Desarrollo y aplicación de polímeros orgánicos porosos en técnicas de separación miniaturizadas y preparación de muestra

José Manuel Herrero Martínez

Departamento de Química Analítica, Universidad de Valencia

Grupo de investigación de Cromatografía Líquida, Electroforesis Capilar y Espectrometría de Masas (CLECEM)

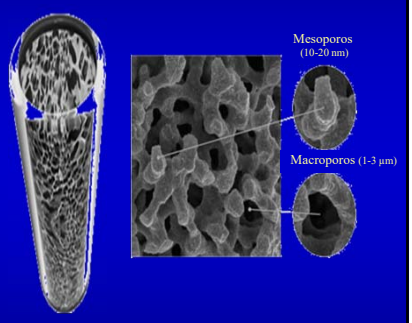
RED NACIONAL PARA LA INNOVACIÓN EN LAS TÉCNICAS DE TRATAMIENTO DE MUESTRAS MINIATURIZADAS

GOBIERNO DE ESPAÑA · MINISTERIO DE CIENCIA, INNOVACIÓN Y UNIVERSIDADES

(Ref. RED-2018-102522-T)

Monolitos en *Separation Science*?

- Los monolitos son "*soportes o lechos continuos porosos*", caracterizados por macroporos y mesoporos con propiedades mecánicas y físico-químicas características.
- Los poros proporcionan una alta permeabilidad y ofrecen la posibilidad de reactividad.
- Los lechos porosos pueden estar constituidos de sílice o de polímero orgánico.



Monolitos poliméricos

- Polimerización *in situ* en el interior de un capilar, tubo, microchip
- Composición de la mezcla de polimerización:
  - Combinación de monómeros
  (incluyendo un agente entrelazante o cross-linker)
  - Mezcla porogénica de disolventes
  - Iniciador radicalario

- Inicio de la polimerización por T, reacción química o radiación
- Control sencillo del proceso ⇒ Optimización de las propiedades de los monolitos

3

3

Fases monolíticas poliméricas

- **Poliacrilamida**
  - Sintetizadas por polimerización en cadena de monómeros de acrilamida
  - Monolitos con base altamente hidrofílica
  - Adición de ligandos hidrofóbicos para asegurar las interacciones cromatográficas
- **Poliestireno**
  - Copolimerización iniciada por radicales de estireno y divinilbenceno
  - Carácter altamente hidrofóbico ⇒ Pueden utilizarse directamente como fases reversas
  - Superficie fácilmente derivatizable
- **Ésteres de metacrilato y acrilato**
  - Buenas propiedades mecánicas y químicas como fases estacionarias
  - Estables en un amplio rango de pH (2 – 12)
  - Síntesis rápida y sencilla

4

4

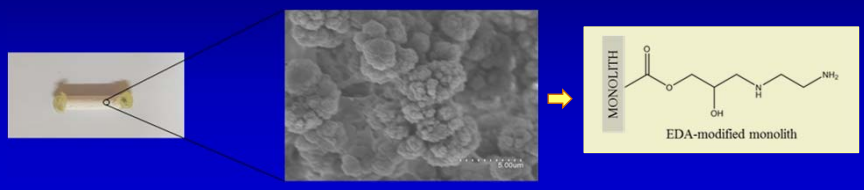
Aplicación de monolitos híbridos con NPs a la separación de moléculas pequeñas

5

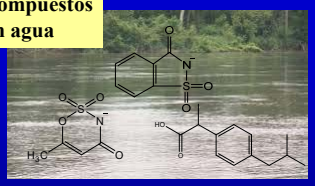
5

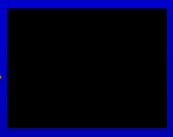
Aplicaciones de monolitos en tratamiento de muestra

- Unidades agitadoras (*Stir-bar sorptive extraction, SBSE*)



Análisis de compuestos ácidos en agua





SBSE

LC-MS/MS

- ✓ Recuperaciones aceptables y bajos LODs (5 and 25 ng L^{-1}).
- ✓ Reutilización del sorbente: 25 usos (sin pérdida significativa en recuperación)
- ✓ Fabricación simultánea de varias unidades (aprox.. 42 in 36 h) a coste bajo (0.6 €/unidad)

📖 Nadal *et al.*, J. Chromatogr. A 1663 (2022) 462748.

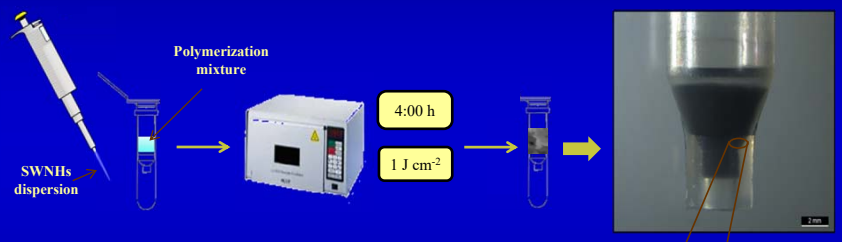
6

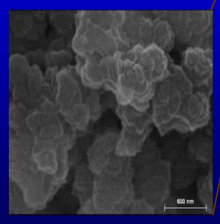
6

Aplicación de monolitos híbridos en tratamiento de muestra

Extracción de antiinflamatorios en orina usando *spin columns* con monolitos modificados con nanocuernos de C oxidados (o-SWNHs)

Incorporación de o-SWNHs a monolitos poliméricos





- Adición de o-SWNHs en la matriz polimérica conduce a glóbulos con alta rugosidad (área superficial 696.4 m^2 g^{-1} vs pocos m^2 g^{-1} del monolito "padre")

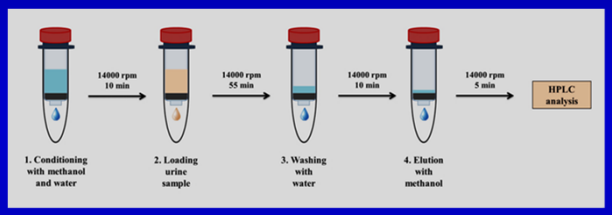
Fresco-Cala *et al.*, Microchim. Acta 184 (2017) 1863-1871.

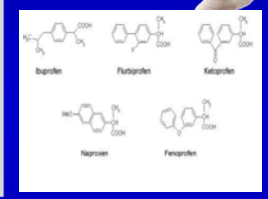
7

7

Aplicación de monolitos híbridos en tratamiento de muestra

Extracción de antiinflamatorios en orina usando spin columns con monolitos modificados con nanocuernos de C oxidados (o-SWNHs)





- Buenas recuperaciones (81-106%) y factores de preconcentración (10-13)
- LODs (0,1-0,5 µg L^{-1}) similares o mejores que SPE magnética
- Alto procesamiento de muestras
- Protocolo "*green*"
- Fácil y económica preparación del sorbente

8

8