group B is made up of exclusively highly polar phenolic compounds, such as hydroquinone, resorcinol, catechol, orcinol and guaiacol. The phenolic compounds were obtained from Aldrich (Steinheim, Germany) and the rest of compounds were supplied by Riedel-de-Haën (Seelze, Germany).

Standard solutions of 2000 mg l^{-1} of each compound were prepared in methanol. The mixture of all the compounds was prepared by diluting the standard solution with Milli-Q water (Millipore, Bedford, MA, USA).

HPLC-grade acetonitrile (SDS, Peypin, France) and Milli-Q water were used to prepare the mobile phase. Hydrochloric

acid was used to adjust the pH of the mobile phase and the sample, and sodium sulphite was added to decrease the matrix influence. Both were supplied by Probus (Badalona, Spain).

The reagents used in the polymerization -para-vinylbenzyl chloride (p-VBC) (95%) was supplied by Dow Chemical (Middx, U.K) and divinylbenzene (DVB) (80%) were from Aldrich (Steinheim, Germany) and 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) was from BDH (Poole, U.K.). Mowiol® (PVA) 23/88 ($M_r \sim 127.000$, 88% hydrolyzed), ferric chloride (97%) and 1,2-dichloroethane (DCE) anhydrous (99,8%), were all from Aldrich (Steinheim, Germany) and sodium chloride from Fluka (Buchs, Switzerland).

Chromatographic equipment

The chromatographic experiments were performed with two LC-10AD_{VP} pumps, an on-line connected degasser DGU-14A and CTO-6AS column oven (all from Shimadzu (Tokyo, Japan)), an injection valve with a 20- μl loop and a Hewlett Packard (Avondale, PA, USA) Series 1100 UV spectrophotometric detector. The analytical column was a 250 x 4.6 mm i.d. stainless-steel column packed with Kromasil 100 C₁₈, 5 μm (Teknokroma, Barcelona, Spain).

The on-line solid-phase extraction system, which was connected to the chromatographic system by means of a six-port switching valve (Rheodyne, Cotati, CA, USA), consisted of a LC-10AS pump (Shimadzu, Tokyo, Japan) used to preconcentrate samples

through a stainless - steel precolumn of 10 x 3 mm i.d. purchased from Free University (Amsterdam, The Netherlands). This was laboratory-packed with ~ 40 mg of the 50-75 μm studied sorbent and was used for the on-line trace enrichment process.

Hypercrosslinking reaction

The 2wt%DVB-98wt%p-VBC gel-type (2.5 g) precursor resin (obtained by the usual suspension polymerization method) and DCE (40 ml) were placed in a water-jacketed round bottomed flask (100 ml), and the solution was left under nitrogen for 1 hour to swell the beads. Then the ferric chloride (in a molar ratio 1:1 of CH_2Cl_2 : FeCl_3) mixed in DCE (40 ml) was added to the solution. The final solution was then rapidly heated to 80 °C and kept at this temperature for 18 hours [21].

The beads were then washed with water and methanol on a sieve (75 μm), and the resin was placed in a Soxhlet apparatus and extracted with acetone overnight. Finally the HXLGp resin was washed with methanol and diethyl ether in a filter funnel and dried in a vacuum oven for a day at 40 °C.

The resin was characterized by measuring its surface area (908 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, N_2 sorption, BET) and the chlorine and oxygen content (2.13 wt.% Cl and 3.96 wt.% O) with elemental micro-analysis. The oxygen content of the resin was characterized and attributed as in hydroxyl form due to the hydrolysis process during the synthesis

of the precursor resin (2wt%DVB-98wt%p-VBC gel-type) [21].

Chromatographic conditions

The mobile phase consisted of Milli-Q water acidified to pH 3.0 with hydrochloric acid and acetonitrile (ACN). The flow-rate was 1 ml min^{-1} and the temperature of the column oven was set at 65°C. Each group of compounds was separated using different elution gradients. The gradient profile for group A was from 15% to 20 % ACN in 10 min, 50% ACN in 10 min and 100 % solvent in 15 min (held for 2 min), after which the mobile phase was returned to the initial conditions in 3 min. The gradient profile for group B was from 15% to 25 % ACN in 10 min and 100 % solvent in 5 min (held for 2 min), after which the mobile phase was returned to the initial conditions in 3 min.

The wavelengths used to detect the compounds were at 240 nm (oxamyl, methomyl, DIA, DEA and 4NP), at 280 nm (all the phenolic compounds studied, except 4NP) and at 230 nm (MCPA).

On-line solid-phase extraction

The in-house synthesized hypercross-linked sorbent (HXLGp) and the commercial Oasis[®] HLB were laboratory packed (~ 40 mg) in a 10 x 3 mm i.d. stainless steel precolumn used for the on-line trace enrichment in the solid-phase extraction process.

A Shimadzu LC-10AS pump with a switching valve was used to load the different volumes of both the solvent and the sample to be extracted. The protocol used, which was the same for the two sorbents (HXLGp and Oasis[®] HLB) and both groups of compounds, was the following: the SPE precolumn was conditioned by flushing with 6 ml of acetonitrile and 2 ml of acidified Milli-Q water (pH 3.0) at 3 ml min⁻¹; different volumes (10-300 ml) of the sample acidified with hydrochloric acid at pH 3.0 at 3 ml min⁻¹ were extracted; the analytes trapped on the precolumn were desorbed in the backflush mode using only the organic solvent of the mobile phase (acetonitrile) instead of the mobile phase in the initial conditions [22].

Samples from the Ebre river and tap water were filtered through 0.45 µm nylon membranes (Supelco Inc. Bellefonte, PA, USA) before the preconcentration step to eliminate the particulate matter. The optimum addition (500 µl and 1000 µl per 100 ml of tap and river water, respectively) of Na₂SO₃ (10% w/v) was added prior to the preconcentration process in order to decrease the initial band caused by humic and fulvic acids in the real water samples [23].

RESULTS AND DISCUSSION

In this study we evaluate a new hydrophilic hypercrosslinked resin, which was previously synthesized and characterized by our group [21]. The preliminary assessment of this resin suggested that it would act as a very

good SPE sorbent to extract polar compounds.

On-line trace enrichment

The recoveries in the on-line SPE process were first assessed for analytes in group A. Different sample volumes (10 – 300 ml) in Milli-Q water acidified at pH 3 (with HCl) were percolated through the precolumn packed with sorbent. These samples were spiked with the analytes of interest at different concentration, so that the amount injected was kept constant (0.2 µg) for each analyte.

The commercial Oasis[®] HLB sorbent, which is a macroporous copolymer made from a balanced ratio of two monomers, hydrophilic N-vinylpyrrolidone and lipophilic divinylbenzene, and possessing specific surface area of ~ 800 m² g⁻¹, was chosen for comparison.

Table 1 shows the recoveries obtained with both sorbents. From the results we can observe no decrease in the recoveries for all the percolated volumes for the HXLGp sorbent, thus, recoveries higher than 80% (except for phenol for which recovery was 72%) were provided, even, when 300 ml of sample spiked with 0.6 µg l⁻¹ were percolated.

The Oasis[®] HLB recoveries (Table 1) under the same conditions as HXLGp and for the largest volumes (i. e. 200 and 300 ml) were lower, especially for the most polar compounds of the group (i. e. oxamyl, methomyl, DIA and

phenol). The recoveries with the HXLGp sorbent can be also compared positively under the same conditions to the results obtained with a previously synthesized sorbent based on N-vinylimidazole-divinylbenzene (NVIm-DVB) [20], which, similarly to Oasis[®] HLB, is a hydrophilic (6.3 %wt. N) macroporous resin with an specific surface

area of 627 m² g⁻¹. The recoveries provided by the NVIm-DVB, when 200 ml were percolated on-line under the same conditions as HXLGp, for oxamyl and methomyl were 55% and 37%, respectively, whereas for HXLGp the recoveries were 89% and 94%, respectively.

Table 1. Recoveries obtained with the synthesized HXLGp sorbent and commercial Oasis[®] HLB in on-line SPE for different sample volumes spiked with the group A analyte mixture in Milli-Q water. For all the conditions see text.

Compound	Recovery (%)					
	HXLGp synthesized sorbent			Oasis [®] HLB		
	100 ml	200 ml	300 ml	100 ml	200 ml	300 ml
Oxamyl	89	89	86	80	62	53
Methomyl	90	94	90	75	46	41
DIA	87	85	84	83	69	63
Ph	88	80	72	72	60	52
DEA	88	89	88	83	96	91
4-NP	85	97	85	97	91	90
MCPA	77	80	81	88	83	86

% Relative standard deviations (R.S.D.) (n = 3) were lower than 7.

In view of the satisfactory results of the group A analytes with HXLGp, we tested the resin and also compared it to Oasis[®] HLB in the SPE of a group of highly polar compounds (group B). To do so, the on-line SPE was carried out as before, but with the group B analytes the percolated volumes were just up to 100 ml. As shown in Table 2, both sorbents display low recoveries for the most polar compounds, but the lowest values corresponded to those found using Oasis[®] HLB, except in the case of catechol. In spite of the low values obtained for HXLGp with the

most polar compounds of the group B, the results can be considered as satisfactory. This is because we must bear in mind, for instance, that hydroquinone could not be extracted at all with any other commercial hypercrosslinked sorbent based on styrene-divinylbenzene, such as Amberchrom[™] GC-161m (900 m² g⁻¹), Envichrom P (800-950 m² g⁻¹) or Lichrolut[®] EN (1200 m² g⁻¹) [24] when 100 ml of sample spiked with 2 µg l⁻¹ of the above analyte was on-line preconcentrated under the same conditions as ours. In addition,

resorcinol, also tested with the above commercial sorbents, had recoveries lower than 16% (corresponding to Lichrolut[®] EN) [24]. Another good comparison is with hypercrosslinked resin (Amberchrom[™] GC-161m) chemically modified with 2-carboxy-3/4-nitrobenzoyl and 2,4-carboxybenzoyl moieties, and evaluated for their extraction behaviour under the same conditions for this group B of analytes [25]. The results after percolating 20 ml of sample with both chemically modified sorbents were for hydroquinone 10% and 11%, respectively; and for resorcinol, 23% and 22%, respectively. The new HXLGp sorbent therefore performs measurably better than these two modified hypercrosslinked resins.

Interestingly although Oasis[®] HLB and NVIm-DVB sorbents are hydrophilic materials with comparable specific surface area to that of HXLGp (800 to 627 m² g⁻¹ respectively versus 908 m² g⁻¹), HXLGp shows better recovery of

the polar analytes studied here. These two resins are conventional macroporous types, and so this suggests that it is the specific microporous structure [26-28] of the hypercrosslinked HXLGp sorbent that is responsible for the enhanced recoveries rather than the hydrophilic nature and surface area. Why then should the two chemically modified hypercrosslinked resins also show poorer recoveries than HXLGp? All three of these sorbents are microporous and polar with similar surface area, and so in this case the difference may be due to a lower level of polarity in the modified resins [25], or due to the different specific chemical structures that give rise to the polarity. Finally in the case of comparison of the performance of HXLGp with that of the hydrophobic hypercrosslinked sorbent, Lichrolut[®] EN, (surface area, 1200 m² g⁻¹), it seems that the hydrophilicity of HXLGp gives rise to the better recoveries, and that the microporous structural effect is less important in this comparison.

Table 2. Recoveries obtained with the synthesized HXLGp sorbent and commercial Oasis[®] HLB in on-line SPE for different sample volumes spiked with the group B analyte mixture in Milli-Q water. For all the conditions see text.

Compound	Recovery (%)							
	HXLGp synthesized sorbent				Oasis [®] HLB			
	10 ml	25 ml	50 ml	100 ml	10 ml	25 ml	50 ml	100 ml
Hydroquinone	32	29	26	13	40	20	13	7
Resorcinol	78	67	43	28	56	41	22	13
Catechol	36	19	15	9	68	59	36	23
Orcinol	87	80	78	72	75	71	57	39
Guaiacol	91	94	90	93	91	89	88	84

% Relative standard deviations (R.S.D.) (n = 3) were lower than 15.

Analysis of real samples

The method was applied to the on-line preconcentration of tap and river water. Before the analysis, 500 μl (for tap water) and 1000 μl (for river water) of 10% Na_2SO_3 solution for each 100 ml of sample [23] were added to decrease the initial band due to the humic and fulvic acids.

In testing the performance of the method with real samples we first examined compounds in group B, since these highly polar species have hardly ever been studied, and the results in Milli-Q water with our new synthesized hypercrosslinked sorbent were quite promising.

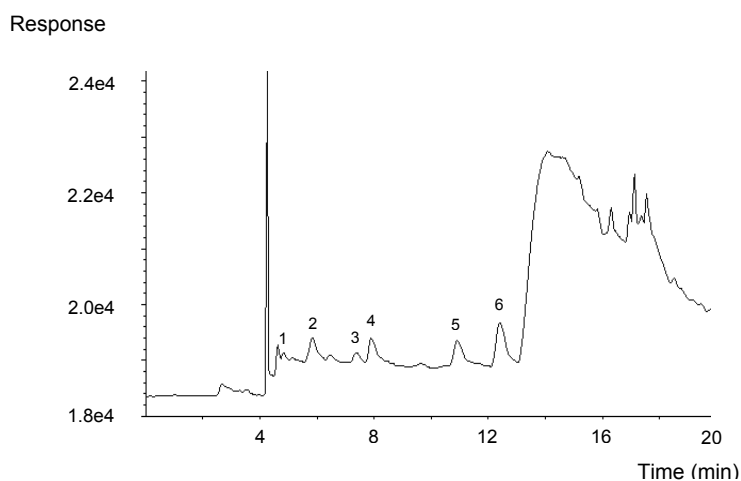


Figure 1. Chromatogram obtained following on-line trace enrichment of 50 ml of tap water spiked at $2 \mu\text{g l}^{-1}$ of the group B compounds and with the addition of 500 μl of 10% Na_2SO_3 solution for each 100 ml of sample. Peak designation: (1) hydroquinone, (2) resorcinol, (3) catechol, (4) orcinol, (5) phenol and (6) guaiacol.

The recovery values (hydroquinone 11%; resorcinol 32%; catechol 11%; orcinol 63%; guaiacol 68%) obtained by percolating 50 ml of tap water sample spiked with the mixture of analytes at $2 \mu\text{g l}^{-1}$ were quite similar to those obtained with Milli-Q water. However, as the chromatogram in Figure 1 shows after percolating 50 ml of tap water spiked with $2 \mu\text{g l}^{-1}$ of a standard solution of the group B analytes and phenol (which was used

as control) there is peak broadening, which can be attributed to the high retention of these compounds. Hence, these peaks could not be properly integrated at lower concentrations. One option to overcome this peak broadening would be to perform the extraction of these compounds in the off-line mode. However, earlier studies [20] showed that volatile compounds such as phenol can be lost during the evaporation step, which has to be

included after the off-line approach, to be able to analyse for such low levels of analyte as is possible in the on-line mode. Therefore no further investigation involving this group of compounds was carried out.

In order to better assess the application of the method with the HXLGp sorbent, we then chose the group A analytes spiked in a sample volume of 300 ml, because of the satisfactory results achieved using this volume with Milli-Q water.

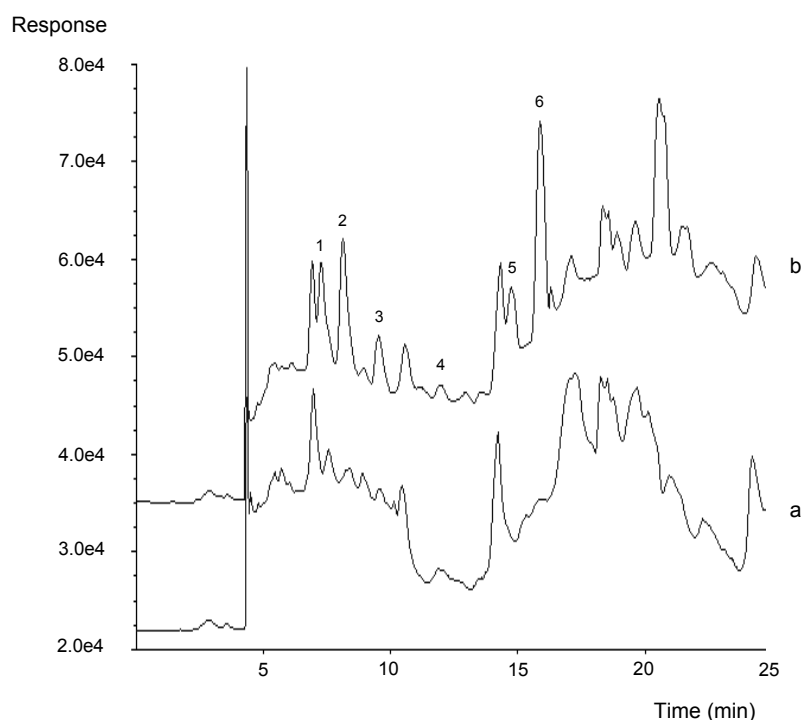


Figure 2. Chromatograms obtained following on-line trace enrichment of 300 ml of Ebre river water without (a) and with (b) the addition of $0.3 \mu\text{g l}^{-1}$ of the group A compounds and with the addition of 1000 μl of 10% Na_2SO_3 solution for each 100 ml of sample. Peak designation: (1) oxamyl, (2) methomyl, (3) DIA (4) phenol, (5) DEA and (6) 4-NP.

Figure 2 shows the chromatograms for 300 ml of river water sample without (a) and with (b) the addition of $0.3 \mu\text{g l}^{-1}$ of the group A compounds and with the addition of 1000 μl per 100 ml of sample. As we can see, despite the use of the sulphite addition to reduce the initial band due to humic and fulvic

acids, there still remains significant interference. This might be attributed to the large on-line pre-concentrated volume (300 ml) of sample with a high charge of organic matter, such as in river water. Thus, when a 300 ml sample of tap water (less organic matter) was percolated (Fig. 3) without

(a) and with (b) the addition of $0.3 \mu\text{g l}^{-1}$ the group A compounds and with the addition of $500 \mu\text{l}$ per 100 ml of

sample, less interference with a flatter baseline is seen in the chromatograms.

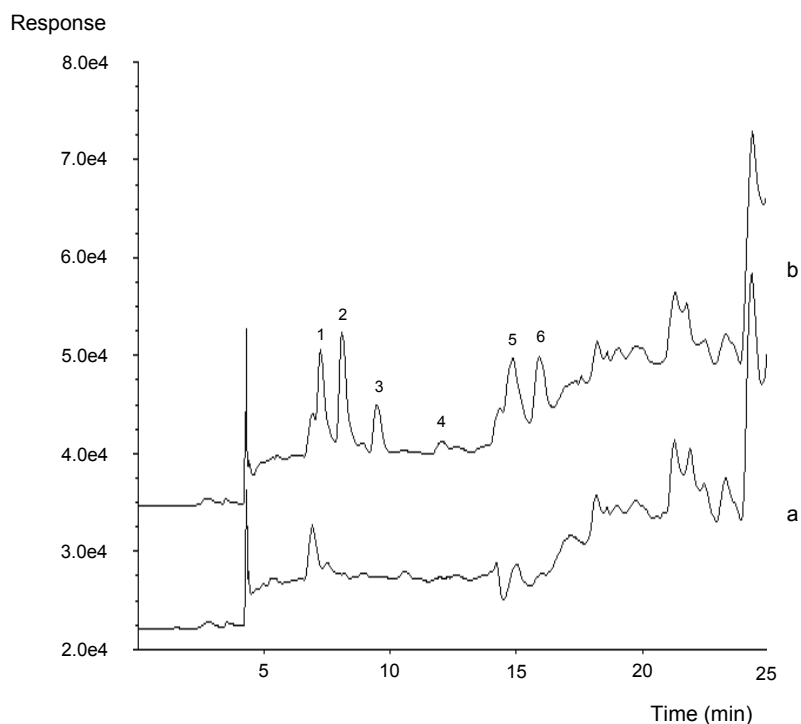


Figure 3. Chromatograms obtained following on-line trace enrichment of 300 ml of tap water without (a) and with (b) the addition of $0.3 \mu\text{g l}^{-1}$ of the group A compounds and with the addition of $500 \mu\text{l}$ of 10% Na_2SO_3 solution for each 100 ml of sample. For peak designation, see Fig. 2.

The recoveries obtained with river and tap water are summarized in Table 3. For all the analytes with real water samples these recoveries suffer a slight decrease compared to the recoveries with Milli-Q water and this is characteristic for the extraction of real samples, and this is most notable in the decrease in DIA's recovery. The decrease in the case of 4-NP in tap water and DEA in river water can be explained by some interference present

at the same retention time, which makes it difficult to integrate properly the response of these compounds. Another aspect related to the interferences is that MCPA could not be identified in the real sample, possibly because some interference masks this, and so the MCPA recoveries have not been included in Table 3.

The linearity of the response, detection limits (LODs) (calculated as the

response for which the signal-to-noise ratio was 3), repeatability and reproducibility (between days) for the total analytical system, including the preconcentration step with the HXLGp sorbent, was checked with 300 ml of spiked Ebre river water with the addition of 1000 μl of 10% Na_2SO_3 .

Table 4 shows the linear range, correlation coefficients and LODs. The method's repeatability and reproducibility, expressed as the relative standard deviation (RDS) of 5 analyses of 300 ml of Ebre river water spiked at $0.3 \mu\text{g l}^{-1}$ were lower than 12% for all the compounds examined.

Table 3. Recoveries and RSD ($n=5$) of the on-line SPE with the HXLGp sorbent for 300 ml of standard solution spiked with $0.3 \mu\text{g l}^{-1}$ of each compound in tap and Ebre river water. All values in %.

Compound	Tap water ^a		River water ^b	
	Recovery	RDS	Recovery	RDS
Oxamyl	79	4	84	3
Methomyl	69	3	75	2
DIA	55	5	55	1
Ph	70	10	66	12
DEA	87	6	66	8
4-NP	68	6	86	7

^a With the addition of 500 μl 10% Na_2SO_3 solution per 100 ml of sample.

^b With the addition of 1000 μl 10% Na_2SO_3 solution per 100 ml of sample.

Table 4. Linear range and detection limits with on-line trace enrichment of 300 ml of Ebre river water at pH 3.0 and addition of 1000 μl 10% Na_2SO_3 for each 100 ml of sample.

Compound	Linear range ($\mu\text{g l}^{-1}$)	r^2	Detection limit ($\mu\text{g l}^{-1}$)
Oxamyl	0.30-6.0	0.9991	0.1
Methomyl	0.06-8.0	0.9982	0.03
DIA	0.10-6.0	0.9985	0.06
Ph	0.30-8.0	0.9982	0.2
DEA	0.20-4.5	0.9975	0.1
4-NP	0.06-8.0	0.9987	0.03

CONCLUSIONS

This study demonstrates that the surface polarity and the morphology of the new hypercrosslinked resin sorbent HXLGp are both important in controlling the retention of polar compounds. In practice, the recoveries of polar compounds are higher than when using hydrophilic conventional macroporous or hydrophobic hypercrosslinked sorbents.

Polar compounds are efficiently extracted from 300 ml tap and river water samples after the optimum sulphite addition by on-line SPE with HXLGp, and quantitative recoveries were obtained.

The method was validated for 300 ml of Ebre river water spiked with the analyte mixture; and the linear range, detection limits, repeatability and reproducibility were satisfactory.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the *Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació de la Generalitat de Catalunya* for financial support (2001SGR 00319) and for N. Fontanals' predoctoral (2001FI 00641) grant.

REFERENCES

- [1] J.S. Fritz, M. Macka, J. Chromatogr. A 902 (2000) 137.
- [2] I. Liska, J. Chromatogr. A 885 (2000) 3.
- [3] C.F. Poole, Trends Anal. Chem. 22 (2003) 362.
- [4] T.N. Decaestecker, E.M. Coopman, C.H. Van Peteghem, J.F. Van Bocxlaer, J. Chromatogr. A 789 (2003) 19.
- [5] H. Bagheri, A. Mohammadi, J. Chromatogr. A 1015 (2003) 23.
- [6] N. Fontanals, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, Chromatographia 60 (2004) 511.
- [7] A. Li, Q. Zhang, G. Zhang, J. Chen, Z. Fei, F. Liu, Chemosphere 47 (2002) 981.
- [8] Y. Qiu, J. Chen, A. Li, Q. Zhang, Z. Fei, Z. Zhai, F. Liu, Adsorpt. Sci. Technol. 21 (2003) 809.
- [9] V.A. Davankov, C.S. Sychov, M.M. Ilyin, K.O. Sochilina, J. Chromatogr. A 987 (2003) 67.
- [10] N.A. Penner, P.N. Nesterenko, M.M. Ilyin, M.P. Tsyurupa, V.A. Davankov, Chromatographia 50 (1999) 611.
- [11] C.S. Sychov, M.M. Ilyin, V.A. Davankov, K.O. Sochilina, J. Chromatogr. A 1030 (2004) 17.
- [12] R. Law, D.C. Sherrington, C. Snape, I. Ando, H. Kurosu, Macromolecules 29 (1996) 6284.
- [13] R. Wissiack, E. Rosenberg, M. Grasserbauer, J. Chromatogr. A 896 (2000) 159.
- [14] J. Patsias, E. Papadopoulou-Morkidou, J. Chromatogr. A 904 (2000) 171.
- [15] M.P. Tsyurupa, M.M. Ilyin, A.I. Andreeva, V.A. Davankov, Fresenius J. Anal. Chem. 352 (1995) 672.
- [16] J.J. Sun, J.S. Fritz, J. Chromatogr. 590 (1992) 197.

- [17] N. Masqué, R.M. Marcé, F. Borrull, *Trends Anal. Chem.* 17 (1998) 384.
- [18] H. Bagheri, M. Saraji, J. *Chromatogr. A* 986 (2003) 111.
- [19] N. Fontanals, P. Puig, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, J. *Chromatogr. A* 1035 (2004) 281.
- [20] N. Fontanals, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, J. *Chromatogr. A* 1030 (2004) 63.
- [21] N. Fontanals, M. Galià, R.M. Marcé, P.A.G. Cormack, F. Borrull, D.C. Sherrington, J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* (2004) (in press).
- [22] E. Pocurull, R.M. Marcé, F. Borrull, J.L. Bernal, L. Toribio, M.L. Serna, J. *Chromatogr. A* 755 (1996) 67.
- [23] N. Masqué, R.M. Marcé, F. Borrull, *Chromatographia* 48 (1998) 231.
- [24] N. Masqué, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, J. *Chromatogr. A* 771 (1997) 55.
- [25] N. Masqué, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *Chromatographia* 50 (1999) 21.
- [26] Z.C. Zhai, J.L. Chen, Z.H. Fei, H.L. Wang, A.M. Li, Q.X. Zhang, *React. Funct. Polym.* 57 (2003) 93.
- [27] C.-G. Oh, J.-H. Ahn, S.-K. Ihm, *React. Funct. Polym.* 57 (2003) 103.
- [28] Z. Xu, Q. Zhang, J. Chen, L. Wang, G.K. Anderson, *Chemosphere* 38 (1999) 2003.

3.5. RESULTS & DISCUSSION



Although the results of the experimental part of the Thesis have been discussed individually in their previously respective sections, the present section discusses the most important results as a whole.

As far as the synthesis is concerned, as an example, Table 3.1 shows the optimum conditions for synthesizing the macroporous resins with a polar monomer and the St-DVB resin, described in the experimental part. Under the conditions specified in Table 3.1, every resin has the optimum ratio between the introduction of the polar monomer and high the specific surface area.

Table 3.1. Optimum conditions for the polymerization and characterization of the synthesized macroporous resins.

Resin	Proportion	Suspension polymerization					wt. % N	Area (m ² g ⁻¹)
		FA:FO	porogen	initia.	T °C	time		
St-DVB	20%St-80%DVB	1:1	toluene	BPO	90	8h	—	728
4VP-DVB	20%4VP-80%DVB			AIBN	80	24h	2.1	710
NVIm-DVB	40%NVIm-60%DVB	1:2	toluene: dibutyl phthalate			48h	6.3	627
4VIm-DVB	40%4VIm-60%DVB			8.1	504			

All the resins were prepared by suspension polymerization. The optimum proportion of hydrophilic monomer, which directly affects the nitrogen content and the specific surface area, were achieved by progressively modifying the initial monomer ratio, and several of the parameters (porogen mixture, initiator, temperature, etc.) that play an important role in suspension polymerization.

To determine the final polymerization conditions of every resin, we started with the optimum conditions for the St-DVB polymer and gradually adjusted

the parameters that affect the polymerization taking into account the nature and behavior of the monomers used in each synthesis. From the results in Table 3.1, we can see that the polymerization conditions for a given monomer system affect the chemical (hydrophilic monomer) and morphological properties of the resin.

In order to relate the properties of the resin with its capacity to interact with the polar compounds, every synthesized resin were packed in a 10 x 3 mm i. d. precolumn and when a group of polar analytes in SPE were extracted the recovery values were calculated.

The recoveries of the macroporous resins synthesized during the work on this Thesis are discussed in the first five sections of the experimental part. As an example, Figure 3.5 shows the recovery values of the resins listed in Table 3.1 after 100 and 200 ml of standard solution spiked with phenol were percolated. The results obtained with phenol can be extended to the other polar analytes studied in the experimental part. Phenol is selected, however, because its polarity and extraction problems make it one of the most representative analytes of the group.

As we can see in Figure 3.5, the recoveries provided by the St-DVB sorbent are lower than those provided by the other sorbents (which have a hydrophilic part). These low recoveries indicate that the polar part of the sorbent plays an important role in the extraction of polar compounds. The interactions of the St-DVB sorbents are mainly due to the π - π sites (hydrophobic interactions) of the aromatic structure of this resin. Therefore, in the sorbents based on St-DVB (hydrophobic) an increase in specific surface area increases the number of aromatic rings in the structure and, hence, the π - π interactions with the analytes.

On the other hand, the enhanced retention of the analytes with the sorbents that contain a hydrophilic part can be explained by polar interactions (hydrogen bonding and dipole-dipole) between the hydrophilic part of the

sorbent and the analytes. Moreover, these hydrophilic sorbents have π - π interactions because of the aromatic rings in their structure. Consequently, both the polar character and the specific surface area of the resin have a role in the retention mechanism of these sorbents with a hydrophilic part. These two contributions are basically defined by the initial ratio of hydrophilic monomer and crosslinking agent in the polymer, which are inversely related.

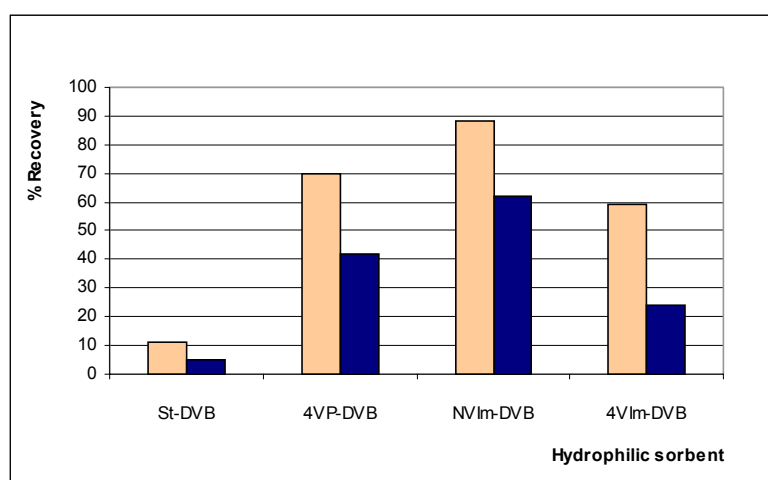


Figure 3.5. Recoveries obtained after percolating 100 ml (orange) and 200 ml (blue) of standard solution spiked with phenol through a precolumn packed with the new hydrophilic sorbents.

The retention properties of hydrophilic resins can be also compared from the results in Figure 3.5. The recoveries of the 4VP-DVB sorbent are lower than those of the NVIm-DVB sorbent. This might be because the polar monomer of the 4VP-DVB resin, 4-vinylpyridine, has only one nitrogen atom, whereas the N-vinylimidazole monomer has two. This difference minimizes the polar interactions of the 4VP-DVB, because, on the one hand, the total nitrogen content on the surface of the 4VP-DVB sorbent is lower than on that of the NVIm-DVB; and, on the other hand, the 4VP-DVB sorbent can interact with the analytes through one nitrogen atom.

The only differences between the hydrophilic monomers N-vinylimidazole and 4-vinylimidazole, of the NVIm-DVB and 4VIm-DVB sorbents, are the position of the nitrogen atoms in their structure and the reactivity ratios. Hence, 4VIm, which has a higher reactivity ratio than NVIm, might generate a polymer with a higher content of 4VIm (and a higher nitrogen content) than the NVIm monomer (which has a low reactivity ratio). So the NVIm-DVB and 4VIm-DVB sorbents have different specific surface areas and nitrogen contents. When these sorbents are compared, the results are best for NVIm-DVB, even though 4VIm-DVB has the highest nitrogen content. This might be because the combination of nitrogen content and specific surface area in the NVIm-DVB sorbent is more suitable and conducive to phenol interactions.

When 4VP-DVB and 4VIm-DVB are compared for their ability to retain phenol, the higher surface area of 4VP-DVB and, hence, the greater number of π - π interactions, seem to be more favorable than the 4VIm-DVB sorbent's greater number of polar interactions due to its higher nitrogen content.

The comparison between these macroporous hydrophilic sorbents shows that polymeric sorbents with an appropriate combination of hydrophilic character and high specific surface area —and which therefore have an appropriate combination of two types of interactions (hydrophobic and hydrophilic)— are the most efficient at extracting polar compounds.

For purposes of comparison, Figure 3.6 shows the recovery results after 100 ml of standard solution spiked with phenol was percolated with two commercial sorbents —Oasis[®] HLB (which contains a polar monomer) and Strata[™] X (chemically modified with a polar group)— and sorbents previously synthesized in our research group that were chemically modified with acetyl (cm-acetyl), benzoyl (cm-benzoyl), o-carboxybenzoyl (cm-oCOOH), 2,4-dicarboxybenzoyl (cm-2COOH) and 2-carboxy-3/4-nitrobenzoyl (cm-NO₂) groups.

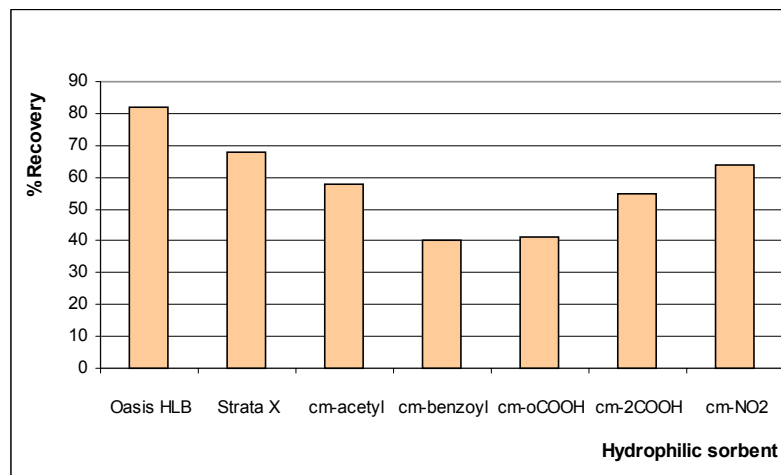


Figure 3.6. Recoveries obtained after 100 ml of standard solution spiked with phenol was percolated through a precolumn packed with the new hydrophilic sorbents.

By comparing the recoveries in Figure 3.6 with those in Figure 3.5, we can observe that the sorbents with a hydrophilic monomer are generally better at extracting polar compounds than the hydrophobic sorbents chemically modified with a polar moiety. The chemically modified sorbents usually have a low modification degree as a result of the restricted accessibility of the functional group to the polymer surface. This low modification means that there are fewer polar interactions between the analytes and the sorbent, and, consequently, that the recovery values are worse.

The sorbents evaluated so far show that an increase in the specific surface area of the sorbent has a positive effect on the retention of polar compounds. Bearing this in mind, our next aim was to synthesize polymers with a higher specific surface area and a certain degree of polarity. To do so, we used the procedure developed by Davankov, which consists of the post-crosslinking reaction of a slightly crosslinked resin. This synthesis provided two highly crosslinked resins which, because of their degree of crosslinking, their considerable surface areas and the type of synthesis, are

also known as hypercrosslinked resins. Table 3.2 summarizes the main characteristics of these hypercrosslinked resins and their synthesis procedure.

Table 3.2. Polymerization conditions and characterization of the hypercrosslinked resins synthesized.

Hypercrosslinked resin	Precursor resin	Post-crosslinking				wt. % OH	Area (m ² g ⁻¹)
		solvent	catal.	T °C	time		
HXLGp	98%pVBC ^a - 2%DVB	1,2- dichloroethane	FeCl ₃	80	18 h	3.96	908
HXLGmix	98%mixVBC ^b - 2%DVB					2.50	1889

^apVBC: para isomer of vinylbenzylchloride (VBC)

^bmixVBC: mixture of isomers (30%para- + 70%meta-) VBC

As Table 3.2 shows, the resins were synthesized from two precursor resins, which differ in the isomer of the vinylbenzylchloride (VBC) monomer. These two precursors generated two hypercrosslinked resins with different specific surface areas and content of hydroxyl groups. Actually, these two properties are inversely related, as the presence of hydroxyl groups is attributed to a hydrolysis process undergone by the chloromethyl groups during the synthesis in the aqueous medium of the precursor resin (98%VBC-2%DVB). Thus, the chlorine groups are substituted for hydroxyl groups. The absence of chlorine groups limited the post-crosslinking because the process takes place through the chlorine groups.

When the two new hypercrosslinked sorbents were evaluated by SPE for a group of polar compounds, their retention properties were shown to depend on their morphological properties and their polarity. Figure 3.7 shows some of the recovery values obtained with the new hypercrosslinked sorbents after the on-line extraction of different volumes of standard solution spiked

with phenol. Of the sorbents, the HXLGp, which combines the highest number of hydroxyl groups and the lowest specific surface area, has the highest recoveries. Once again, the retention of polar analytes in SPE is enhanced when the sorbent has a suitable combination of polar and π - π interactions.

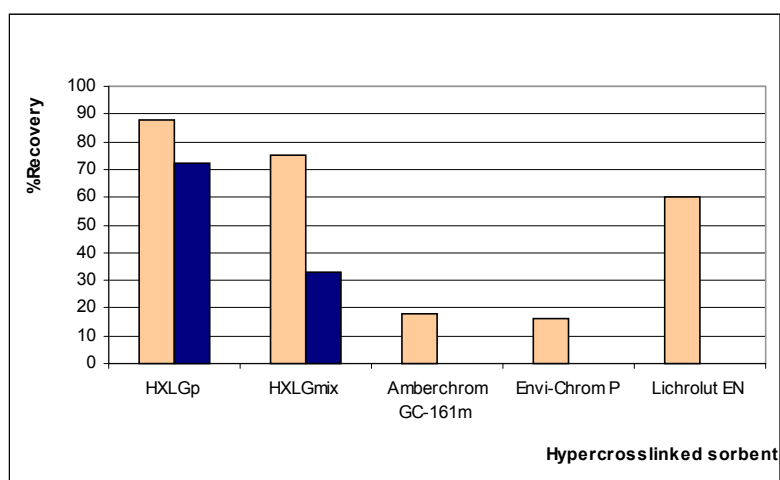


Figure 3.7. Recovery values obtained after the percolation of 100 ml (orange), and also 300 ml (blue) with HXLGp and HXLGmix (data not available for the rest of sorbents), of standard solution spiked with phenol through a precolumn packed with several hypercrosslinked sorbents.

Figure 3.7 also shows the results obtained with three commercial hydrophobic hypercrosslinked sorbents: Amberchrom™ GC-161m ($900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), Envi-Chrom P ($800\text{-}950 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and Lichrolut® EN ($1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). As in previous examples, and especially when sorbents are hydrophobic, the higher the specific surface area was, the greater the π - π interactions with the analytes and, therefore, the better the recoveries. Despite this, the best recoveries of all the hypercrosslinked resins in Figure 3.7 are for the resin with the highest hydrophilic character, HXLGp. This is due to the simultaneous contribution of the polar groups (polar interaction) and the specific surface area (π - π interactions).

Another important feature of the new synthesized hypercrosslinked sorbents is that they enable on-line SPE-HPLC to preconcentrate sample volumes as high as 300 ml without causing a significant decrease in recovery values, at least for the case of HXLGp. For other sorbents, the normal sample volume preconcentrated is not higher than 100 ml. It should be mentioned that when the on-line SPE-HPLC approach is used with these new hydrophilic hypercrosslinked sorbents and because of their high retention, there is a slight peak broadening, even though the analytes are eluted using only the organic solvent of the mobile phase and in the backflush mode.

When the recovery values of all the synthesized and commercial resins tested in the present Thesis are compared (see Figure 3.5, 3.6 and 3.7, and the experimental part for greater detail), we can conclude that the HXLGp sorbent, which is hypercrosslinked and hydrophilic, and has a high specific surface area, gives the best results in SPE for extracting polar compounds. The high retention of the HXLGp sorbent is due to the considerable number of π - π (high specific surface area) and polar interactions (polar groups in the polymer) and, also, to its hypercrosslinked nature, which generate a microporous structure that not only increases the specific surface area but also favors the interaction with the analytes, because its surface is much more accessible to them. Therefore, in the study of the interaction of the analytes must take into account not only the contribution of the hydrophilicity and the specific surface area but also the porous morphology of the sorbent.

Another aspect that we studied was the application of these new synthesized resins as sorbents in on-line SPE-HPLC to determine polar analytes in water samples, such as tap, river or waste treatment plant water. An optimum volume of sulphite solution had to be added to these samples to decrease the initial band that appears in the chromatograms as a result of the presence of humic interferences. The results obtained are

similar to those obtained with standard solutions. Moreover, the analytical parameters (linearity, detection limits and reproducibility, etc.) are suitable.

These satisfactory results encourage further research in the synthesis and evaluation of new polymeric sorbents with hydrophilic character. To this end, and considering what has been discussed in this section, the future of sorbents in SPE for improving the retention of polar compounds lies in the synthesis of resins with polar characters, high specific surface areas and microporous structures. One way of obtaining resins with these characteristics may be the synthesis of hypercrosslinked resins with a polar part. This polar part might be the monomer itself. However, this option involves modifying the post-crosslinking procedure, which, in the present conditions, can only be applied to hydrophobic polymers. Another interesting research field in the future would be to develop sorbents that combine the high retention of polar compounds with selective extraction, which would mainly be useful for analyzing complex samples.

Another growing research area in the future, which is linked to the development of new preconcentration techniques or the implementation of the more recent techniques such as solid-phase microextraction or stir bar sorptive extraction, would be the development of new sorbents designed for these new formats, because the classical coatings used in these techniques are somewhat limited in the extraction of polar compounds.

4. CONCLUSIONS

CONCLUSIONS

Les conclusions derivades dels treballs realitzats en la Tesi Doctoral són les següents:

1. Ha estat possible sintetitzar reïnes macroporoses de 4VP-DVB, NVIm-DVB i 4VIm-DVB de caràcter hidrofílic i elevada àrea superficial.
2. En la síntesi de reïnes macroporoses mitjançant polimerització en suspensió s'ha vist que la modificació de variables de síntesi com tipus de porogen, iniciador, temperatura, etc., influeix en les propietats químiques i morfològiques de la reïna resultant, i que les condicions òptimes de polimerització estan relacionades amb els monòmers per als quals es vol obtenir el polímer resultant.
3. S'ha demostrat que la polaritat de la reïna és funció de la proporció inicial de monòmer hidrofílic en la mescla de reacció, de les propietats químiques del monòmer i de les condicions de polimerització.
4. Ha estat possible sintetitzar mitjançant un procés de post-entrecreuament dos sorbents de naturalesa *hypercrosslinked*, que difereixen en l'àrea superficial i el caràcter hidrofílic en funció de l'isòmer de clorometilèstirè emprat en la seva síntesi.
5. En sorbents hidrofòbics, com els basats en St-DVB, s'ha confirmat que l'àrea superficial i d'aquesta manera, les interaccions π - π entre analits i sorbent, és una de les propietats que més influeix sobre les recuperacions en el procés d'extracció en fase sòlida.
6. Les tres reïnes sintetitzades amb un monòmer hidrofílic basades en 4VP-DVB, NVIm-DVB i 4VIm-DVB presenten recuperacions més elevades que la reïna hidrofòbica basada en St-DVB degut a que en el procés d'extracció en fase sòlida emprant sorbents hidrofílics s'han de considerar dues contribucions, el caràcter polar de la reïna i l'àrea

superficial, la presència de les quals en la reïna està inversament relacionada.

7. Entre els tres sorbents hidrofílics macroporosos avaluats en la present Tesi Doctoral, s'ha vist que s'obtenen els millors resultats de recuperació per als analits polars amb el sorbent de NVIm-DVB, que és el que combina adientment un contingut de monòmer polar i elevada àrea superficial, i per tant, les interaccions hidrofíliques i hidrofòbiques.
8. S'ha comprovat que els sorbents que contenen un monòmer polar en general mostren millors resultats en l'extracció d'analits polars que els sorbents hidrofòbics químicament modificats amb un grup polar.
9. Quan s'ha avaluat la retenció dels sorbents hidrofílics de caràcter *hypercrosslinked* s'ha demostrat que, a part de la relació adequada de polaritat i àrea superficial elevada, l'estructura microporosa del polímer també contribueix positivament a la retenció dels analits polars.
10. La utilització del sorbent hidrofílic de naturalesa *hypercrosslinked* HXLGp ha permès extraure mitjançant SPE acoblat en línia a HPLC fins a 300 ml de mostra amb valors de recuperació elevats per a tot el conjunt d'analits polars seleccionat, i aquests elevats volums concentrats han permès assolir límits de detecció més baixos. L'elevada retenció d'aquest sorbent ha produït un lleuger eixamplament dels pics cromatogràfics, tot i dur a terme l'elució dels analits únicament amb el solvent orgànic de la fase mòbil i en contracorrent.
11. Totes aquestes noves reïnes sintetitzades s'han aplicat satisfactòriament com a sorbents en SPE acoblat en línia per a la determinació de compostos polars en mostres d'aigua reals, en les quals ha estat necessària l'addició d'un volum òptim de sulfit sòdic

amb la finalitat de disminuir la presència d'interferències i, d'aquesta manera, poder determinar els analits més polars.

The conclusions drawn from the various studies of the present Thesis can be summarized as follows:

1. The synthesis of macroporous resins of 4VP-DVB, NVIm-DVB and 4VIm-DVB that are hydrophilic and have a high specific surface area has been achieved.
2. When synthesizing macroporous resins using a suspension polymerization, such parameters as the porogen mixture, temperature, reaction time and initiator affect the chemical and morphological properties of the polymer. And the optimum polymerization conditions are related to the monomers.
3. It has been shown that the polarity of the resin depends on the initial hydrophilic monomer ratio, the chemical properties of the monomer and the polymerization conditions.
4. Two hypercrosslinked resins were synthesized using the post-crosslinking procedure. The differences in the specific surface area and hydrophilic character of the two resins are attributed to the different vinylbenzylchloride isomer used in each synthesis.
5. It has been confirmed that with hydrophobic sorbents, such as the St-DVB ones, an increase in the specific surface area and, hence, in the π - π interactions between the analytes and the sorbent, favors the retention in SPE.
6. When the three sorbents synthesized with a polar monomer based on 4VP-DVB, NVIm-DVB and 4VIm-DVB were used to extract polar compounds, the recoveries were higher than when the hydrophobic St-DVB sorbent was used. This is because two contributions must be considered: the polar character of the resin and the specific surface area, which have an inverse relationship in the resin.

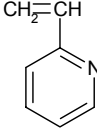
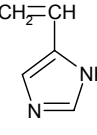
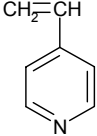
7. Of the three newly synthesized macroporous sorbents used to extract polar compounds, the NVIm-DVB sorbent gives the best recoveries, because it has the most appropriate combination of hydrophilic monomer and specific surface area and, therefore, polar and π - π interactions, respectively.
8. It has been demonstrated that the sorbents with a polar monomer are more efficient at extracting polar compounds than the hydrophobic sorbents that are chemically modified with a polar moiety.
9. It has been shown that, as well as a suitable combination of polarity and specific surface area, the microporous structure of the resin also has a positive effect on the retention of polar analytes.
10. The new hydrophilic hypercrosslinked sorbent, HXLGp, made it possible to extract 300 ml of sample by on-line SPE-HPLC without losses in the recovery values of any of the polar compounds studied, and this high sample volume extracted allows to reach to lower detection limits for the studied analytes. In these analyses, the high retention of the sorbent produced a slight peak broadening, even though the analytes were eluted only with the organic solvent of the mobile phase and in backflush mode.
11. All these newly synthesized resins were applied in on-line SPE-HPLC for analyzing polar compounds from water samples, in which an optimum solution of sulphite must be added to decrease the presence of interferences if the most polar analytes are to be properly determined.

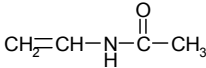
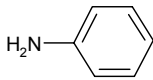
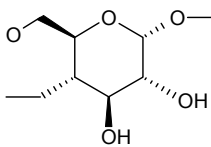
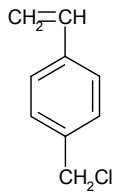
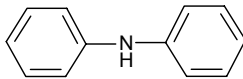
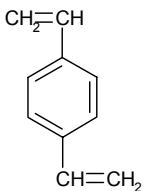
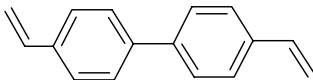
ANNEXOS

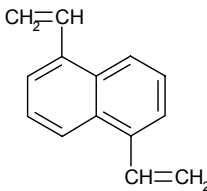
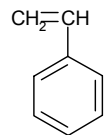
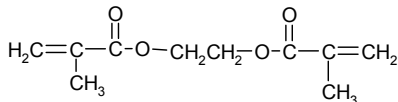
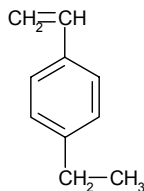
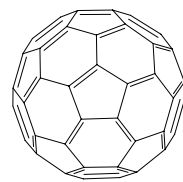
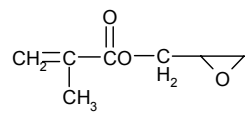
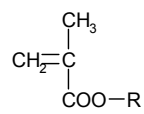


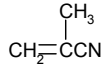
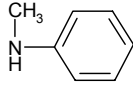
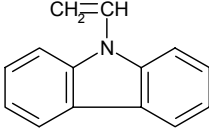
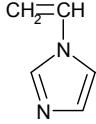
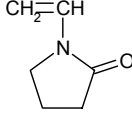
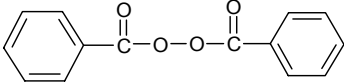
ANNEX I


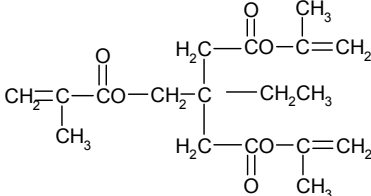

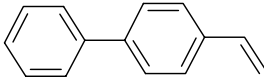
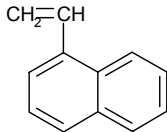
Estructura química de compostos orgànics emprats en la síntesi i aplicació de polímers:

Nom	Acrònim	Estructura
2,2'-azobisisobutironitril	AIBN	$\begin{array}{c} \text{CN} \qquad \text{CN} \\ \qquad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{N} = \text{N} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \end{array}$
2,2-dimetilaminoetil metacrilat	DMAEMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$
2-hidroxietil metacrilat	HEMA	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CO} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2-vinilpiridina	2VP	
4-vinylimidazole	4VIm	
4-vinilpiridina	4VP	
acrilonitril	AN	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 \text{CN}$

Nom	Acrònim	Estructura
amida	AM	
anilina	ANI	
β-ciclodextrina	β-CD	
clorometilestirè	VBC	
difenilamina	DPA	
divinilbenzè	DVB	
divinilbifenil	DVBPh	

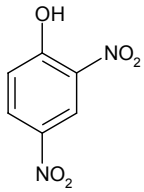
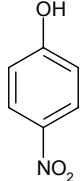
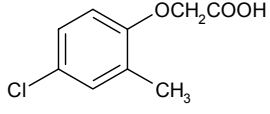
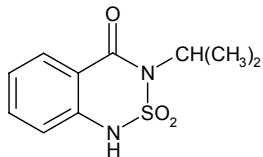
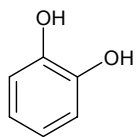
Nom	Acrònim	Estructura
divinilnaftalè	DVN	
estirè	St	
etilendimetacrilat	EDMA	
etilestirè	ESt	
ful·lerè		
glicidimetacrilat	GMA	
metacrilat	MA	

Nom	Acrònim	Estructura
metacrilonitril	MAN	
N-metilaniolina	NMA	
N,N'-metilbisacrilamida	MBA	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NHCH}_2\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
N-vinilcarbazole	NVC	
N-vinilimidazole	NVIm	
N-vinilpirrolidona	NVP	
peròxid de benzoil	BPO	

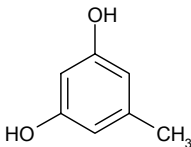
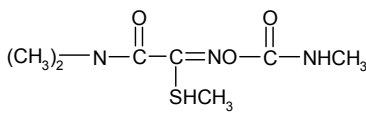
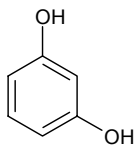
Nom	Acrònim	Estructura
pirrole	Py	
trimetilpropantrimetilacrilat	TRIM	
vinilalcohol	(P)VA	
vinilbifenil	VBPh	
vinilnaftalè	VN	

ANNEX II

Estructura química de compostos determinats:

Nom	Família	Estructura
2,4-dinitrofenol	compost fenòlic	
4-nitrofenol	compost fenòlic	
àcid (4-cloro-2-metilfenoxi) acètic (MCPA)	plaguicida	
bentazona	plaguicida	
catecol	hidroxifenol	

Nom	Família	Estructura
desetilatrazina (DEA)	metàbolit de plaguicida	 <chem>CN(C)C1=NC(Cl)=NC(=N1)N</chem>
desisopropilatrazina (DIA)	metàbolit de plaguicida	 <chem>CCN1=NC(Cl)=NC(=N1)N</chem>
fenol	compost fenòlic	 <chem>Oc1ccccc1</chem>
guaiacol	compost fenòlic	 <chem>COc1cccc(O)c1</chem>
hidroquinona	hidroxifenol	 <chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>
metomil	insecticida/ acaricida	 <chem>CN(C)C(=O)N(C)C=C(S)C</chem>

Nom	Família	Estructura
orcinol	hidroxifenol	 <chem>Oc1cc(O)cc(C)c1</chem>
oxamil	insecticida/ acaricida/ nematicida	 <chem>CN(C)C(=O)C(S)C(=O)NC</chem>
resorcinol	hidroxifenol	 <chem>Oc1cccc(O)c1</chem>

ANNEX III

Abreviatures utilitzades en la present tesi:

2,4-DNP:	2,4-dinitrofenol
2VP:	2-vinilpiridina
4VIm:	4-vinilimidazole
4VP:	4-vinilpiridina
4-NP:	4-nitrofenol
AIBN:	2,2'-azobisisobutironitril
AN:	acrilonitril
ANI:	anilina
BPO:	peròxid de benzoil
β -CD:	β -ciclodextrina
CE:	electroforesi capil.lar
CEC:	electrocromatografia
CLSA:	retroextracció en sistema tancat (<i>closed-loop stripping</i>)
CME:	èter clorometílic
DAD:	detector de diodes en fila
DCE:	1,2-dicloretà
DCMDMB:	1,4-diclorometil-2,5-dimetilbenzè
DEA:	desetilatrazina
d. i.	diàmetre intern
DIA:	desisopropilatrazina
DMAEMA:	2,2-dimetilaminoetil metacrilat
DPA:	difenilamina
DVB:	divinilbenzè
DVN:	divinilnaftalè
DVPh:	divinilbifenil
ED:	detector electroquímic
EDC:	detector de captura electrònica
EDCs:	disruptors endocrins
EDMA:	etilendimetacrilat

ESt:	etilestirè
FC:	fase contínua
FID:	detector de ionització en flama
FIT-SMPE:	fibra en el tub (<i>fiber-in-tube</i>)- SPME
FO:	fase orgànica
GBC:	carbó negre grafititzat
GC:	cromatografia de gasos
GMA:	glicidimetacrilat
HEMA:	2-hidroxietil metacrilat
HPLC:	cromatografia de líquids d'alta resolució
HS:	espai de cap (headspace)
HSSE:	extracció per sorció en espai de cap (<i>headspace sorptive extraction</i>)
ISs:	immunosorbents
LLE:	extracció líquid-líquid
MA:	metacrilat
MAN:	metacrilonitril
MBA:	N,N'-metilenbisacrilamida
MCPA:	àcid (4-cloro-2-metilfenoxi) acètic
MIPs:	polímers d'empremta molecular (<i>molecularly imprinted polymers</i>)
MISPE:	extracció en fase sòlida d'empremta molecular
MMLLE:	extracció líquid-líquid membranes microporoses
MS:	espectrometria de masses
M-SPE:	miniaturització d'SPE
MWNTs:	nanotubs de carboni de múltiples capes (<i>multi-walled carbon nanotubes</i>)
NC-SPE:	SPE sense condicionament
NMA:	N-metilanilina
NVC:	N-vinilcarbazole
NVIm:	N-vinilimidazole
NVP:	N-vinilpirrolidona
ODS:	octadecilsilà
OTT:	trampa amb tub obert (<i>open tubular trapping</i>)

p(HEMA):	poli(2-hidroxietil metacrilat)
PAHs:	hidrocarburs aromàtics policíclics
PANI:	polianilina
PDMS:	polidimetisiloxà
PDPA:	polidifenilamina
PGC:	carbó porós grafititzat
Ph:	fenol
PNMA:	poli-N-metilanilina
Py:	pirrole
PPy:	polipirrole
pSt:	poliestirè
PT:	purga i trampa (<i>purge and trap</i>)
PTFE:	politetrafluoroetilè
PTV:	vaporitzador amb temperatura programada
PVA:	polivinilalcohol
RAM:	material d'accés restringit
Re:	resorcinol
RMN:	ressonància magnètica nuclear
SBSE:	extracció per sorció amb barres magnètiques agitadores (<i>stir bar sorptive extraction</i>)
SFC:	detector de fluids supercrítics
SLM:	membranes de líquid suportat
SPE:	extracció en fase sòlida
SPME:	microextracció en fase sòlida
St:	estirè
TFC:	columna de flux turbulent
TRIM:	trimetilopropantrimetacrilat
VBC:	clorometilestirè
VN:	vinilnaftalè
VPh:	vinilbifenil
Vr:	volum ruptura
XDC:	p-dicloroxilè

ANNEX IV

Els treballs que han sorgit de la present Tesi Doctoral, inclosos als capítols 2 i 3, que s'han publicat o estan pendents de publicació en revistes científiques, són els següents:

- N. Fontanals, R.M. Marcé, F. Borrull, *New materials with hydrophilic character for solid-phase extraction*, Trends Anal. Chem., (pendent de publicació) (apartat 2.7).
- N. Fontanals, R.M. Marcé, M. Galià, F. Borrull, *Preparation and characterization of highly polar polymeric sorbents from styrene-divinylbenzene and vinylpyridine-divinylbenzene for the solid-phase extraction of polar organic compounds*, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 41 (2003) 1927- 1933 (apartat 3.1.1).
- N. Fontanals, P. Puig, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *New hydrophilic polymeric resin based on 4-vinylpyridine-divinylbenzene for solid phase extraction of polar compounds from water*, J. Chromatogr. A 1035 (2004) 281-284 (apartat 3.1.2).
- N. Fontanals, R.M. Marcé, M. Galià, F. Borrull, *Synthesis of hydrophilic sorbents from N-vinylimidazole-divinylbenzene and the evaluation of their sorption properties in the solid-phase extraction*, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 42 (2004) 2019-2025 (apartat 3.2.1).
- N. Fontanals, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *Solid-phase extraction of polar compounds with a hydrophilic copolymeric sorbent*, J. Chromatogr. A 1030 (2004) 63-68 (apartat 3.2.2).
- N. Fontanals, M. Galià, R.M. Marcé, F. Borrull, *Comparison of hydrophilic polymeric sorbents for on-line solid phase extraction of polar*

compounds from aqueous samples, Chromatographia 60 (2004) 511-515 (apartat 3.3.1).

- N. Fontanals, J. Cortés, M. Galià, R.M. Marcé, P.A.G. Cormack, F. Borrull, D.C. Sherrington, *Synthesis of Davankov-type hypercrosslinked resins using different isomer compositions of vinylbenzylchloride monomer and its application in the solid-phase extraction of polar compounds* J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. (en premsa) (apartat 3.4.1).
- N. Fontanals, M. Galià, P.A.G. Cormack, R.M. Marcé, D.C. Sherrington, F. Borrull, *Evaluation of a new hypercrosslinked polymer as a sorbent for solid-phase extraction of polar compounds* J. Chromatogr. A (pendent de publicació) (apartat 3.4.2).

De la present Tesi Doctoral també ha sorgit una patent:

- Patent nº 2004401264 amb el títol "Nuevos sorbentes para extracción en fase sólida" que ha estat presentada a l'Oficina Espanyola de Patentes y Marcas (apartat 3.2.2).

