

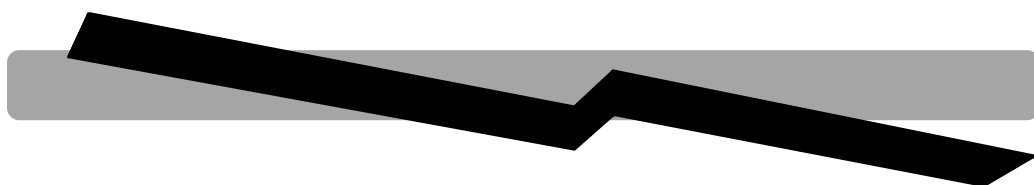


Universidad de Córdoba



Departamento de  
Química Analítica

**AVANCES EN SISTEMAS ANALÍTICOS DE  
VANGUARDIA-RETAGUARDIA BASADOS EN EL  
EMPLEO DE NUEVOS MATERIALES OBTENIDOS DE  
LA COMBINACIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS CON  
NANOTUBO DE CARBONO**



**Tesis Doctoral**

Mari Lola Polo Luque

Córdoba, 2013

TITULO: *AVANCES EN SISTEMAS ANALITICOS DE  
VANGUARDIA-RETAGUARDIA BASADOS EN EL EMPLEO DE  
NUEVOS MATERIALES OBTENIDOS DE LA COMBINACION DE  
LIQUIDOS IONICOS CON NAOTUBOS DE CARBONO.*

AUTOR: *MARIA DOLORES POLO LUQUE*

---

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba.  
Campus de Rabanales  
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A  
14071 Córdoba

[www.uco.es/publicaciones](http://www.uco.es/publicaciones)  
[publicaciones@uco.es](mailto:publicaciones@uco.es)

---



**Avances en sistemas analíticos de vanguardia-retaguardia  
basados en el empleo de nuevos materiales obtenidos de la  
combinación de líquidos iónicos con nanotubo de carbono**

EL DIRECTOR,

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'M. Valcárcel Cases', written over a diagonal line.

Fdo. **Miguel Valcárcel Cases**  
Catedrático del Departamento  
de Química Analítica de la  
Universidad de Córdoba

*Trabajo presentado para aspirar al  
Grado de Doctor en Ciencias*

LA DOCTORANDA,

A handwritten signature in purple ink, appearing to be 'M. Dolores Polo Luque', written over a diagonal line.


Fdo. **María Dolores Polo Luque**  
Licenciada en Ciencias Ambientales



**Miguel Valcárcel Cases**, Catedrático del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Córdoba, en calidad de director de la Tesis Doctoral presentada por la Licenciada en Ciencias Ambientales, María Dolores Polo Luque,

**CERTIFICA:** Que la Tesis Doctoral “AVANCES EN SISTEMAS ANALÍTICOS DE VANGUARDIA-RETAGUARDIA BASADOS EN EL EMPLEO DE NUEVOS MATERIALES OBTENIDOS DE LA COMBINACIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS CON NANOTUBO DE CARBONO” ha sido desarrollada en el laboratorio del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Córdoba, y que, a su juicio, reúne todos los requisitos exigidos a este tipo de trabajo.

Y para que conste y surta los efectos pertinentes, expide el presente certificado en la ciudad de Córdoba, a 14 de Marzo de 2013.



**Miguel Valcárcel Cases**



*“El éxito consiste en obtener lo que se desea.  
La felicidad, en disfrutar lo que se obtiene”*

**Ralph Waldo Emerson**

*“Nuestra recompensa se encuentra en el  
esfuerzo y no en el resultado.  
Un esfuerzo total es una victoria completa”*

**Mahatma Gandhi**





**Agradezco al Ministerio de Ciencia e Innovación la concesión de una beca de Formación de Personal Investigados (FPI) que ha hecho posible mi dedicación a este trabajo y el desarrollo de la presente Tesis Doctoral.**





**TÍTULO DE LA TESIS:** AVANCES EN SISTEMAS ANALÍTICOS DE VANGUARDIA-RETAGUARDIA BASADOS EN EL EMPLEO DE NUEVOS MATERIALES OBTENIDOS DE LA COMBINACIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS CON NANOTUBO DE CARBONO.

**DOCTORANDO/A:** MARÍA DOLORES POLO LUQUE

**INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS**

(se hará mención a la evolución y desarrollo de la tesis, así como a trabajos y publicaciones derivados de la misma).

La doctoranda D<sup>a</sup> María Dolores Polo Luque cursó brillantemente los estudios del Máster de Química Fina Avanzada obteniendo unas excelentes calificaciones en las materias del mismo. El Trabajo Fin de Máster sobre “Geles de líquidos iónicos y nanotubos de carbono multicapa como nuevos materiales en química para realizar etapas de preconcentración de analitos” obteniendo la calificación de sobresaliente, ha sido publicado el artículo “Ionic liquid combined with carbon nanotubes. A soft material for the preconcentration of PAHs en la revista Talanta.

La temática de la tesis se enmarca en la línea genérica “Nanociencia y Nanotecnología Analíticas”, que es considerada como puntera en la actualidad. Específicamente se ha desarrollado la caracterización y empleo de geles formados por nanotubos de carbono y líquidos iónicos, que son dos materiales de gran potencial. Para demostrar su capacidad en la preparación de la muestra, se han preconcentrado una amplia variedad de analitos en diferentes matrices medioambientales. Todo ello ha dado lugar a la producción de 8 artículos científicos ya publicados o en vías de publicación en revistas del primer cuartil del área Chemistry, Analytical del JCR (ISI). También han sido fruto de esta tesis doctoral 16 comunicaciones a congresos nacionales e internacionales.

La doctoranda ha adquirido una sólida formación analítica adiestrándose en el manejo de la técnica de separación electroforeris capilar, y otra como fluorimetría y espectroscopía Raman, así como una amplia variedad de técnicas microscópicas (AFM, SEM, TEM, etc).

Por todo ello, considero que la investigación desarrollada y recogida en esta memoria reúne todos los requisitos necesarios en cuanto a originalidad, innovación y calidad que garantizan una adecuada formación de la doctoranda y, por tanto, autorizo la presentación de la tesis doctoral de D<sup>a</sup> María Dolores Polo Luque.

Córdoba, 14 de Marzo de 2013

Firma del/de los director/es

Fdo. Miguel Valcárcel Cases



# INDICE

---

<b>ACRÓNIMOS</b>	1
<b>OBJETO</b>	5
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b>	11
<b>1.1. Líquidos iónicos</b>	13
<b>1.2. Nanotubos de carbono</b>	21
<b>1.3. Materiales blandos o geles</b>	28
<b>1.4. Functionalization and dispersion of carbon nanotubes in ionic liquids. Fundamentals and analytical application of soft materials.</b>	33
<b>CAPÍTULO 2. HERRAMIENTAS ANALÍTICAS</b>	73
<b>CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN DE GELES</b>	89
Introducción	91
<b>3.1. Effect of carbon nanotubes on properties of soft materials based on carbon nanotubes-ionic liquid combinations.</b>	93

3.2. Simple and fast fluorimetric determination of the critical gel concentration of soft nanomaterials.	113
--	-----

---

<b>CAPÍTULO 4. EMPLEO DE GELES COMO SORBENTES</b>	<b>137</b>
---	------------

Introducción	139
--------------	-----

4.1. Ionic liquid combined with carbon nanotubes. A soft material for the preconcentration of PAHs.	141
---	-----

4.2. Coiled carbon nanotubes combined with ionic liquid: a new soft material for SPE.	157
---	-----

4.3. Solid-phase extraction of nitrophenols in water by using a combination of carbon nanotubes with an ionic liquid coupled in-line to CE.	173
---	-----

---

<b>CAPÍTULO 5. EMPLEO DE OTRAS COMBINACIONES LI-CNTs</b>	<b>187</b>
--	------------

Introducción	189
--------------	-----

5.1. Solid phase extraction-capillary electrophoresis determination of sulfonamide residues in milk samples by using C18-carbon nanotubes as a hybrid sorbent material.	191
---	-----

5.2. Combination of carbon nanotubes modified filters with microextraction by packed sorbent for the NACE analysis of trace levels of ionic liquids in river water samples.	213
---	-----

<b>CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	231
<b>CONCLUSIONES</b>	267
<b>ANEXO. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA</b>	275
<b>Anexo A.</b> Publicaciones científicas derivadas de la Tesis Doctoral	277
<b>Anexo B.</b> Presentación de comunicaciones a Congresos	287
<b>Anexo C.</b> Recopilación de Pósters	293





## **Acrónimos**





---

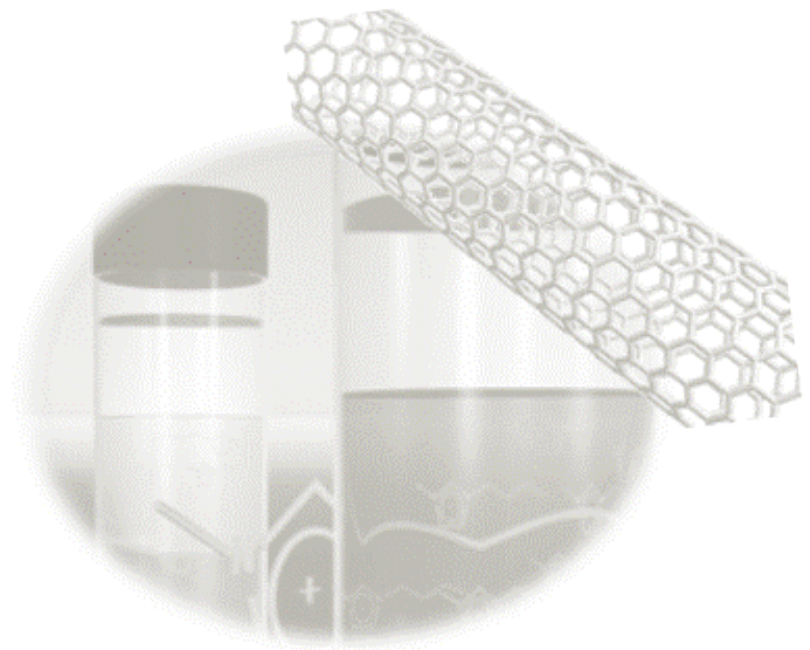
<b>ACNF</b>	Nanofibras de carbono acidificadas
<b>AFM</b>	Microscopio de fuerza atómica
<b>BGE</b>	Buffer electroforético
<b>CCNTS</b>	Nanotubos de carbono coil
<b>CE/EC</b>	Electroforesis capilar
<b>CGC /CCG</b>	Concentración crítica de gelificación
<b>CL</b>	Cromatografía líquida
<b>CNTs</b>	Nanotubos de carbono
<b>CPE</b>	Electrodos de pasta de carbono
<b>DWNTs</b>	Nanotubos de carbono de pared doble
<b>EPA</b>	Agencia de protección ambiental estadounidense
<b>CG</b>	Cromatografía de gases
<b>GCE</b>	Electrodos de vidrio de carbono
<b>HPLC</b>	Cromatografía líquida de alta resolución
<b>LI/IL</b>	Líquido iónico
<b>LOD</b>	Límite de detección
<b>LOQ</b>	Límite de cuantificación
<b>MEPS</b>	Microextracción por sorbentes empaquetados
<b>MIPs</b>	Polímeros de impresión molecular
<b>MWNTs</b>	Nanotubos de carbono de pared múltiple

---

<b>NACE</b>	Electroforesis capilar en medio no acuoso
<b>NPs</b>	Nitrofenoles
<b>PAHs</b>	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
<b>pH<sub>a</sub></b>	pH aparente (en medio no acuoso)
<b>RSD</b>	Desviación estándar relativa
<b>RTIL</b>	Líquidos iónicos a temperatura ambiente
<b>SAs</b>	Sulfonamidas
<b>SEM</b>	Microscopio electrónico de barrido
<b>SPE</b>	Extracción en fase solida
<b>SPME</b>	Microextracción en fase solida
<b>SWNTs</b>	Nanotubos de carbono de pared simple
<b>TEM</b>	Microscopio de transmisión electrónica
<b>TSILs</b>	Líquidos iónicos de tareas específicas
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta visible



# Objeto





En los últimos años, se ha desarrollado una marcada tendencia hacia la creación, optimización y mejora de nuevos materiales, que han sido incorporados y utilizados en una amplia variedad de procesos analíticos. En este sentido, la mayor atención se ha centrado en la creación de nuevos nanomateriales, que presentan unas propiedades únicas que hacen que su uso se haya visto incrementado en el campo de las ciencias analíticas, así como en otros campos. Los nanotubos de carbono (CNTs) junto con sus derivados híbridos son algunos de estos nuevos nanomateriales.

Los nanotubos de carbono poseen unas excelentes propiedades, deseables para multitud de aplicaciones. Sin embargo, los CNTs presentan una elevada tendencia a la agregación, lo cual limita en la mayoría de los casos su aplicación. Para solventar este inconveniente se han introducido los líquidos iónicos (LIs) como excelentes dispersantes de CNTs; especialmente los derivados del ión imidazolio. Además, los líquidos iónicos se consideran, gracias a sus propiedades, como una “alternativa verde” a los disolventes orgánicos convencionales, aunque existen controversias al respecto.

La combinación de nanotubos de carbono a elevadas concentraciones con líquido iónico, conduce a la formación de unos nuevos materiales que se han denominado “bucky gels” o “soft materials”; en esta Memoria se ha adoptado la terminología de geles para hacer referencia a los mismos. Estos materiales están diseñados con el fin de explotar las propiedades sinérgicas derivadas de dicha combinación. En otras aplicaciones, el objetivo es potenciar y explotar las propiedades individuales de alguno de los componentes de la mezcla (LI o CNTs).



Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, el objetivo genérico de la Tesis Doctoral presentada en esta Memoria será el desarrollo de nuevos sistemas analíticos de vanguardia-retaguardia basados en el empleo de nuevos materiales obtenidos de la combinación de líquidos iónicos con nanotubos de carbono, así como el estudio y caracterización de dichos materiales mediante el empleo de técnicas espectroscópicas. En este contexto, los objetivos específicos de esta Memoria son los siguientes:

- Obtener geles a partir de la combinación de nanotubos de carbono (de pared múltiple y de pared simple) y líquidos iónicos.
- Estudiar las propiedades físico-químicas de los geles y proponer un método rápido para determinar la concentración crítica de gelificación (CCG).
- Desarrollar nuevas técnicas de extracción en fase sólida (SPE) para llevar a cabo la preconcentración de diferentes analitos de interés tales como hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), sulfonamidas (SAs) y nitrofenoles (NPs), y su posterior separación y detección mediante fluorescencia y electroforesis capilar.
- Mejora de las propiedades intrínsecas de los nanotubos de carbono mediante el empleo de un líquido iónico como agente dispersante. Desarrollar un nuevo sorbente híbrido a partir de la modificación de un sorbente comercial de C<sub>18</sub> con nanotubos de carbono.

- Extraer y determinar líquidos iónicos de agua de río mediante el empleo combinado de microextracción por sorbentes empaquetados (MEPS) y filtros modificados con nanotubos de carbono.

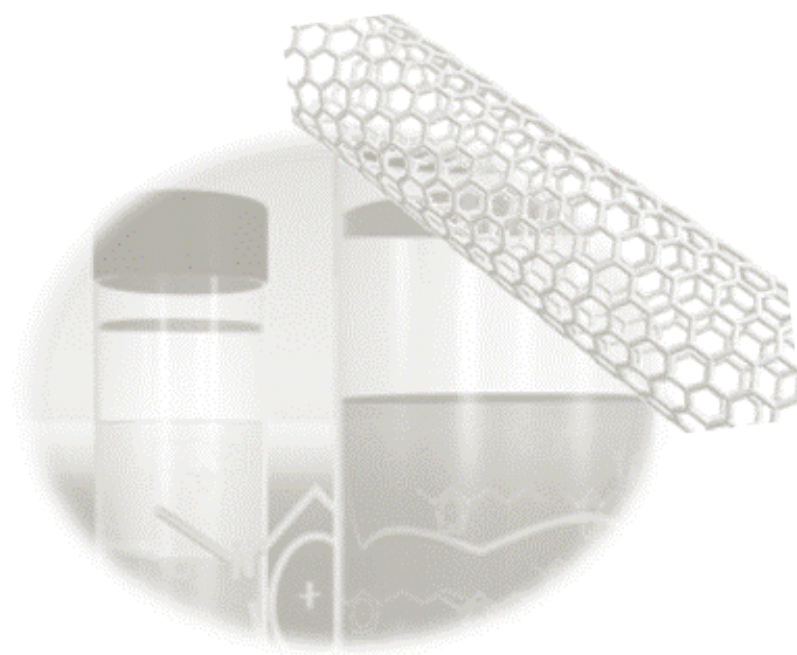
Dado que uno de los objetivos fundamentales de la Tesis Doctoral es la formación de la doctoranda, ésta se ha completado con la realización de actividades complementarias a la labor investigadora, tales como asistencia a cursos de carácter formativo y presentación de comunicaciones en congresos. La relación de artículos científicos y las aportaciones a los diferentes congresos se recogen en el anexo de esta Memoria.





## Capítulo 1

# Introducción





### 1.1. Líquidos iónicos

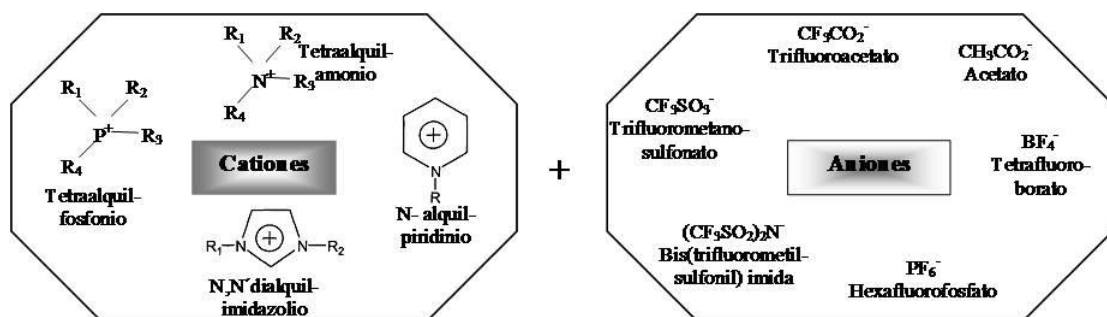
Un líquido iónico (LI) es aquella sustancia que, como su nombre indica, está constituida por iones. A diferencia de las sales fundidas convencionales, los líquidos iónicos permanecen en estado líquido a temperatura ambiente o a temperaturas próximas a ella. Por lo general, se admite la clasificación de líquido iónico cuando su temperatura de fusión es menor de 100 °C [1]. Los LIs cuyo punto de fusión está por debajo de la temperatura ambiente se conocen como líquidos iónicos a temperatura ambiente (room temperature ionic liquids, RTILs).

Los líquidos iónicos, al contrario de lo que pueda parecer, no son sustancias nuevas. En realidad, el nitrato de etilamonio, con un punto de fusión de 12 °C, fue descrito por primera vez por Walden y *col.* [2] en 1914 durante la Primera Guerra Mundial mientras buscaban el desarrollo de nuevos explosivos. Estos compuestos fueron olvidados o escasamente utilizados en química hasta 1951, cuando Hurley y Wier [3] sintetizaron nuevos líquidos iónicos basados en aniones cloroaluminatos. Durante los años setenta y ochenta, el empleo de los líquidos iónicos fue fundamentalmente en el campo de la electroquímica, mientras que en los noventa se amplió su uso en catálisis, síntesis orgánica y en el campo de la separación. A pesar de esto, no fue hasta el año 2000 cuando su desarrollo experimentó un marcado crecimiento exponencial.

Hoy en día, se considera a los LIs como una alternativa ecológica a los disolventes orgánicos ya que son fácilmente reciclables; aunque existen

algunas controversias. Presentan propiedades muy interesantes además de ser relativamente sencillos y baratos de sintetizar. Algunos autores los consideran como “disolventes de diseño” [4], ya que variando las características de los iones participantes se pueden fabricar billones de diversas combinaciones, cada una de ellas con propiedades diferentes. Se obtendrían de esta manera una gran cantidad de disolventes comparada con los menos de 300 disolventes orgánicos que actualmente se emplean en la industria química.

Como ya se ha mencionado anteriormente, los líquidos iónicos están compuestos exclusivamente por cationes (muy voluminosos y asimétricos) y aniones poliatómicos unidos entre sí por fuerzas coulombicas, siendo estas interacciones más débiles que las que presentan las sales iónicas convencionales. Las diferencias de simetría y tamaños entre el catión y el anión hace que presenten una baja energía de red de forma que a temperaturas moderadas permanecen en estado líquido. Los líquidos iónicos más comunes están compuestos por cationes orgánicos basados en anillos aromáticos heterocíclicos, amonios cuaternarios o fosfonios, mientras que los aniones suelen ser inorgánicos. Debe indicarse que en estos últimos años se ha producido un desarrollo importante en la síntesis de líquidos iónicos cuyo anión es de base orgánica. La figura 1 muestra la estructura de los iones (cationes y aniones) que componen los líquidos iónicos típicos donde  $R_i$  hace referencia a cadenas alquílicas de diferente longitud.



**Figura 1.** Estructura de los principales cationes y aniones constituyentes de líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos más empleados son aquellos cuyo catión es un derivado del imidazolio. Los aniones  $\text{PF}_6^-$  y  $\text{BF}_4^-$  son probablemente los más usados en investigación. Una clasificación ampliamente utilizada en la literatura para los líquidos iónicos basados en cationes imidazolio es la siguiente:

- De primera generación, basados en el anión cloroaluminato. Estos líquidos iónicos fueron muy útiles en la síntesis orgánica donde se requería el uso de tricloruro de aluminio [3,5]. Sin embargo, a pesar de ser excelentes disolventes y catalizadores en multitud de reacciones, estos LIs son inestables a la atmósfera.
- De segunda generación, en los que se sustituye el anión cloroaluminato por aniones como el tetrafluoroborato, hexafluoroborato o acetato, entre otros [6]. La principal ventaja de estos líquidos iónicos es la de presentar una alta



reciclabilidad y biodegradabilidad, por lo que su toxicidad e impacto ambiental son mínimos.

- De tercera generación, o también denominados LIs “de tareas específicas” (TSILs, task specific ionic liquids) en los cuales se incorpora un grupo funcional específico como parte del catión o del anión del líquido iónico. Visser y *col.* [7] fueron los primeros en sintetizar este tipo de líquidos iónicos con la intención de extraer mercurio y cadmio de muestras acuosas y desde entonces se han sintetizado con diferentes fines [8].

Gracias a la gran variedad de cationes y de aniones existentes es posible diseñar gran cantidad de líquidos iónicos [9] cuyas propiedades se modulan en función de la naturaleza del catión y del anión. Debe indicarse que los LIs no son buenos disolventes genéricamente hablando, pero considerando la amplia variedad existente de LIs y el amplio rango de posibilidades, es posible encontrar (en teoría) un líquido iónico cuyas propiedades se adapten a unas necesidades concretas.

Atendiendo a las características de los LIs, resulta muy difícil predecir las propiedades para un determinado líquido iónico, sin embargo, se ha observado que el anión es el principal responsable del comportamiento químico y la estabilidad del líquido iónico, mientras que el catión es el principal responsable de las propiedades físicas, tales como punto de fusión, viscosidad y densidad.

Principalmente los líquidos iónicos se caracterizan por no ser inflamables y ser estables al aire y al agua, es decir, no reaccionan con ellos ni se

degradan en su presencia [10]. Los LIs basados en cationes imidazolio y amonio son higroscópicos. Es importante conocer la hidrofobicidad/hidrofilia de los líquidos iónicos, ya que las propiedades de solvatación de los RTILs pueden verse muy afectadas por la presencia de agua. La solubilidad de los RTILs no solo con el agua, sino con otros disolventes comunes, es una propiedad que debe tenerse presente, ya que hará más fácil la recuperación de los líquidos iónicos tras su uso en ciertas aplicaciones [11,12].

La solubilidad de los RTILs (basados en el catión imidazolio) en agua es dependiente de diferentes factores, entre los que podemos destacar: la naturaleza del anión, la temperatura y la longitud de la cadena alquílica del catión. Por ejemplo, la combinación del catión 1-butil 3-metilimidazolio ( $\text{Bmim}^+$ ) con el anión  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$  o  $\text{NO}_3^-$  proporciona LIs totalmente solubles en agua, mientras que, la combinación con  $\text{PF}_6^-$  o  $\text{NTf}_2^-$  forma líquidos iónicos con una solubilidad muy pequeña o nula en agua. Plechkova y *col.* [13] han recopilado las características de los LIs más comunes, así como su solubilidad y miscibilidad.

La densidad de los RTILs es altamente dependiente de la composición de los mismos y la presencia de impurezas, siendo superior a la del agua (varía entre  $1.12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  -  $2.24 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). La cadena alquílica provoca una disminución en la densidad conforme aumenta su longitud. Además, la densidad se ve afectada por la variación de la temperatura. Esta variación fue estudiada por Dzyuba y *col.* [14] que observaron que al aumentar la temperatura hay un descenso casi lineal de la densidad.

Los RTILs son sustancias más viscosas que el agua y los disolventes moleculares, cuyos valores de viscosidad oscilan entre 10-500 cP. Gran parte de esta variabilidad se debe probablemente al contenido de impurezas, ya que se ha comprobado que la presencia de agua y disolventes orgánicos en los LIs disminuye la viscosidad, mientras que los cloruros la aumentan. La viscosidad aumenta con la hidrofobicidad, que se relaciona con el aumento en el número de carbonos de la cadena alquílica del catión imidazolio.

Por otro lado el valor de tensión superficial de los RTILs es mayor al de los disolventes orgánicos más comunes y menor que el agua. Se ha observado el hecho de que la tensión superficial aumenta con el volumen del anión que forma el líquido iónico, mientras que disminuye progresivamente al aumentar la longitud de la cadena alquílica [14].

En cuanto al punto de fusión, parece que no existe una correlación total, basada en cambios del tipo de catión y anión, entre la composición de un LI y su punto de fusión. Se han encontrado ciertas tendencias como la disminución del punto de fusión con la incorporación de cationes más voluminosos y asimétricos. Los líquidos iónicos con aniones grandes son generalmente líquidos a bajas temperaturas.

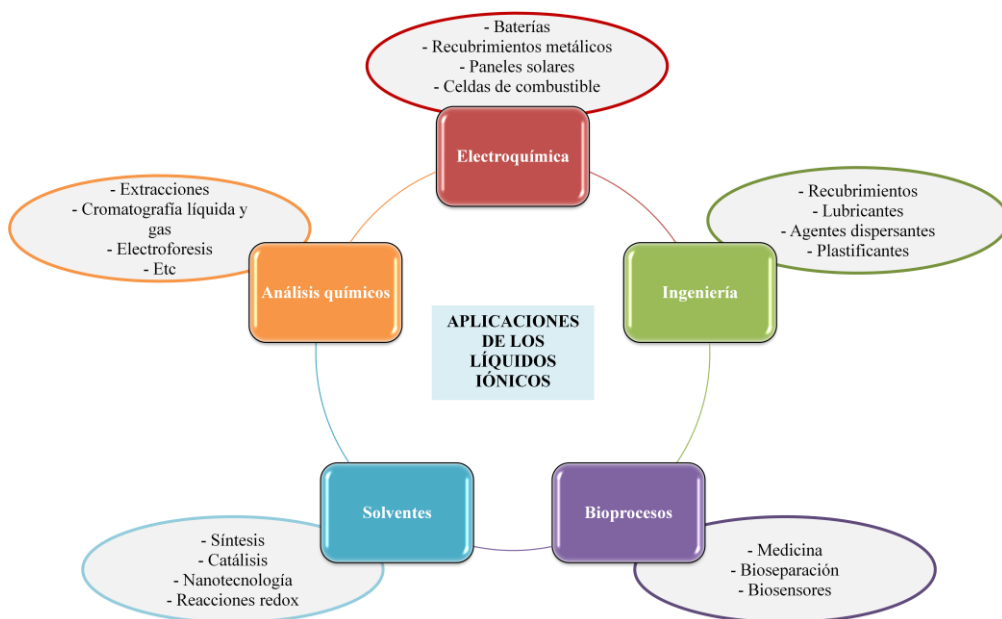
Por último los líquidos iónicos tienen una presión de vapor muy baja o prácticamente nula, lo que hace que sean fácilmente manejables al no evaporarse. Earle y *col.* [15] demostraron que es posible la destilación de los líquidos iónicos a baja presión sin que éstos se descompongan, de manera que pueden ser usados de nuevo (reciclados). La creencia de que los líquidos

iónicos no son volátiles procede, muy probablemente, de los líquidos iónicos de primera generación [16]. Así que con la aparición de los LIs de segunda y tercera generación, la falta de volatilidad se asumió pero no se comprobó. Los disolventes orgánicos convencionales más empleados son, en general, volátiles y perjudiciales para el medioambiente. Por tanto, se ha convertido en un objetivo prioritario para la denominada química verde el encontrar sustancias que los sustituyan. En este sentido, los LIs son buenos candidatos, ya que al no tener presión de vapor en condiciones normales, la contaminación atmosférica es nula [17]. No obstante, su relativa solubilidad en fase acuosa puede causar problemas de contaminación de aguas.

Teniendo en cuenta lo descrito anteriormente, las principales propiedades de los líquidos iónicos se resumen en las siguientes:

- Alta conductividad iónica ( $0.1 \text{ Sm}^{-1}$ )
- Amplia ventana electroquímica (hasta 3V)
- No volátiles
- No inflamables
- Alta estabilidad térmica ( $> 300 \text{ }^\circ\text{C}$ )
- Fase líquida en amplio rango de temperatura
- Buenos disolventes para muchos compuestos

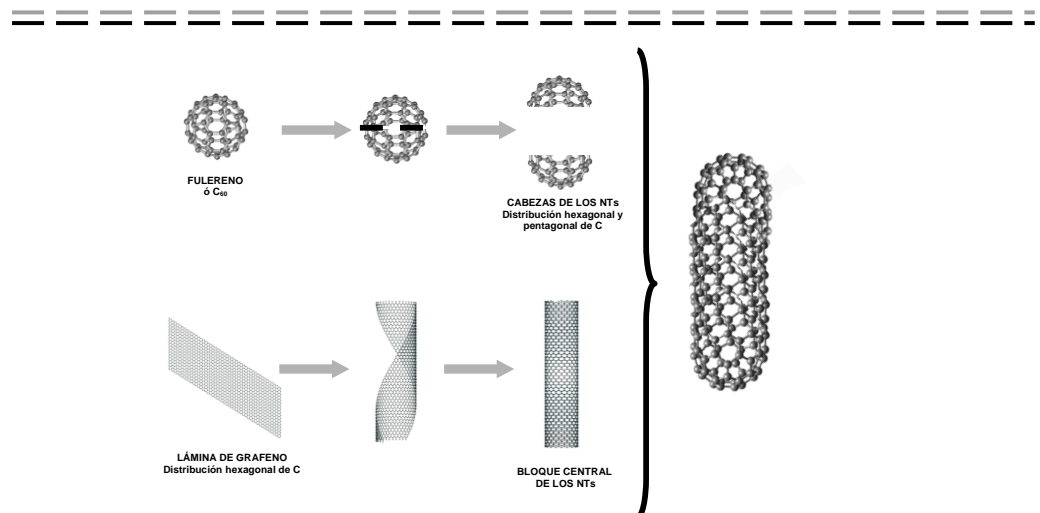
En conclusión, gracias a las excelentes propiedades que presentan los LIs, su uso se ha visto incrementado en los últimos años, utilizándose en multitud de aplicaciones, algunas de las cuales se resumen en la figura 2.



**Figura 2.** Principales aplicaciones de los líquidos iónicos en diferentes áreas de conocimiento.

## 1.2. Nanotubos de carbono

El físico japonés Sumio Iijima, observó durante el estudio de la formación del fullereno por microscopía electrónica, la existencia de moléculas tubulares en el hollín formado a partir de una descarga de arco usando grafito [18]. Inicialmente denominó a estas estructuras “helical microtubos”. Investigaciones posteriores determinaron que estos tubos eran macromoléculas formadas por átomos de carbono con una longitud del orden de micras y un diámetro de apenas unos nanómetros, denominándolos nanotubos de carbono (CNTs). Puede considerarse el nanotubo de carbono como una lámina de grafeno enrollada y dos mitades de fullerenos que cierran el cilindro, tal y como se muestra en la figura 3.



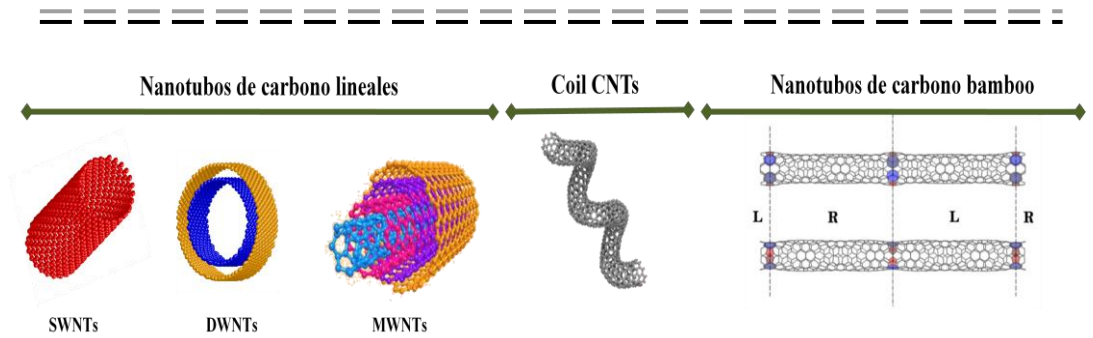
**Figura 3.** Estructura formal de un nanotubo de carbono de pared simple a partir de una lámina de grafeno y un fullereno.

Es muy importante tener presente que la estructura de los nanotubos de carbono va a determinar la mayoría de sus propiedades, tanto mecánicas como eléctricas. A continuación se clasificará a los nanotubos de carbono en base a diversos criterios.

- De acuerdo al número de capas: cabe diferenciar dos tipos principales de nanotubos de carbono. Los nanotubos de carbono de pared simple (SWNTs), formados por una capa bidimensional de grafeno enrollada y los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs), que presentan varias capas concéntricas separadas por una distancia similar a la distancia interplanar del grafito. Estos últimos años se han realizado grandes esfuerzos por sintetizar nanotubos de carbono con dos paredes (DWNTs), para estudiar los procesos de estabilidad e interacciones que se producen entre las láminas concéntricas.

- De acuerdo a su estructura: cabe diferenciar los nanotubos de carbono lineales (CNTs), nanotubos de carbono bamboo y nanotubos de carbono coil (CCNT) caracterizados por su estructura en espiral [19]. Los nanotubos de carbono coil fueron observados experimentalmente por primera vez por Zhang y *col.* en 1994 [20].

La figura 4 muestra los diferentes tipos de nanotubos de carbono existentes según la clasificación propuesta anteriormente.

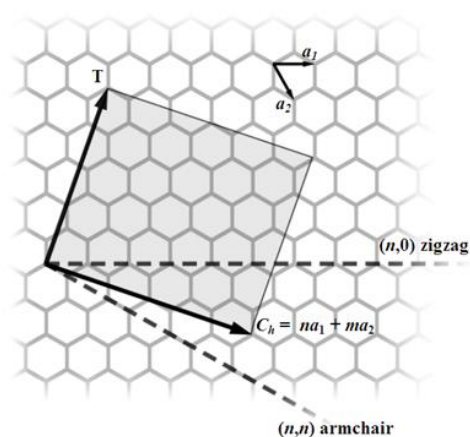


**Figura 4.** Estructura de los diferentes nanotubos de carbono.

Otra clasificación posible sería la que se propone a continuación:

- De acuerdo a su quiralidad: cabe diferenciar entre nanotubos de carbono quirales y no quirales. Los nanotubos de carbono no quirales se caracterizan por tener simetría de reflexión y ser isomórficos.
- Según los índices de Hamada ( $n, m$ ): también se mide la quiralidad y cabe diferenciar tres tipos de nanotubos de carbono: armchair, zig-zag y chiral. Los índices de Hamada se definen como aquellos que describen la celda unidad de la estructura del nanotubo de carbono. La Figura 5 representa un esquema de la celda unidad de los nanotubos de carbono.





**Figura 5.** Celda unidad de nanotubos de carbono en la que se observa el vector y el ángulo quiral.

De acuerdo con esta definición, se comprueba experimentalmente que los nanotubos armchair se caracterizan por tener  $n=m$  y un ángulo quiral de  $30^\circ$ . Por otra parte, los nanotubos zig-zag se caracterizan por tener  $n$  ó  $m$  igual a cero y por consiguiente un ángulo quiral de  $0^\circ$ . Por último, se denominan nanotubos quirales todos los nanotubos que presentan ángulos quirales comprendidos en el intervalo  $0-30^\circ$ .

El principal reclamo de los nanotubos de carbono son sus sobresalientes y variadas propiedades (mecánicas, térmicas y químicas), las cuales los hacen idóneos para múltiples aplicaciones. La tabla 1 recoge los principales valores de algunas propiedades de los nanotubos de carbono.

**Tabla 1.** Propiedades generales de los nanotubos de carbono.

Propiedad	Valor
Diámetro	1-2 nm (SWNTs)
Longitud	100-1000 nm
Resistividad, 300 K (metálicos/semiconductores)	$10^{-4}$ - $10^{-3}$ $\Omega$ cm/ $10$ $\Omega$ cm
Densidad de corriente	$10^7$ - $10^8$ A·cm <sup>-2</sup>
Conductividad térmica, 300 K	20-3000 W m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
Poder termoeléctrico, 300 K	200 $\mu$ V·K <sup>-1</sup>
Módulo elástico	1000-3000 GPa

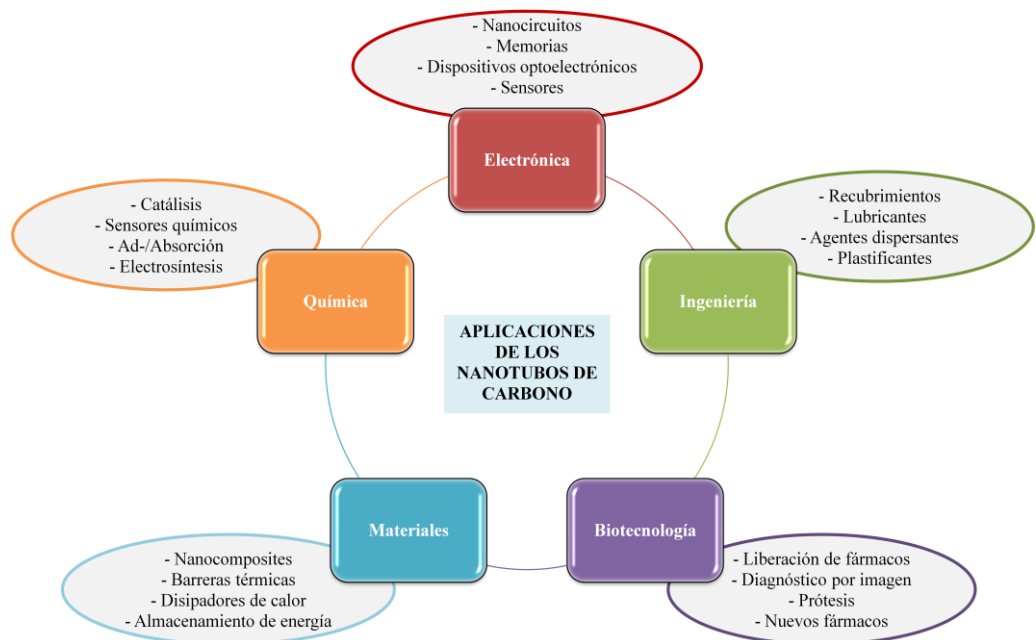
Los CNTs presentan características no polares y son insolubles en agua, lo que causa la agregación espontánea de los mismos. Esta afinidad a la agregación combinada con su alta flexibilidad aumenta la posibilidad de unirse y empaquetarse. Este hecho disminuye y degrada su verdadera relación superficie/área [21]. Los CNTs son altamente hidrofóbicos y solo algunos disolventes muy coordinantes son capaces de dispersar completamente los CNTs como son: dimetil formamida, dimetil acetamida, y dimetil pirrolidona; reduciendo así su agregación [22]. La alta insolubilidad de los CNTs en agua dificulta su purificación y caracterización. Sin embargo, al igual que otras moléculas orgánicas, los CNTs puede ser funcionalizados de forma covalente o no covalente [23] con grupos polares u otros grupos con el fin de conseguir dispersar dichos nanomateriales en disolventes orgánicos o agua y poder así

explotar sus principales características y propiedades en diferentes campos como la física, química, biología, etc. Una vez solventado el inconveniente de la agregación, los CNTs presentan una elevada área superficial siendo así excelentes candidatos para multitud de aplicaciones, entre las que destacan su participación en procesos de extracción (SPE y SPME).

Debido a su terminación en punta, al estar sometidos a una diferencia de potencial se incrementa el campo eléctrico en su extremo actuando como fuertes emisores de campo. Esta propiedad es también el resultado de la capacidad intrínseca de los CNTs para transportar corrientes eléctricas con una resistencia mínima y alta eficiencia [24]. Las propiedades eléctricas de los SWNTs dependen de como sea la distorsión de la hoja de grafeno. Así, algunos SWNTs son metálicos y otros semiconductores. Esta propiedad ha sido usada para desarrollar (bio) sensores electroquímicos [25].

Actualmente los procedimientos de síntesis de CNTs más empleados son la descarga de arco en medio catalítico, ablación por láser y deposición química de vapor. Desde el punto de vista analítico, esta última técnica es la más interesante, puesto que permite sintetizar nanotubos de carbono alineados verticalmente sobre superficies, lo que resulta interesante para su aplicación en nanosensores. Las principales técnicas de caracterización de CNTs son aquellas que proporcionan una mayor información de los mismos, tales como espectroscopía Raman, fluorescencia, masas, electroforesis y microscópicas (microscopía electrónica de transmisión, microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica, etc).

Al igual que ocurre con los líquidos iónicos, los nanotubos de carbono, gracias a sus excelentes propiedades, son ampliamente utilizados en multitud de aplicaciones en diferentes campos, las cuales se resumen en la figura 6.



**Figura 6.** Principales aplicaciones de los nanotubos de carbono en diferentes áreas de conocimiento.

### 1.3. Materiales blandos o geles

La combinación de nanotubos de carbono a elevadas concentraciones con líquido iónico conduce a la formación de unos nuevos materiales que se han denominado “bucky gels” o “soft materials”. En esta Memoria se ha adoptado la terminología de geles para hacer referencia a estos materiales.

Es importante tener en cuenta que no todas las relaciones LI/CNTs dan lugar a la formación de geles. Para formar un gel es necesario tener una concentración mínima de nanotubos de carbono en el seno del LI, siendo esta concentración lo que denominamos concentración crítica de gelificación (CCG). Cuando se sobrepasa esta concentración crítica, experimentalmente se observa que se pierde la integridad del gel apareciendo agregados. Esta concentración crítica depende mayoritariamente de las características y propiedades del nanotubo de carbono empleado, tales como número de capas, dimensiones y pureza. Según sea la pureza de los CNTs, la formación del gel será más o menos eficiente. Así, a mayor grado de pureza de los nanotubos de carbono, más eficiente será el proceso.

Si consideramos la gran diversidad de líquidos iónicos que existen junto a la gran diversidad de nanotubos de carbono, nos encontramos con la posibilidad de formar una gran variedad de geles. Los primeros geles descritos en la literatura estaban constituidos por líquidos iónicos basados en el ión imidazolio [26]. Desde entonces han sido muchas las combinaciones LI/CNTs descritas para formar geles (ver tabla 2 review).

Los primeros geles descritos en bibliografía estaban formados a partir de SWNTs [26], sin embargo, a medida que avanzaban los estudios sobre los geles los MWNTs ganaban importancia para formar parte de los mismos. Atendiendo al tipo de LI, los más comúnmente utilizados son aquellos derivados del catión imidazolio, principalmente Bmim<sup>+</sup> y Hmim<sup>+</sup>, mientras que aniones tales como PF<sub>6</sub><sup>-</sup> y BF<sub>4</sub><sup>-</sup> son los más empleados.

Principalmente se han descrito dos procedimientos de formación de los geles. Uno de ellos se basa en mezclar las proporciones adecuadas de ambos materiales (LI y CNTs) y someter la mezcla a radiación de ultrasonidos, obteniéndose al final del proceso se obtiene una pasta negra o gel [26, 27]. Otro procedimiento de obtención del gel es mediante agitación vigorosa de la mezcla en un mortero hasta lograr una solución homogénea. Esta última metodología es la que hemos empleado para la formación de los geles descritos en esta Memoria.

La formación de los geles se atribuye a dos procesos que tienen lugar en el seno del líquido iónico. Primero la dispersión de los nanotubos de carbono en el seno del líquido iónico debido a las interacciones “ $\pi$ - stacking” que se establecen entre la superficie del nanotubo de carbono y el catión del líquido iónico. A este proceso de dispersión le sigue un proceso de ordenamiento de las macromoléculas del nanotubo de carbono, de forma que estas se colocan preferencialmente ordenadas y en paralelo a fin de potenciar las interacciones  $\pi$ - $\pi$  y estabilizar el sistema. Con ello, al final del proceso se obtiene una estructura que podríamos asemejar a un gel físico. Los geles presentan un aspecto gelatinoso, son fáciles de manejar, sumamente estables y conservan

muy bien sus propiedades físicas debido a la combinación de tres factores: i) la viscosidad de los líquidos iónicos, ii) las excelentes propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono (módulo elástico) y iii) la fortaleza del enlace establecido entre el líquido iónico y el nanotubo de carbono.

Dado que los geles están constituidos por líquido iónico y nanotubos de carbono, sus propiedades pueden inferirse de las propiedades/características de ambos materiales. Así, los geles son materiales con excelentes propiedades electroquímicas y presentan una alta estabilidad física (térmica y en disolventes). Los geles de LI y CNTs pueden además actuar de catalizadores de procesos redox debido a las particularidades y propiedades de ambos componentes. Otra de las propiedades importantes de los geles es su potencial para preconcentrar sustancias orgánicas, y es en lo que nos centraremos en parte de esta Tesis.

## Referencias

- [1] J.L. Anderson, D.W. Armstrong, G.T. Wei, *Anal. Chem.* 78 (2006) 2892.
- [2] P. Walden, *Bull. Acad. Sci.* 8 (1914) 405.
- [3] F.H. Hurley, T.P. Uier, *J. Electrochem. Soc.* 98 (1951) 207.
- [4] T. Ueki, M. Watanabe, *Macromolecules* 41 (2008) 3739.
- [5] M.J. Earle, K.R. Seddon, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1391.
- [6] J.S. Wilkes, M.J. Zawarotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 13 (1992) 965.
- [7] A.E. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J.H. Davis, R.D. Rogers, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 2523.

- [8] D. Kogelnig, A. Stojanovic, M. Galanski, M. Groessler, F. Jirsa, R. Krachler, B.K. Keppler, *Tetrahedron Lett.* 49 (2008) 2782.
- [9] Z. Ma, J. Yu, S. Dai, *Adv. Mater.* 22 (2010) 261.
- [10] G. Singh, A. Kumar, *Indian J. Chem.* 47 (2008) 495.
- [11] X. Han, D.W. Armstrong, *Org. Lett.* 7 (2005) 4205.
- [12] I. López, G. Silvero, M.J. Arévalo, R. Babiano, J.C. Palacios, J.L. Bravo, *Tetrahedron* 63 (2007) 2901.
- [13] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *J. Mol. Catal. A- Chem.* 182-183 (2002) 419.
- [14] S.V. Dzyuba, R.A. Bartsch, *Chem. Phys. Chem.* 3 (2006) 161.
- [15] M.J. Earle, J.M.S.S. Esperanca, M.A. Gilea, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, J.W. Magee, K.R. Seddon, J.A. Widegren, *Nature* 439 (2006) 831.
- [16] *Ionic Liquids in Synthesis*, P. Wasserscheid and T. Welton eds. Wiley-VCH, Weinheim (2003) 1.
- [17] T.L. Greaves, C.J. Drummond, *Chem. Rev.* 108 (2008) 206.
- [18] S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56.
- [19] M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel, *Anal. Bioanal. Chem.* 404 (2012) 903.
- [20] X.B. Zhang, X.F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van Landuyt, V. Ivanov, J.B. Nagy, P. Lambin, A.A. Lucas *Europhys. Lett.* 27 (1994) 141.
- [21] L. Vaisman, H.D. Wagner, G. Marom, *Adv. Colloid Interface Sci.* 128-130 (2006) 37.
- [22] B. Kim, Y.H. Lee, J.H. Ryu, K.D. Suh, *Colloid Surf. A* 273 (2006) 161.
- [23] X. Peng, S.S. Wong, *Adv. Mater.* 21 (2009) 625.
- [24] S.J. Yahachi, *Nanosci. Nanotechnol.* 3 (2003) 39.
- [25] M. Valcárcel, S. Cárdenas, B.M. Simonet, *Anal. Chem.* 79 (2007) 4788.




[26] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii, T. Aida, *Science* 300 (2003) 2072.

[27] T. Fukushima, T. Aida, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 5048.

A continuación se presenta un trabajo de revisión sobre los diferentes usos y aplicaciones de diferentes combinaciones de líquidos iónicos y nanotubos de carbono. Este trabajo completa la introducción de esta Tesis Doctoral.

#### **1.4. Functionalization and dispersion of carbon nanotubes in ionic liquids. Fundamentals and analytical application of soft materials**







Acceptado (06/03/13) en  
Trends in Analytical Chemistry

**TAC**  
Trends in Analytical Chemistry

**Functionalization and dispersion of carbon nanotubes in ionic liquids. Fundamentals and analytical application of soft materials**

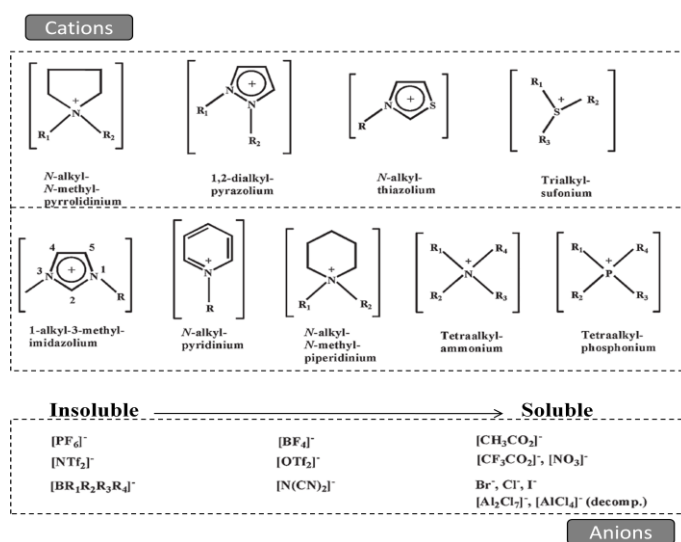
M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel

*Department of Analytical Chemistry, University of Córdoba, Campus de Rabanales, E-14071 Córdoba, Spain*

Ever since their discovery, the combined uses of carbon nanotubes (CNTs) and ionic liquids (ILs) have attracted much attention for different applications. Chemical functionalization of CNTs in ILs, the use of ILs as a new class of CNTs dispersant and the formation of soft materials based on the adequate combination of two promising materials as are CNTs and ILs are the subject matter of this Review. The synergistic effects of the very promising isolated properties of these “new” materials have been pointed out. Among the described applications in different fields, it is remarkable their roles in the improvement of analytical process such as sample treatment and electrochemical detection.

## 1. Introduction

The discovery of carbon nanotubes (CNTs) [1, 2] has boosted intensive research which has produced remarkable scientific and technological advances in the development of nanostructured materials. Ionic liquids (ILs), which are salts with melting points below 100 °C, are widely used in electrochemistry. There are also room temperature ionic liquids (RTILs) which have melting points below room temperature. Figure 1 shows the most common cationic and anionic liquids currently in use. ILs usually consist of an organic cation typically containing nitrogen or phosphorus and a weakly coordinating anion [3].



**Figure 1.** Selected examples of cations and anions commonly used to obtain ionic liquids.

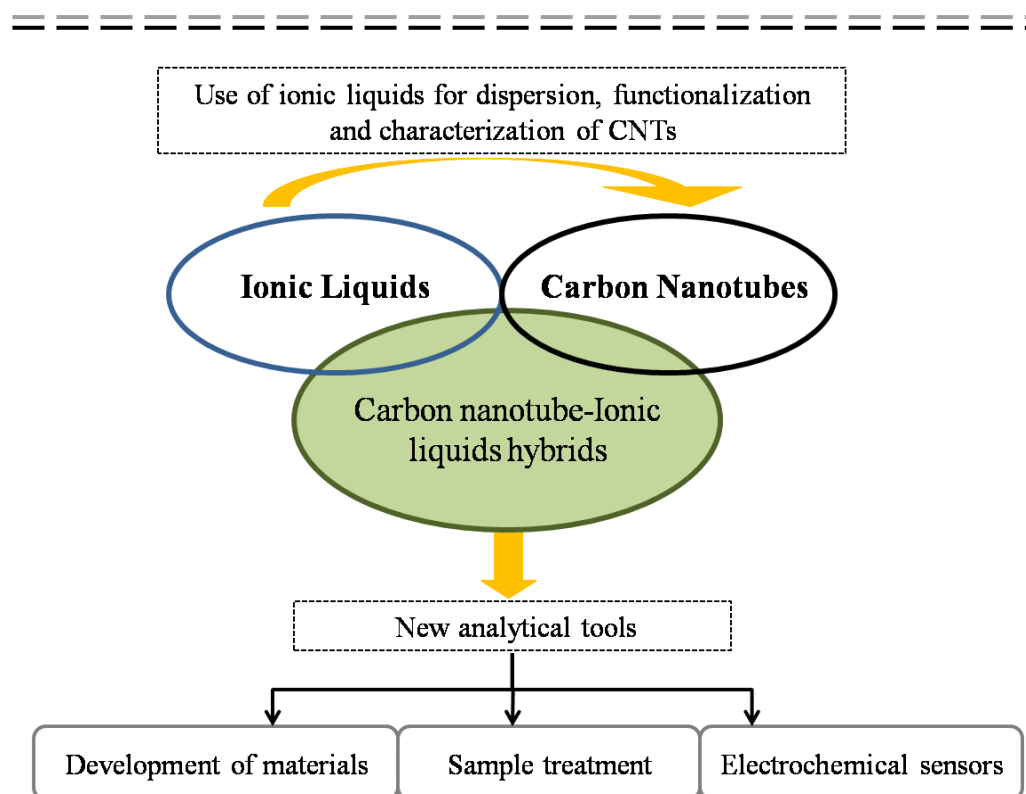
CNTs are highly prone to aggregating, which limits their excellent properties, mainly its ability to absorb several compounds on their surface. Over the last decade, a variety of strategies have been devised to improve their solubility and dispersibility, mainly in strong acids or volatile organic solvents. In recent years, ILs have emerged as “green” alternatives to volatile organic solvents for this purpose [4–6]. In the literature, ILs have been used as media for functionalization reactions or as functionalizing agents for the covalent binding of nanotubes.

Likewise, ILs are able to disperse CNTs by themselves, affording readily processable gelatinous substances. For that reason ILs provide an excellent choice to increase CNTs dispersibility without the need for solid substances or organic solvents. In this context Fukushima *et al.* [7] used imidazolium ion-based ILs as a new class of CNTs dispersants for the first time. Since then, CNTs dispersed in ILs have been described in several works [8, 9]. In some cases, CNTs could be directly dispersed in the ionic liquid; in others, a stable aqueous or organic solution of an IL is necessary to carry out the total dispersion of CNTs.

Other way to obtain dispersed CNTs is by means of the combination of CNTs (working at the critical gel concentration) with an IL, which led to the obtainment of some new materials designated “bucky gels”, “soft materials” or simply “gels”, according to criteria of each author. The broad range of ILs and CNTs currently available can obviously be used to produce a wide variety of gels [10, 11].

The combined uses of these two types of material mentioned above [4-11] have been widely used in chemical, physical and biological applications. Worth special note in this respect are chemical functionalization of CNTs in ILs, the use of ILs as a new class of CNTs dispersant and the development of new (soft) materials. The previous uses of CNTs-ILs have been used for various purposes. Some applications have exploited the individual properties of each material separately; others have exploited their synergistic effects to develop new soft materials, mainly in sample treatment and electrochemical detection. Recently, Tunckol *et al.* [12] reviewed the combinations of carbon nanomaterials (nanotubes and graphene) and ILs, particularly as regards electrochemical properties.

In the present Review will be summarized the role of ILs as dispersants of CNTs that can also lead to the formation of soft materials if the proportion of both component (IL and CNTs) is adequate. In some cases, ILs allows the peculiar functionalization of CNTs. This paper places emphasis on the analytical application of soft materials such as the fabrication of electrochemical devices owing their unique electrical properties and their use in sample treatment stage thanks to their synergetic effect derived from the joint use of CNTs and ILs. Figure 2 depicts the different topics discussed in this Review.



**Figure 2.** Schematic depiction of the different uses and applications of carbon nanotube–ionic liquid combinations.

## 2. Combined uses of IL and CNTs

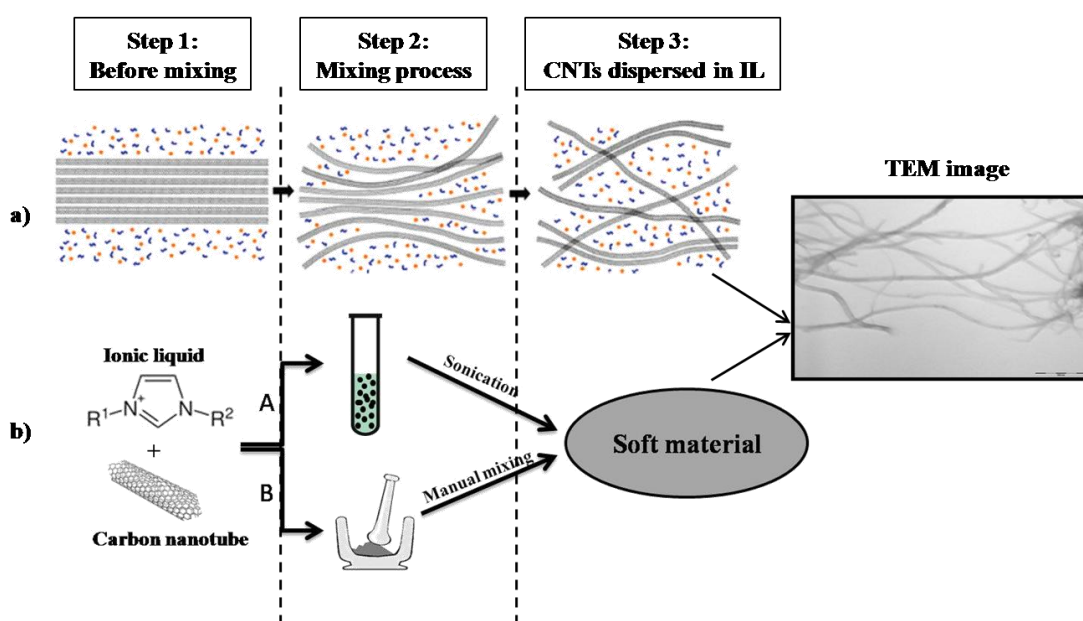
### 2.1. Ionic liquids as a new class of CNTs dispersants

The outstanding mechanical, electrical and thermal properties of CNTs can be expected to be the source of a variety of applications. However, CNTs are difficult to process owing to their low dispersibility and their tendency to



form aggregates; this is particularly so with single walled carbon nanotubes (SWCNTs), which are heavily entangled with one other and require using an excellent solvent to facilitate its employment in future applications. Fukushima *et al.* [7] found imidazolium ion-based ILs dispersed CNTs better than traditional organic solvents. Previously, dispersants were typically solid substances that were only effective in combination with an appropriate solvent. By contrast, ILs are fluid at room temperature and hence capable of dispersing CNTs by themselves to produce readily processed gelatinous substances.

Spectroscopic and molecular modeling studies have investigated the mechanism behind the dispersion of SWCNTs in imidazolium-based ILs [13]. Both experimental and simulated results have shown that ILs interact with SWCNTs through weak van der Waals forces other than those in the previously assumed “cation- $\pi$ ” interaction. Figure 3a shows the dispersing process involved. A  $\pi$ - $\pi$  interaction shielding model has been proposed to account for the dispersion of SWCNTs in ILs. The strong interaction between SWCNTs is shielded by ILs, which eventually prevent detached SWCNTs from rebundling. This must be the reason why ILs can disperse SWCNTs more efficiently than ordinary solvents. There are two different methodologies for dispersing CNTs. In some cases, CNTs are directly dispersed in the IL; in others, a stable aqueous or organic solution of an IL is used as dispersant.



**Figure 3.** a) Schematic depiction of the dispersion of SWCNTs in ILs. The cartoon was not drawn to scale. From reference [13] with permission of ACS. b) Schematic depiction of the two mechanisms of formation of soft materials by combining ionic liquids and carbon nanotubes. TEM image of the soft material resulting from the combination of MWCNTs with Hmim PF<sub>6</sub>.

By using the first methodology, Fukushima *et al.* [14] found poly (ILs) containing methacrylate or vinyl groups to be effective for preparing dispersed SWCNTs. Typically, a mixture of methacrylate-appended 3-methylimidazolium salts with  $CF_3(SO_2)_2N^-$  (508 mg) and SWCNTs (27 mg) was ground in an agate mortar for 30 min, and the resultant black mixture

mixed with AIBN (2,2'-azobisisobutyronitrile). Ping *et al.* [8] reported a stable water-miscible imidazolium-based ionic liquid/electrolyte interface constructed in aqueous media based on the interaction between the imidazolium moiety in ILs and SWCNTs. To this end, they dispersed 1 mg of SWCNTs into 1 mL of Bmim BF<sub>4</sub> with the aid of sonication. Mingwei *et al.* [15] studied the phase behavior of the surfactant-like IL 1-tetradecyl-3-methylimidazolium chloride (C<sub>14</sub>mim Cl) in the RTIL ethylammonium nitrate (EAN), using an H1 phase consisting of 65 wt% C<sub>14</sub>mim Cl and 35 wt% EAN to disperse a final concentration of multi walled carbon nanotubes (MWCNTs) of 0.014%. Recently, our group used the ionic liquid Hmim PF<sub>6</sub> as a dispersant for MWCNTs [9]. CNTs were manually mounded with an excess of IL and C<sub>18</sub> for 15 min, after which the ionic liquid was removed and the resulting CNTs/C<sub>18</sub> mixture used to synthesize a new sorbent for SPE.

Mecerreyes and coworkers used the latter methodology with poly (1-vinyl-3-ethylimidazolium) bromide as a phase-transfer medium between water and organics for both CNTs and gold nanoparticles [16]. A novel oligomeric electrolyte [poly (pyridinium 1,4-diyliminocarbonyl 1,4-phenylene-methylene) chloride] was also used as a new dispersant for SWCNTs; bath sonication at a low-power for 1 h provided a stable dispersion of nanotubes [17]. Polyelectrolytes are frequently used as dispersing agents or stabilizers in chemical processing and poly (ILs) have recently been recognized as having potential in this area [18]. Zhang *et al.* [19] used a mixture of the ionic liquid Omim PF<sub>6</sub> and DMF to disperse MWCNTs in order to form a PtAu-MWNT-[Omim] PF<sub>6</sub>-GOD coated glassy carbon electrode. Later, they successfully used surfactants with a polycyclic aromatic

moiety and a long hydrocarbon chain such as the carbazole-tailed amphiphilic imidazolium IL 1-[*n*-(N-carbazole) alkyl] 3-methylimidazolium bromide [ $C_zC_nMim$ ] Br ( $n = 10$  and  $12$ ) to disperse CNTs in aqueous solutions [20]. They obtained well-dispersed CNTs suspensions after ultrasonication and centrifugation. More recently, Fei *et al.* [21] found MWCNTs to be effectively dispersed in aqueous solutions containing IL-based phosphonium surfactants such as alkyl-triphenyl phosphonium bromide ( $C_nTPB$ ,  $n = 12, 14$ ). Nanotubes dispersibility increased with increasing length of the hydrocarbon chain in  $C_nTPB$ .

Recently, Mohammadi *and coworker* [22] studied the structural characteristics and dispersion of the aggregated non-bundled and bundled carbon nanotubes in an IL (1-*n*-propyl 4-amino 1,2,4-triazolium bromide). Their results showed that under the investigated conditions, the IL cannot disperse the bundled SWCNTs, but it can disperse six and seven aggregated non-bundled ones.

ILs can be considered better CNTs dispersants than conventional organic solvents due to their properties as low flammability, low or zero volatility, high thermal stability and ionic conductivity. So ILs are able to disperse CNTs by themselves or by a stable aqueous or organic solution of an IL in a simple way. Both methodologies described above allow the complete CNTs dispersion, the difference lies in the final application. In some works the CNTs dispersion in the IL is a prelude to futures applications of the resulting new material which are summarized in Table 1.

**Table 1.** Some applications of different CNTs dispersions.

Type of IL	Type of CNTs	[dispersed CNTs]	Application	Ref.
poly (ILs)	SWCNTs	3-10 % wt	Bucky plastic	14
Bmim BF <sub>4</sub>	SWCNTs	1mg	Glass carbon electrode	8
Hmim PF <sub>6</sub>	MWCNTs	2 mg	SPE sorbent	9
poly (IL)	SWCNTs	-	Phase-transfer vehicles,	16
Omim PF <sub>6</sub>	MWCNTs	0.5 mg	Glucose biosensor	19

## 2.2. Ionic liquids for developing soft materials based on carbon nanotubes

The combination of CNTs at high concentrations with ILs has provided some new materials referred to as “bucky gels”, “soft materials” or, simply, “gels”, which are considered to be other types of dispersed CNTs. It should be noted that not all IL/CNTs combinations lead to the formation of a physical gel. In fact, this requires using a minimum concentration of CNTs known as “critical gel concentration” in the mixture [23]. Above such a critical concentration, CNTs tend to aggregate.

There are two different methodologies for obtaining soft materials (see Fig. 3b). One involves mixing appropriate proportions of both materials (IL and CNTs) and sonicating the mixture [7] to obtain a black paste or gel. The other uses vigorous agitation of the suspension in a mortar until a homogeneous solution is obtained. Our group [10, 11] found the latter procedure to provide the best results. The bucky gels thus obtained are easy to process into any shape (*e.g.* by through extrusion from a needle one can obtain a cable-like material that is not easily torn apart even when suspended [24]).

The formation of gels has been ascribed to two different processes occurring in the ionic liquid when the critical gel concentration is reached. First, CNTs are dispersed and dissolved in the ionic liquid via  $\pi$ - $\pi$  interactions between nanotubes and the cation in IL; then, macromolecules in the nanotubes adopt a parallel arrangement that facilitates  $\pi$ - $\pi$  interactions and helps stabilize the system. Figure 3 shows a TEM image of the gel. The process ends with the formation of a structure that may resemble a gel. These materials have a gelatinous appearance, are easy to handle, and possess highly stable, well-preserved physical properties.

Fukushima *et al.* [7] were the first to find SWCNTs to be readily dispersed in imidazolium ILs by mechanical milling to obtain a gel. The broad range of ILs and CNTs available has facilitated the obtainment of a wide variety of gels for an also wide variety of purposes. Table 2 shows selected combinations of CNTs and ILs. Fukushima *et al.* [24] published a concept article describing the formation and fundamental properties of these

gelatinous soft composite materials and highlighting their applications to nanoscale materials science.

**Table 2.** Some examples of gels obtained by combining ionic liquids with carbon nanotubes [(A) Gels formed by IL and CNTs; and (B) Gels formed by IL, CNTs and a stabilizer] classified according to type of CNTs used.

A)

Type of CNTs	[CNT]	Type of IL	Ref.
Treated CNTs	1 mg	Bmim PF <sub>6</sub>	25
	19 %	Bmim BF <sub>4</sub>	26
	19 %	Bmim BF <sub>4</sub>	27
MWCNTs	20 mg	Bmim PF <sub>6</sub>	28
	12 mg	Bmim PF <sub>6</sub>	29
	–	Omim PF <sub>6</sub>	30
	2 mg	Bmim BF <sub>4</sub>	31
	0.3 mg	Bmim Tf <sub>2</sub> N, BMPY Tf <sub>2</sub> N, Bmim NO <sub>3</sub>	32
	5 mg	Bmim BF <sub>4</sub> , Bmim PF <sub>6</sub> , Bmim Tf <sub>2</sub> N	33
	25 %	Bmim PF <sub>6</sub>	34
	10 mg	Bmim SO <sub>3</sub> , Bmim BF <sub>4</sub> , Bmim PF <sub>6</sub> , Omim PF <sub>6</sub> , C <sub>10</sub> mim BF <sub>4</sub> , TBA Br, TBA PF <sub>6</sub> , BmPYR Br, BmPYR PF <sub>6</sub> , BmPIP Br, BmPIP PF <sub>6</sub>	35
	25 %	Bmim PF <sub>6</sub>	36
	5 mg	Bmim BF <sub>4</sub>	37
	17 mg	Hmim PF <sub>6</sub>	10

	15 mg	Hmim PF <sub>6</sub>	11
	2 mg	Bmim PF <sub>6</sub>	38
	15 mg	Hmim PF <sub>6</sub>	39
MW/SW	1.9-7.5		
CNTs	%	Hmim PF <sub>6</sub>	40
SWCNTs	0.5-3.8	Bmim BF <sub>4</sub> , Emim BF <sub>4</sub> , Hmim BF <sub>4</sub> , Emim Tf <sub>2</sub> N,	7
	%	Bmim Tf <sub>2</sub> N, Bmim PF <sub>6</sub> , ABmim PF <sub>6</sub>	
	30 mg	Hmim PF <sub>6</sub>	41
	2 mg	Bmim BF <sub>4</sub> , Bmim PF <sub>6</sub>	42
	1 mg	Bmim PF <sub>6</sub>	43
	70 %	Bmim PF <sub>6</sub>	44
	1 mg	Bmim PF <sub>6</sub>	45
	0.5 %	Omim BF <sub>4</sub>	46
	3.6 mg	Omim Cl	47

**B)**

Type of CNTs	[CNT] (%)	Type of IL	Stabilizer	Ref.
SWCNTs	13	Bmim BF <sub>4</sub>	PVdF (HFP)	48
	22	Emim BF <sub>4</sub>	PVdF (HFP)	49
	20	Emim BF <sub>4</sub> , Bmim BF <sub>4</sub> , Hmim BF <sub>4</sub> , Omim BF <sub>4</sub> , Emim TFSI, A-3, A-4	PVdF (HFP)	50
	19.9	Emim BF <sub>4</sub>	PANI, CB, PVdF(HFP)	51



	20	Emim (CF <sub>3</sub> BF <sub>3</sub> ), Emim (CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> BF <sub>3</sub> ), Emim FTA, Emim (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )	PVdF (HFP)	52
ACNF + SWCNT	23	Emim BF <sub>4</sub> , Bmim BF <sub>4</sub> , Hmim BF <sub>4</sub> , Omim BF <sub>4</sub> , Emim TFSI, A-3, A-4	PVdF (HFP)	53
MWCNTs	15	Bmim BF <sub>4</sub>	PBH, GP	54
	15	Bmim BF <sub>4</sub>	NHMF, GP	55
	15	Bmim BF <sub>4</sub>	NSP, GP	56
	20	Bmim BF <sub>4</sub>	ENTZ, GP	57
	5	Bmim BF <sub>4</sub>	Ionophore L, GP	58

A-3 [*N,N*-dimethyl-*N*-ethyl-*N* (2-methoxy-2-ethoxyethyl) ammonium tetrafluoroborate]; A-4 [*N,N*-dimethyl-*N*-ethyl-*N*(2-methoxy-2-ethoxyethyl) ammonium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide]; CB [carbon black]; ENTZ [1-(2-ethoxyphenyl)-3-(3-nitrophenyl) triazene]; GP [graphite powder]; L [N'-(1-oxoacenaphthylen-2(1H)-ylidene) furan-2 carbohydrazide]; NHMF [N-[(2-hydroxyphenyl) methylidene]-2-furohydrazide]; NSP [5-(dimethylamino) naphthalene-1-sulfonyl 4- phenylsemicarbazide]; PANI [Polyaniline]; PBH [N'-(pyridin-2-ylmethylene) benzohydrazide]; PVdF (HFP) [vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene].

As can be seen in Table 2, works described in the literature used both SWCNTs and MWCNTs, in a similar number of references, to form soft materials. Attending to the type of IL the most commonly used are imidazolium ion-based ILs, mainly Bmim<sup>+</sup> and Hmim<sup>+</sup>. Anions such as PF<sub>6</sub><sup>-</sup> and BF<sub>4</sub><sup>-</sup> are the most usually used. Some applications require the use of more complex ILs.

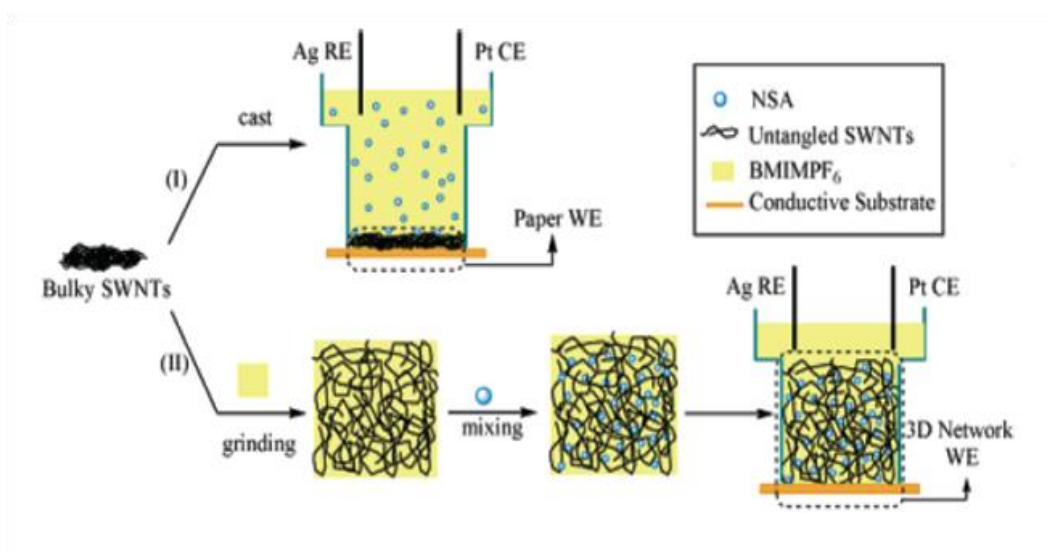
### 2.3. Functionalization of carbon nanotubes in ionic liquids

CNTs have been proposed for many potential applications in biology [59], sensor development [60], nanoelectronics and photonics [61], and also for high-performance polymer-based nanocomposites [62] on the grounds of their unprecedented physico-chemical properties. However, CNTs have a high tendency to aggregate in various solvents and polymer matrices. Over the last decade, a variety of strategies have been developed to improve their solubility/dispersibility through covalent or noncovalent functionalization. So far, CNTs have been functionalized mainly in strong acids (*e.g.* nitric, sulfuric or mixtures thereof) or volatile organic solvents. However, both strong acids and organic solvents often lead to environmental pollution, equipment corrosion and health hazards. It is therefore mandatory to develop environmentally friendly methods for functionalizing CNTs. RTILs may provide environmentally benign “green” alternatives to volatile organic solvents for chemical synthesis by virtue of their low volatility, nonflammability and high thermal stability [63]. ILs can be used as media for functionalization reactions or as functionalizing agents for the covalent binding of nanotubes.

By using ILs as reaction media, Zhang *et al.* [4] accomplished the electrochemical functionalization of SWCNTs in large amounts with the RTIL 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (Bmim PF<sub>6</sub>) supported on a three-dimensional network electrode. Figure 4 shows selected examples of two methods for electrochemical functionalization of SWCNTs. One advantage of using bucky gels consisting of ILs for the electrochemical

functionalization of SWCNTs is that the IL acts both as a dispersant for SWCNTs and as a supporting electrolyte [24]. Wei *et al.* [5] reported a novel electrochemical method for functionalizing very large amounts of SWCNTs in ILs. The SWCNTs were covalently functionalized by electropolymerizing aniline in ILs. 1-butyl 3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate containing 1M trifluoroacetic acid was used as the IL medium to both separate SWCNTs and electropolymerize aniline. By using the same procedure, Wang *et al.* [64] prepared SWCNTs–IL matrices to synthesize a PANI–SWCNT composite film. Subsequently, Yingkui *et al.* [6] developed a green chemical process for functionalizing MWCNTs in water and Bmim BF<sub>4</sub>.

Zhang *et al.* [65] developed a methodology for preparing multifunctional compounds based on an IL backbone. SWCNTs and counter anions such as Br, PF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub> and polyoxometalates (POMs) were coupled by using the imidazolium group, which is a common cation in ILs, as the backbone. The resulting compounds retained the original properties of each component and exhibited unusual tunable wet ability and charge-transfer activity. More recently, these authors functionalized SWCNTs by using the IL 1-propylamine 3-methylimidazolium bromide as a bridge to fabricate an IL–SWCNT nanobiocomposite that was employed to immobilize glucose oxidase (GOD) with a view to constructing a novel glucose biosensor [66]. Some of these authors developed a multi walled carbon nanotube @ SnO<sub>2</sub>–Au composite (MWCNTs@SnO<sub>2</sub>–Au) by using the same chemical route [67]. Gao *et al.* [68] developed a method for synthesizing novel composites consisting of SWCNTs functionalized with a new amine-terminated ionic liquid: 1-ethylamine 2,3-dimethylimidazolium bromide (NH<sub>2</sub>-IL).



**Figure 4.** Illustration of the electrochemical functionalization of SWCNTs. A new method (II) using bucky gels is compared with a conventional approach using bulk SWCNTs in a supporting electrolyte solution (I). From reference [4] with permission of ACS.

Several studies of the surface-functionalization of CNTs with poly (ILs) for use as metal nanoparticle catalyst supports in fuel cells have been reported [69]. In this work, thermally-initiated free-radical polymerization of 1-vinyl 3-ethylimidazolium tetrafluoroborate on the surface of CNTs introduced a large number of functional groups to grow metal (PtRu and Pt) nanoparticles. Liu *et al.* [70] were the first to prepare poly (urethane–ionic liquid)/multi walled carbon nanotube (PUIL/MWCNT) composites by fabricating

MWCNTs into a novel type of PIL [poly (urethane-ionic liquid)]. MWCNTs were simply fabricated into the PUIL matrix by exploiting the  $p$ -cation interaction between the imidazolium based IL and MWCNTs without the need for strong oxidation or complex functionalization reactions. Hong *et al.* [71] reported a new practical route for synthesizing nanotube-polymeric ionic liquid gels by noncovalent functionalization of oxidized SWCNTs surfaces with imidazolium-based poly-ionic liquids (PILs) based on in situ radical polymerization. Subsequently, Tung *et al.* [72] accomplished the surface modification of CNTs by using the PIL poly (1-vinyl 3-ethylimidazolium). The resulting SWCNT-PIL: PEDOT hybrid material was selectively suspended in water or organic solvents.

Modifying CNTs with ILs is expected to improve their compatibility and stability, and hence to expand their scope. More interestingly, CNTs modified with ILs can be made reversibly water-soluble or nonwater-soluble by switching electrolyte solutions. Success with the electrolyte-switchable solubility of modified CNTs was first reported by Yu *et al.* [73], who prepared IL-modified CNTs with reversibly switchable solubility between aqueous and organic solvents induced by anion exchange. Modifying MWCNTs with ILs can also increase their solubility, especially in structurally similar ILs. Thus, the solubility of IL-decorated CNTs has been shown to depend on the particular anions coupled with cationic imidazole rings. The structural diversity and flexibility in the molecular design of ILs makes CNT modification by ILs a promising method for functionalizing nanotubes. Yu *et al.* [74] also prepared a RTIL/MWCNT composite by chemical modification as described in their previous paper. Liang *et al.* [75] used a diazonium salt-

based IL for the solvent-free modification of CNTs by using a new class of stable, conductive, hydrophobic RTIL based on diazonium salts tailored for chemical and electrochemical functionalization of carbon materials. The novel ionic liquid consisted of *p*-butylbenzenediazonium ions and *bis* (trifluoromethanesulfonyl) amidates ( $\text{Tf}_2\text{N}^-$ ), and was synthesized as a task-specific IL for the solvent-free modification of carbon materials. Finally, Lei *et al.* [76] obtained an IL of ultralong CNTs (MCNT-IL) via a three-step procedure.

In brief, ILs can be used as media for functionalization reactions avoiding the use of strong acids or organic solvents or as functionalizing agents. The resulting compounds obtained with the second strategy retain the original properties of each component. Moreover, it is possible the deliberate combination of other independent components into the functionalization reaction in order to obtain multifunctional compounds. Some applications of the different functionalized CNTs described above are shown in Table 3.

**Table 3.** Some applications of different functionalized CNTs.

IL	CNTs	Resulting material	Potencial Application	Figures of merit	Ref.
Bmim	SWCNTs	PANI-SWNTs	Organic	-	5
		composite	photovoltaics		
Bmim	SWCNTs	PANI-SWNTs	Nonenzymatic	LOD: 1.2	64

PF <sub>6</sub>		composite	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sensor	μM, 4 s reponse time	
IL-NH <sub>2</sub>	SWCNTs	Bio- Nanocomposite	Glucose sensor	-	66
IL-NH <sub>2</sub>	MWCNTs	MWCNTs@SnO <sub>2</sub> - Au composite	Glucose sensor	linear range: 4-24 mM	67
IL-NH <sub>2</sub>	SWCNTs	IL-GNP-IL-SWNT nanocomposite	Glucose sensor	LOD: 0.8 μmol L <sup>-1</sup>	68
Poly (IL)	SWCNTs	SWCNT-PIL: PEDOT hybrid materials	Films	Resistivity: 6.2×10 <sup>-4</sup> Ω/sq, Optical transparency: 85.5%	72
HEHIm	MWCNTs	RTILs/MWCNTs	Lubricants	-	74
PF <sub>6</sub>		composite			

### 3. Applications

Soft materials consisting of highly electroactive CNTs and a fluid electrolyte can be used for a wide variety of electrochemical applications such as biosensors, capacitors and actuators. In electrochemical biosensors, these composite materials can also be used as immobilizing matrices to entrap proteins and enzymes in order to provide a favorable microenvironment for redox proteins and enzymes to retain their bioactivity, and perform direct electrochemistry and electrocatalysis [77]. In recent years, research has focused on their use as sorbent materials for sample pretreatment.

#### 3.1. Development of new materials

The following are some examples of new materials obtained by combining ILs and CNTs. Free-radical polymerization of an imidazolium ion-based IL bearing a methacrylate group and gelling with SWCNTs enabled the fabrication of a mechanically reinforced, electroconductive soft material (bucky plastic), which was found to exhibit excellent conductivity. Scanning electron and atomic force micrographs of a bucky plastic film revealed the presence of cross-linked networks consisting of finely dispersed SWCNTs. Although a bucky plastic derived from a vinylimidazolium ion-based ionic liquid monomer possessed comparable conductivity, the film was brittle irrespective of the presence or absence of SWCNTs [14].

In 2010, Carrión *et al.* [46] produced different nanocomposites containing SWCNTs modified by the ionic liquid Omim BF<sub>4</sub> (m-CNTs) and compared their tribological behavior with that of neat polymers and



nanocomposites containing pristine SWCNTs (p-SWCNTs). The best results were obtained with nanocomposites containing m-CNTs. This result was ascribed to dispersion of the nanotubes in the polymer matrix increasing their resistance to crack propagation and fracture, and also to the surface modification of the nanotubes by the ionic liquid improving the lubricating ability of the additive. Recently, Carrión *et al.* [47] described for the first time the use of a new nanofluid formed by the combination of the IL (Omim Cl) and SWCNTs as lubricant. The new lubricant shows outstanding tribological performance for PC sliding against stainless steel, giving ultralow friction and preventing wear.

### 3.2. Enzymatic catalysis

RTILs have been shown to possess a high potential as novel media for a variety of enzymatic reactions. One common problem, however, is poor selectivity. As an example, Eker *et al.* [78] succeeded in enhancing the activity, stability and reusability of the bacterial protease proteinase K by adsorption onto SWCNTs. They demonstrated the advantages of the resulting enzyme–SWCNT conjugates as heterogeneous catalysts in RTILs.

### 3.3. Soft materials in sample treatment

CNTs are known to possess a strong adsorption affinity for a wide variety of organic compounds; also, their large adsorption surfaces make them excellent materials for solid phase extraction (SPE) and microextraction (SPME) [79]. Also, ILs provide excellent media for the thorough dispersion of CNTs.

Our group has found physical gels from ILs and CNTs to exhibit some unique properties as sorbent materials. We assessed for the first time the sorptive potential of gels obtained from coiled CNTs and the ionic liquid Hmim PF<sub>6</sub> for extracting Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in water samples [10] by using a miniaturized system. We also used soft materials obtained by combining Hmim PF<sub>6</sub> with two different types of MWCNTs as sorbents for the preconcentration of organic compounds such as PAHs in river water samples. The high sorption capacity obtained was suggestive of a synergistic effect of the orientation of the nanotubes in the soft material [11]. We subsequently compared the fluoranthene preconcentration capabilities of eight types of gels prepared with eight different types of CNTs (seven MWCNTs and one SWCNTs) and the IL Hmim PF<sub>6</sub> [40]. We invariably found the sorption mechanism of the analytes in the gels to be a combination of fast adsorption (first linear range) and subsequent slower, more gradual absorption (second linear range). These results can open up new avenues for using soft materials in analytical chemistry for purposes such as sample cleanup or sample treatment. We also succeeded in the in-line preconcentration of three nitrophenols in water samples by solid phase extraction with a gel consisting of MWCNTs and the ionic liquid Hmim PF<sub>6</sub> that was in-line coupled to capillary electrophoresis [39].

Pourreza *et al.* [80] reported a new sorbent for the preconcentration of trace amounts of bismuth based on MWCNTs dispersed and loaded with 1-butyl 3-methylimidazolium hexafluorophosphate (Bmim PF<sub>6</sub>), and supported on sawdust. The ensuing method was applied to the determination of Bi (III) ions in river water, tap water and drug samples.

### 3.4. Soft materials in electrochemical detections

The fabrication of electrochemical devices is the most extended use of soft materials derived from a combination of CNTs and ILs by virtue of their unique electrical properties. This Review summarizes some contributions to this research field in the last seven years

#### 3.4.1. Development of novel electrodes

Potential applications include the use of soft materials in carbon paste electrodes (CPE), glass carbon electrodes (GCE), dry actuators and various other devices. Table 4 summarizes some examples of the uses of soft materials in electrochemical applications.

Carbon paste electrodes modified with carboxylic acid group functionalized SWCNTs and imidazolium-based ILs were used to fabricate CILE composite electrodes for detecting guanine and adenine bases in a DNA sequence [44]. Khani *et al.* [57] investigated a super selective potentiometric methodology using an ion selective electrode for the determination of mercury ion (II) in aqueous solutions. The electrode, which had a short response time (5 s) and was usable for at least 55 days without substantial divergence in measured potentials, was successfully used as an indicator electrode for the potentiometric determination of Hg (II) in dental amalgam and water samples.

**Table 4.** Electrochemical applications of soft materials.

SOFT MATERIALS			ANALYTICAL APPLICATIONS					Ref.
ILs	CNTs	CNTs/ IL	Electro- de	Sam- ple	Analyte	LOD <sup>a</sup>	RSD <sup>b</sup>	
Bmim PF <sub>6</sub>	Purified SWCNTs	70:30	Gel on CPEs	–	DNA	9.9 pM	2.7	44
Bmim BF <sub>4</sub>	MWCNTs	–	Gel on CPEs	–	Pr (III) ions	2× 10 <sup>-6</sup> M	–	54
Bmim BF <sub>4</sub>	MWCNTs	–	Gel on CPEs	–	Ce (III) ions	3.6× 10 <sup>-7</sup> M	–	55
Bmim BF <sub>4</sub>	MWCNTs	–	Gel on CPEs	Er alloy s Dent	Er (III) ions	5.0× 10 <sup>-8</sup> M	–	56
Bmim BF <sub>4</sub>	MWCNTs	–	Gel on CPEs	al amal gam	Hg (II) ions	2.5× 10 <sup>-9</sup> M	–	57
Bmim BF <sub>4</sub>	MWCNTs	–	Gel on CPEs	–	Yb (III) ions	1.0× 10 <sup>-8</sup> M	–	58
Bmim PF <sub>6</sub>	Purified Fc@SWCN Ts	1mg/1 0 μL	Gel on glass carbon	–	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5 μM	–	25
Bmim PF <sub>6</sub>	Purified MWCNTs	12mg/ 0.25 mL	Gel on glass carbon	Hum an urine	Uric acid	5.0× 10 <sup>-9</sup> M	3.2	29

Omim PF <sub>6</sub>	Purified MWCNTs	–	Gel on Chi/GC E	Saus age	Nitrite	1.0× 10 <sup>-8</sup> M	1.42	30
Bmim NTF <sub>2</sub>	MWCNTs- COOH	0.3 mg/ 6 μL	Gel on glass carbon	–	–	–	–	32
Bmim PF <sub>6</sub>	Purified MWCNTs	1:4 mass ratio	Gel on glass carbon	–	Hydroqui none	–	3.5	34
Bmim PF <sub>6</sub>	Purified MWCNTs	1:4 mass ratio	Gel on glass carbon	–	Hydroqui none	6.7× 10 <sup>-8</sup> M	3.4	36
Bmim PF <sub>6</sub>	Purified MWCNTs	1:4 mass ratio	Gel on glass carbon	–	Catechol	6× 10 <sup>-8</sup> M	2.3	36
Bmim PF <sub>6</sub>	MWCNTs	2mg/2 0μL	Gel on glass carbon	Bloo d	O <sub>2</sub>	126 μg L <sup>-1</sup>	5.6	38
Bmim BF <sub>4</sub>	Purified SWCNTs	2mg/1 mL	Gel on glass carbon	–	–	–	–	42
Bmim PF <sub>6</sub>	Purified SWCNTs	1mg/2 0μL	Gel on glass carbon	–	<i>p</i> - Nitroanili ne	8× 10 <sup>-9</sup> M	2.1	43
Bmim PF <sub>6</sub>	Purified SWCNTs	1mg/2 0 μL	Gel on glass carbon	Appl e	Methylpa rathion	1.0× 10 <sup>-9</sup> M	2.65	45

Bmim PF <sub>6</sub>	Purified MWCNTs	20 mg/0.2 mL	Gel on CFME	–	Dopamin e	–	–	28
Bmim PF <sub>6</sub>	MWCNTs	5 mg/0.1 mL	Gel on Au electrod es	–	OPH chemical s	4.37 $\mu\text{M}^{-1}$	–	33
Hmim PF <sub>6</sub>	Purified SWCNTs	30 mg/0.3 mL	Gel on Pt wire	–	–	100 nM	–	41
Bmim BF <sub>4</sub>	SWCNTs	50 mg/20 5 mg	Dry actuator	–	–	–	–	48
Bmim SO <sub>3</sub>	MWCNTs- COOH	10 mg/10 0 mg	Nonenz ymatic sensor	–	Glucose	–	–	35
Bmim BF <sub>4</sub>	MWCNTs	5mg/ 100 $\mu\text{L}$	AChE Biosens or	–	Chlorpyri fos	4 nM	6	37

a: Limit of detection and b: Relative standar deviation

=====

Ganjali *et al.* [54] incorporated soft materials onto a carbon paste electrode by using the RTIL 1-*n*-butyl 3-methylimidazolium tetrafluoroborate in combination with MWCNTs to improve the response of a praseodymium carbon paste ion selective sensor. Subsequently, they applied a MWCNTs/IL gel to a CPE in order to determine Ce (III) [55] and also to develop the first

Er (III) modified CPE [56]. More recently, they reported a sensor for the selective determination of ytterbium (III) ions with an MWCNT–IL–ionophore–graphite nanocomposite [58]. Based on their results, modified CPEs provide better potentiometric performance than typical CPEs in terms of sensitivity, Nernstian slope, linear range and response stability; also, they possess a long useful life. The modified CPEs described above were used mainly to determinate metal ions at concentrations as low as  $2.5 \times 10^{-9}$  M -  $2 \times 10^{-6}$  M.

One other application of soft materials in electrochemical devices is their incorporation onto a glassy carbon electrode [25, 29, 30, 32, 34, 36, 38, 42, 43, 45]. Sun *et al.* [25] compared the response of two Fc@SWNTs modified glassy carbon electrodes (Fc@SWNTs/GCE and Fc@SWNTs–gel/GCE). The better response was obtained with Fc@SWNTs–gel/GCE, which was not only more stable and convenient to use, but also an excellent mediator for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Yan *et al.* [29] studied the voltammetric behavior of a glassy carbon electrode coated with MWCNTs and Bmim PF<sub>6</sub> paste with a view to developing a new determination method for uric acid (UA) in human urine. The same authors examined the electrochemical behavior of a Bmim PF<sub>6</sub>–SWNT/GCE for the determination of nitroaromatic compounds (NACs). The modified electrode exhibited enhanced voltammetric response to NACs and was used for their determination in lake water [43].

Pauliukaite *et al.* [32] developed an MWCNT–Bmim NTF<sub>2</sub> modified glassy carbon electrode that was characterized electrochemically in aqueous and IL media, and used for the electrochemical determination of potassium

hexacyanoferrate and ferrocene. The results revealed that the electrode was mechanically and chemically stable, and also that the composite film remained stable for at least one month. Liu *et al.* [34] used a novel Gel/GCE for the voltammetric determination of hydroquinone (HQ) with the advantages of simple preparation, fast response and high sensitivity. The MWCNTs-IL-Gel/GCE may be a new idea for developing novel, powerful biosensors. Recently, Bu *et al.* [36] developed a simple, rapid electrochemical analytical method for the simultaneous determination of hydroquinone and catechol based on a MWCNTs-IL-Gel/GCE. The modified electrode was found to combine the properties of MWCNTs and ILs, and hence to provide a promising strategy for the simultaneous determination of HQ and CC; the ensuing sensor proved useful for the direct determination of both in aqueous solutions.

Summarizing, the incorporation of soft materials onto a GCE have been used to determinate different analytes such as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, uric acid, nitrite, hydroquinone and methylparathion, etc. The limits of detection achieved are  $1.0 \times 10^{-9} \text{ M} - 5 \text{ } \mu\text{M}$ .

Liu *et al.* [28] modified the surface of a carbon fiber microelectrode with a soft material prepared with purified MWCNTs and Bmim PF<sub>6</sub>. Soft materials can also be successfully incorporated onto Au electrodes for the electrochemical detection of organophosphate compounds (OP) [33], and also onto Pt wires as done by Li *et al.* [41] to study the oxidation of nitric oxide (NO) with a linear response range from 100 nM to 100 mM.



Fukushima *et al.* [48] prepared a fully plastic dry actuator through layer-by-layer casting with a bucky gel. This is an important advancement toward the realization of printing based fabrication of miniaturized mechanical devices.

#### 3.4.2. Development of sensors and biosensors

In the last years researchers have developed biosensors with high sensitivity and good biocompatibility by combination of ILs/CNTs nanocomposites and different enzymes in some applications. In these biosensor CNTs promote the electron transfer rate between enzyme and electrode and ILs provide a high ionic conductivity and good thermal stability.

Recently, Zhu *et al.* [35] found gold nanoparticles (GNPs) embedded in a bucky gel consisting of CNTs and an IL to exhibit excellent electrocatalytic activity to glucose oxidation by effect of synergistic effects among the GNPs, CNTs and IL. They compared eleven ILs that obviously led to differences in the sensor response to glucose. This work may have paved the way for the fabrication of novel sensors by combining a versatile IL with various types of nanoparticles. Zamfir *et al.* [37] developed a novel, highly sensitive, reusable low potential acetylcholinesterase (AChE) biosensor for chlorpyrifos based on a Bmim BF<sub>4</sub>/MWCNT electrode. Immobilizing AChE on the sol-gel matrix provided a highly stable, reproducible biosensor usable for multiple determinations of the pesticide with no loss of enzyme activity.

Rahimi *et al.* [81] developed a superoxide radical biosensor based on a nano-composite containing cytochrome c. They used IL (1-allyl 3-methylimidazolium bromide as a typical RTIL and MWCNTs. The biosensor showed a relatively high sensitivity ( $7.455 \text{ A M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ) and a long term stability (180 days) towards  $\text{O}_2^-$  in the concentration range from 0.05 to 8.1 mM with a detection limit of 0.03 mM. Mundaca *et al.* [82] described an enzyme biosensor for androsterone based on  $3\alpha$ -hydroxysteroid dehydrogenase immobilized onto a carbon nanotube/ionic liquid/ $\text{NAD}^+$  composite electrode. This configuration allowed the fast, sensitive and stable electro- chemical detection of the NADH with detection limit of 0.15 mM.

#### 4. Concluding remarks

The Lund Declaration [83] specifically includes “Nanotechnology” and “New Materials” among the emerging technologies required to meet the Grand Challenges of Mankind stated in it. These two technologies were combined in the topic critically reviewed in this paper, which discusses the state of the art and prospects of the combination of carbon nanotubes and ionic liquids.

The soft materials or bucky gels resulting from the combination of CNTs and ILs provide interesting advantages such as easy preparation, mechanical and chemical stability, high versatility and new properties relative to the combined materials separately. However, it should be noted that not all IL/CNT combinations lead to the formation of a physical gel. It should be

noted that the presence of aromatic rings in the IL can lead to a potentially toxicity.

In the future, soft materials should allow the definition of high performance nanomaterials for different electrochemical applications, mainly sensors and biosensors. Moreover, gels could be excellent sorbents in sample preconcentration steps thanks to the synergistic effect of the CNTs-ILs properties in the mixture. The properties of the gels as well as the large variety of CNTs/ILs combinations make these materials adequate to preconcentrate several analytes from different matrices.

## References

- [1] S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56.
- [2] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* 363 (1993) 603.
- [3] M.D. Bermúdez, A.E. Jiménez, J. Sanes, F.J. Carrión, *Molecules* 14 (2009) 2888.
- [4] Y. Zhang, Y. Shen, J. Li, L. Niu, S. Dong, A. Ivaska, *Langmuir* 21 (2005) 4797.
- [5] D. Wei, C. Kvarnstrom, T. Lindfors, A. Ivaska, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 206.
- [6] Y. Yang, S. Qiu, Ch. He, W. He, L. Yu, X. Xie, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 1010.
- [7] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii, T. Aida, *Science* 300 (2003) 2072.
- [8] P. Yu, H. Zhou, N. Zhu, Y. Lin, L. Mao, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1393.
- [9] M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel, submitted to *Analyst*.

- [10] M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel, *Anal. Bioanal. Chem.* 404 (2012) 903.
- [11] M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel, *Talanta* 104 (2013) 169.
- [12] M. Tunckol, J. Durand, P. Serp, *Carbon* 50 (2012) 4303.
- [13] J. Wang, H. Chu, Y. Li, *ACS Nano* 2 (2008) 2540.
- [14] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Yamamoto, T. Aimiya, S. Notazawa, T. Takigawa, T. Inabe, T. Aida, *Small* 2 (2006) 554.
- [15] M. Zhao, Y. Gao, L. Zheng, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 369 (2010) 95.
- [16] R. Marcilla M.L. Curri, P.D. Cozzoli, M.T. Martínez, I. Loinaz, H. Grande, J.A. Pomposo, D. Mecerreyes, *Small* 2 (2006) 507.
- [17] M. Yoshida, N. Koumura, Y. Misawa, N. Tamaoki, H. Matsumoto, H. Kawanami, S. Kazaoui, N. Minami, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 11039.
- [18] O. Green, S. Grubjesic, S. Lee, M.A. Firestone, *J. Macrom. Sci. Part C: Polym. Rev.* 49 (2009) 339.
- [19] Y. Zhang, G. Guo, F. Zhao, Z. Mo, F. Xiao, B. Zeng, *Electroanalysis* 22 (2010) 223.
- [20] B. Dong, Y. Su, Y. Liu, J. Yuan, J. Xu, L. Zheng, *J. Colloid Interface Sci.* 356 (2011) 190.
- [21] F. Lu, S. Zhang, L. Zheng, *J. Mol. Liq.* 173 (2012) 42.
- [22] M. Mohammadi, M. Foroutan, *Phys.Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 2482.
- [23] M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel, submitted to *Anal. Chim. Acta.*
- [24] T. Fukushima, T. Aida, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 5048.
- [25] N. Sun, L. Guan, Z. Shi, N. Li, Z. Gu, Z. Zhu, M. Li, Y. Shao *Anal. Chem.* 78 (2006) 6050.
- [26] M. Biso, A. Ansaldo, D. Ricci, *Phys. Status Solidi. RRL* 4 (2010) 64.

- [27] L. Ceseracciu, M. Biso, A. Ansaldo, D.N. Futaba, K. Hata, A.C. Barone, D. Ricci, *Sens. Actuators B Chem.* 156 (2011) 949.
- [28] Y. Liu, X. Zou, S. Dong, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1429.
- [29] Q. Yan, F. Zhao, G. Li, B. Zeng, *Electroanal.* 18 (2006) 1075.
- [30] F. Xiao, L. Liu, J. Li, J. Zeng, B. Zeng, *Electroanalysis* 20 (2008) 2047.
- [31] H.S. Park, B.G. Choi, S.H. Yang, W.H. Shin, J.K Kang, D. Jung, W.H. Hong, *Small* 5 (2009) 1754.
- [32] R. Pauliukaite, K.D. Murnaghan, A.P. Doherty, Ch.M.A. Brett, *J. Electroanal. Chem.* 633 (2009) 106.
- [33] B.G. Choi, H.S. Park, T.J. Park, D.H. Kim, S.Y. Lee, W.H. Hong, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 672.
- [34] X. Liu, Z. Ding, Y. He, Z. Xue, X. Zhao, X. Lu, *Colloids Surf. B Biointerfaces* 79 (2010) 27.
- [35] H. Zhu, X. Liang, J. Chen, M. Li, Z. Zhu, *Talanta* 85 (2011) 1592.
- [36] C. Bu, X. Liu, Y. Zhang, L. Li, X. Zhou, X. Lu, *Colloids Surf. B Biointerfaces* 88 (2011) 292.
- [37] L.G. Zamfir, L. Rotariu, C. Bala, *Biosens. Bioelectron.* 26 (2011) 3692.
- [38] L. Bai, D. Wen, J. Yin, L. Deng, C. Zhu, S. Dong, *Talanta* 91 (2012) 110.
- [39] M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel, *Electrophoresis* 34 (2013) 304.
- [40] M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel, *Talanta D.O.I.* 10.1016/j.talanta.2013.02.030.
- [41] C.M. Li, J. Zang, D. Zhan, W. Chen, C.Q. Sun, A.L. Teo, Y.T. Chua, V.S. Lee, S.M. Moochhalac, *Electroanalysis* 18 (2006) 713.
- [42] P. Du, S. Liu, P. Wu, C. Cai, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6534.
- [43] F. Zhao, L. Liu, F. Xiao, J. Li, R. Yan, S. Fan, B. Zeng, *Electroanalysis* 19 (2007) 1387.
- [44] X. Zhang, K. Jiao, X. Wang, *Electroanalysis* 20 (2008) 1361.

- [45] S. Fan, F. Xiao, L. Liu, F. Zhao, B. Zeng, *Sens. Actuators B Chem.* 132 (2008) 34.
- [46] F.J. Carrión, C. Espejo, J. Sanes, M.D. Bermúdez, *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010) 2160.
- [47] F.J. Carrión, J. Sanes, M.D. Bermúdez, A. Arribas, *Tribol. Lett.* 41 (2011) 199.
- [48] T. Fukushima, K. Asaka, A. Kosaka, T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 2410.
- [49] K. Mukai, K. Asaka, K. Kiyohara, T. Sugino, I. Takeuchi, T. Fukushima, T. Aida, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5555.
- [50] I. Takeuchi, K. Asaka, K. Kiyohara, T. Sugino, N. Terasawa, K. Mukai, T. Fukushima, T. Aida, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1762.
- [51] T. Sugino, K. Kiyohara, I. Takeuchi, K. Mukai, K. Asaka, *Carbon* 49 (2011) 3560.
- [52] N. Terasawa, I. Takeuchi, H. Matsumoto, K. Mukai, K. Asaka, *Sens. Actuators B* 156 (2011) 539.
- [53] I. Takeuchi, K. Asaka, K. Kiyohara, T. Sugino, N. Terasawa, K. Mukai, S. Shiraishi, *Carbon* 47 (2009) 1373.
- [54] M.R. Ganjali, H. Khoshsafar, F. Faridbod, A. Shirzadmehr, M. Javanbakht, P. Norouzia, *Electroanalysis* 21 (2009) 2175.
- [55] M.R. Ganjali, H. Khoshsafar, A. Shirzadmehr, M. Javanbakht, F. Faridbod, *Int. J. Electrochem. Sci.* 4 (2009) 435.
- [56] F. Faridbod, M.R. Ganjali, B. Larijani, P. Norouzi, *Electrochim. Acta* 55 (2009) 234.
- [57] H. Khani, M.K. Rofouei, P. Arab, V.K. Gupta, Z. Vafaei, *J. Hazard. Mater.* 183 (2010) 402.
- [58] F. Faridbod, M.R. Ganjali, M. Pirali-Hamedani, P. Norouzi, *Int. J. Electrochem. Sci.* 5 (2010) 1103.

- [59] H. An, B. Jin, *Biotechnol. Adv.* 30 (2012) 1721.
- [60] C.I.L. Justino, T.A.P. Rocha-Santos, A.C. Duarte, *Trends Analyt. Chem.* DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2012.12.012>
- [61] V. Sgobba, D.M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 165.
- [62] M.C.L McCrary-Dennis, O.I. Okoli, *J. Reinf. Plast. Comp.* 31 (2012) 1687.
- [63] T.L. Greaves, C.J. Drummond, *Chem. Rev.* 108 (2008) 206.
- [64] Q. Wang, Y. Yun, J. Zheng, *Microchim. Acta* 167 (2009) 153.
- [65] Y.J. Zhang, Y.F. Shen, J.H. Yuan, D.X. Han, Z.J. Wang, Q.X. Zhang, L. Niu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 5867.
- [66] Y.J. Zhang, Y.F. Shen, D.X. Han, Z.J. Wang, J.X. Song, F. Li, L. Niu, *Biosen. Bioelectron.* 23 (2007) 438.
- [67] F. Li, J. Song, F. Li, X. Wang, Q. Zhang, D. Han, A. Ivaska, L. Niu, *Biosens. Bioelectron.* 25 (2009) 883.
- [68] R. Gao, J. Zheng *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 608.
- [69] B. Wu, D. Hu, Y. Kuang, B. Liu, X. Zhang, J. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 4751.
- [70] L. Liu, Z. Zheng, C. Gu, X. Wang, *Compos. Sci. Technol* 70 (2010) 1697.
- [71] S.H. Hong, T.T. Tung, L.K. Huyen-Trang, T.Y. Kim, K.S. Suh, *Colloid. Polym. Sci.* 288 (2010) 1013.
- [72] T.T. Tung, T.Y. Kim, K.S. Suh, *Org. Electron.* 12 (2011) 22.
- [73] B. Yu, F. Zhou, G. Liu, Y. Liang, W.T.S. Huck, W. Liu, *Chem. Commun.* 22 (2006) 2356.
- [74] B. Yu, Z. Liu, F. Zhou, W. Liu, Y. Liang, *Mater. Lett.* 62 (2008) 2967.
- [75] C. Liang, J.F. Huang, Z. Li, H. Luo, S. Dai, *Eur. J. Org. Chem.* 2006 (2006) 586.

- [76] Y. Lei, C.X. Xiong, L.J. Dong, H. Guo, X.H. Su, J.L. Yao, Y.J. You, D.M. Tian, X.M. Shang, *Small* 3 (2007) 1889.
- [77] M.J.A. Shiddiky, A.A.J. Torriero, *Biosens. Bioelectron.* 26 (2011) 1775.
- [78] B. Eker, P. Asuri, S. Murugesan, R.J. Linhardt, J.S. Dordick, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 143 (2007) 153.
- [79] M. Valcárcel, S. Cárdenas, B.M. Simonet, Y. Moliner-Martínez, R. Lucena, *Trends Analyt. Chem.* 27 (2008) 34.
- [80] N. Pourreza, K. Sheikhnajdi, *Talanta* 99 (2012) 507.
- [81] P. Rahimi, H. Ghourchian, H.A. Rafiee-Pour, *Analyst* 136 (2011) 3803.
- [82] R.A. Mundaca, M. Moreno-Guzmán, M. Eguílaz, P. Yáñez-Sedeño, J.M. Pingarrón, *Talanta* 99 (2012) 697.
- [83] [http://www.se2009.eu/polopoly\\_fs/1.8460!menu/standard/file/lund\\_declaration\\_final\\_version\\_9\\_july.pdf](http://www.se2009.eu/polopoly_fs/1.8460!menu/standard/file/lund_declaration_final_version_9_july.pdf). Lund Declaration. “Europe must focus on the Grand Challenges of our time” (July 2009).

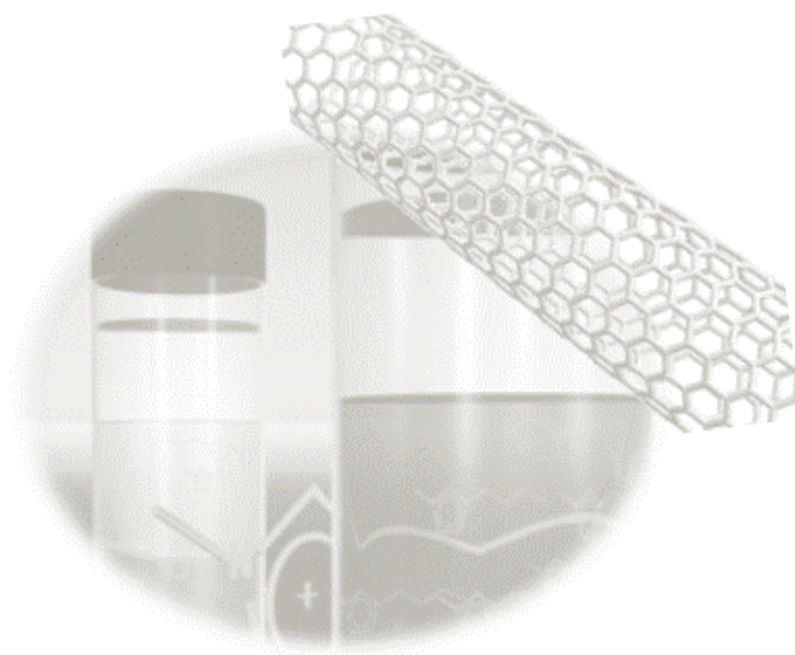






**Capítulo 2**

# **Herramientas Analíticas**





El desarrollo experimental de esta Memoria ha requerido el empleo de diferentes herramientas analíticas tales como analito, reactivos, disolventes, materiales sorbentes, instrumentos analíticos y aparatos, así como de las muestras a analizar. En este capítulo de la Memoria se enumeran dichas herramientas, señalando sus características más relevantes y novedosas.

### ANALITOS, ESTÁNDARES Y REACTIVOS

**Analitos.** Todos los estándares, reactivos y disolventes empleados a lo largo de la investigación fueron de pureza analítica o superior. Los compuestos objeto de estudio de la presente Memoria se enumeran a continuación:

- Nitrofenoles (NPs):  
2-nitrofenol, 3-nitrofenol y 2,4-dinitrofenol.
- Sulfonamidas (SAs):  
sulfametacina, sulfadiazine y sulfatiazol.
- Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs):  
acenapteno, antraceno, benzo(a)pireno, benz(a)antraceno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, naftaleno, perileno y pireno.
- Líquidos iónicos (LIs):  
1-hexil 3-metilimidazolio hexafluorofosfato (Hmim PF<sub>6</sub>), 1-hexil 3-metilimidazolio bis (trifluorometil sulfonil) imida (Hmim Im),

1-butil 3-metilimidazolio hexafluorofosfato (Bmim PF<sub>6</sub>), 1-butil 3-metilimidazolio tetrafluoroborato (Bmim BF<sub>4</sub>) y 1-etil 3-metil piridinio bis (trifluorometil sulfonil) imida (Emp Im).

- Nanotubos de carbono (CNTs):  
nanotubos de carbono multicapa (MWNTs) [5-20 nm x 1-10 μm (Bayer); 110-170 nm x 2 μm (Mer); 9,5 nm x 1,5 μm (Nanocyl); 10-30 nm x 10-30 μm (Cheap-Tubes); 10-30 nm x 10-30 μm funcionalizados con 2.5% wt -OH (Cheap-Tubes); 10-30 nm x 10-30 μm funcionalizados con 1.6% wt -COOH (Cheap-Tubes); 10-20 nm x 5-15 μm (NTP) y coil CNTs] y nanotubos de carbono de monocapa SWNTs [< 2 nm x 5-15 μm (NTP)].

**Reactivos.** El trabajo experimental llevado a cabo ha requerido el empleo de reactivos de diferente naturaleza:

- Ácidos y bases. Se utilizaron ácido clorhídrico (HCl), hidróxido sódico (NaOH), hidróxido potásico (KOH) y ácido fórmico (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para la optimización y ajuste del pH así como para el tratamiento de muestra.
- Líquidos iónicos y nanotubos de carbono para la formación de los diferentes geles descritos.

- Capilares de sílice. Se emplearon capilares de sílice fundida (de diferentes dimensiones según la aplicación) de 50 ó 75  $\mu\text{m}$  de diámetro para los estudios de detección/determinación de analitos por electroforesis capilar.
- Tampones electroforéticos: Ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), acetato amónico ( $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ), dihidrógeno fosfato sódico ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) y hidrógeno fosfato disódico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ).
- Otros. Triton X-100 como surfactante.

**Disolventes.** Los disolventes empleados en la parte experimental de esta Memoria fueron los siguientes: agua, metanol, acetonitrilo, hexano y acetona. Éstos se emplearon con diferentes finalidades entre las que destacan:

- Para la preparación de disoluciones estándar.
- Como componentes del tampón electroforético.
- Como eluyentes en los procedimientos de extracción en fase sólida, así como para la limpieza y acondicionamiento de las diferentes fases sorbentes.
- Otros.

**Sólidos sorbentes y filtros.** Empleados para el tratamiento de muestra.

- En los métodos de extracción en fase sólida desarrollados y descritos en esta Memoria se hace uso del C<sub>18</sub>, sorbente comercial con un tamaño de partícula de 57 µm. Dicho sorbente se empleó puro y también modificado con nanotubos de carbono.
- Filtros de nylon con 0.45 µm de tamaño de poro cuyas funciones fueron la retención de interferentes en medio acuoso durante la etapa de tratamiento de muestra con MEPS y el filtrado del suero de la leche tras la precipitación de las proteínas.
- Geles (combinación de líquido iónico y nanotubos de carbono).
- MEPS (microextracción por sorbentes empaquetados) empleados para extraer trazas de LIs de muestras de agua de río.

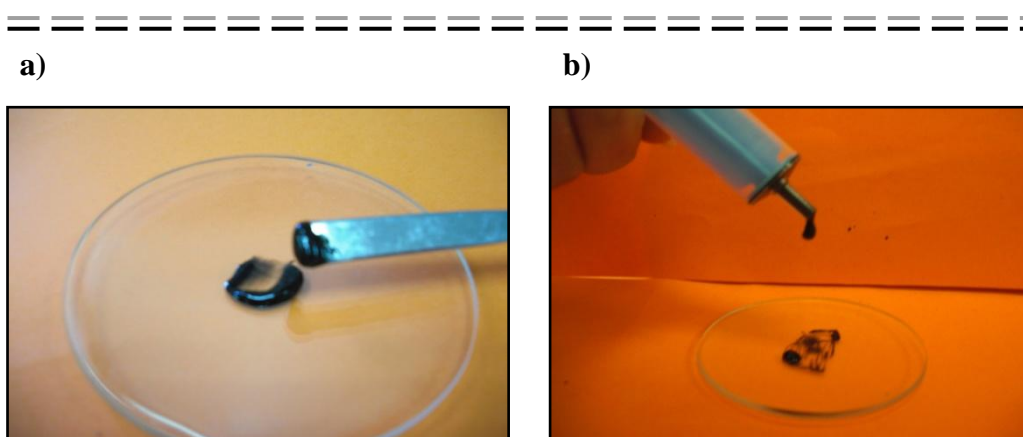
### **SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE MUESTRA**

A continuación se exponen los diferentes sistemas de tratamiento de muestra desarrollados durante la investigación recogida en la presente Memoria.

## 1) Geles en etapas de extracción en fase sólida

- ✓ Procedimiento general de formación de los geles (LI/CNTs)

Para preparar los geles empleados en los diferentes trabajos descritos en esta Memoria se mezcló la cantidad apropiada de nanotubos de carbono y líquido iónico (Hmim PF<sub>6</sub>). Dependiendo del tipo de nanotubo empleado se necesita una relación LI/CNTs diferente para conseguir la concentración crítica de gelificación. La mezcla formada se agita manualmente en un mortero durante unos 15 minutos para conseguir una suspensión homogénea de los componentes. Durante este tiempo la suspensión se torna negra y viscosa, hasta obtener el gel. La figura 1 muestra dos fotografías donde podemos observar a) el color y consistencia del gel y b) la posibilidad de formar gotas estables mediante extrusión del gel con una jeringa.



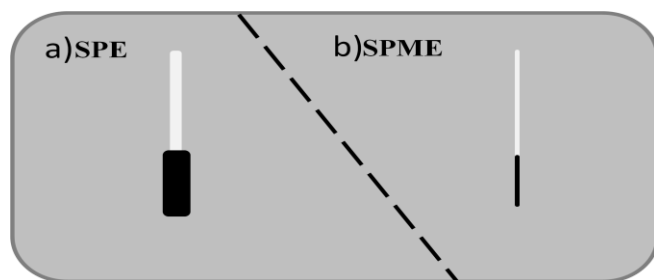
**Figura 1.** Fotografías del gel formado a partir de la combinación de MWNTs y LI.



✓ Desarrollo de unidades de extracción y microextracción

La primera de las unidades desarrolladas consistió en la modificación de bastones de algodón y se empleó para llevar a cabo etapas de extracción en fase sólida. Este sistema permite obtener un área de adsorción grande y homogénea, además de permitir fenómenos de absorción de los analitos a través del gel. La segunda unidad de extracción, empleada en etapas de microextracción en fase sólida, consistió en una fibra muy delgada de algodón natural. Esta unidad miniaturizada permitió la elución directa de los analitos en microcuvetas de cuarzo. La figura 2 representa un esquema de ambos dispositivos de extracción desarrollados.

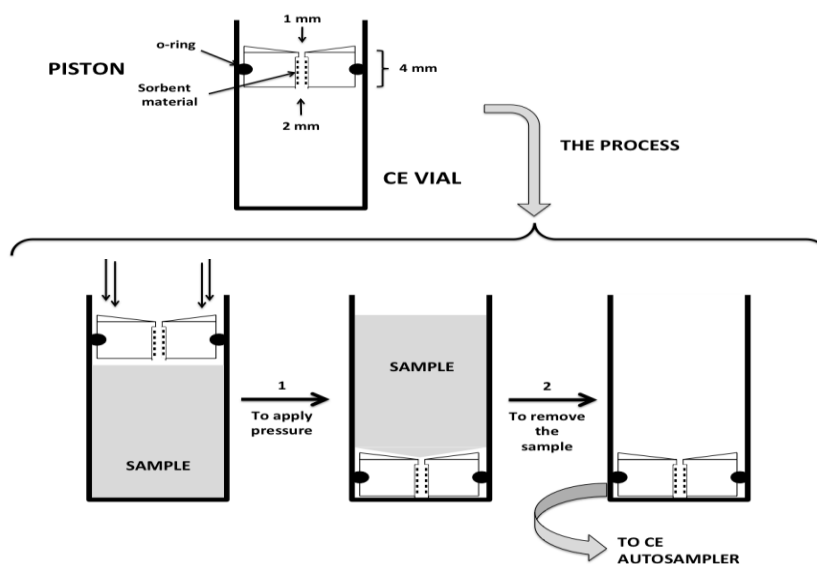
La impregnación de ambas unidades se llevó a cabo mediante un procedimiento sencillo que constó de dos pasos, (i) sumergir las fibras en el gel y (ii) eliminar el exceso del mismo “frotando” la superficie de la fibra cuidadosamente con papel satinado.



**Figura 2.** Sistemas de extracción desarrollados: a) dispositivo para SPE y b) dispositivo para SPME.

- ✓ Acoplamiento en línea del gel a un equipo de electroforesis capilar

El acoplamiento en línea del tratamiento de muestra con el equipo de electroforesis capilar se llevó a cabo realizando una modificación en el mismo vial de muestra de EC tal y como puede verse en la figura 3. La unidad de tratamiento de muestra puede definirse como un pistón, que se mueve dentro del vial. En la parte central se coloca el gel, a través del cual pasará primero la muestra y después el eluyente. El proceso de extracción implica dos etapas. En la primera etapa tiene lugar la preconcentración de los analitos (etapa que tiene lugar fuera del equipo) mientras que la elución y determinación de los mismos se produce en el inyector automático del equipo de EC.

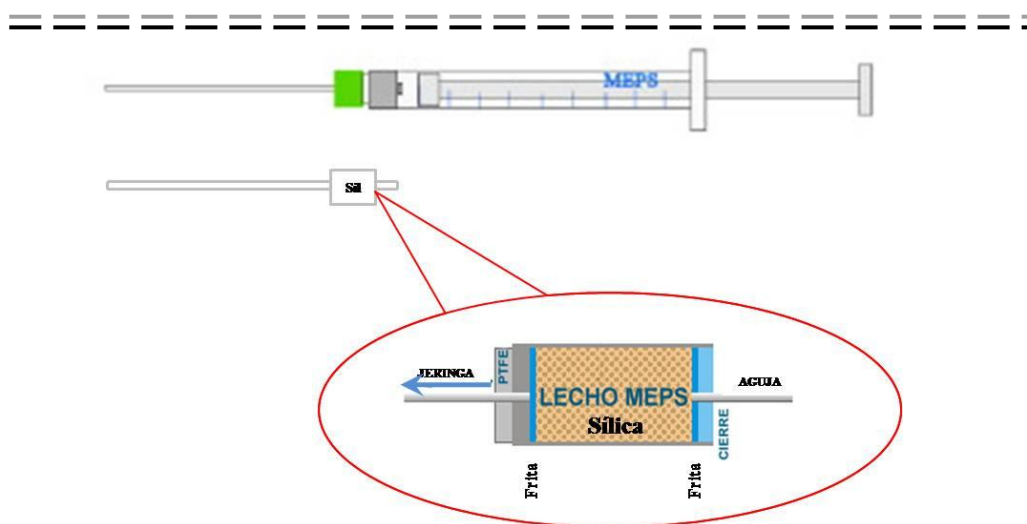


**Figura 3.** Modificación del vial de EC para realizar acoplamiento en línea.

## 2) Microextracción por sorbentes empaquetados (MEPS)

El empleo de MEPS representa un enfoque novedoso para el tratamiento de muestras y básicamente consiste en una miniaturización de la extracción en fase sólida convencional (SPE). Los materiales absorbentes de la SPE, en este caso sílica, se encuentran empaquetados en el cartucho MEPS que está integrado en una jeringa de pequeño volumen, del orden de los microlitros. La figura 4 representa un esquema del dispositivo MEPS empleado.

Para la automatización del tratamiento de muestra se acoplaron los MEPS a una bomba de jeringa Cavro XP 3000 controlada por ordenador con el software Sagittarius versión 3.0 proporcionado por el grupo de Análisis Químico y Espectroscopía Vibracional de la Universidad Tecnológica de Viena, Austria.



**Figura 4.** Esquema de la jeringa y del cartucho MEPS integrado en la misma.

### 3) Extracción en fase sólida con sorbente modificado (CNTs/C<sub>18</sub>)

El sorbente híbrido (CNTs/C<sub>18</sub>) se obtuvo a través del siguiente procedimiento: 2 mg de nanotubos de carbono multicapa se mezclaron manualmente con una mínima cantidad de líquido iónico (Hmim PF<sub>6</sub>) hasta obtener una mezcla homogénea. Posteriormente, se añadieron sucesivas cantidades de LI hasta llegar a un volumen final de 1 mL. Para asegurar la ausencia de agregados, el sistema se sometió a ultrasonidos durante 15 min a 60Hz. A continuación, 200 mg de material sorbente comercial C<sub>18</sub> se añadieron a la mezcla y se homogeneizaron mediante agitación manual. Posteriormente, la mezcla resultante se centrifugó a 4.500 rpm durante 15 minutos para eliminar el LI sobrenadante. El sólido se lavó tres veces con metanol para eliminar el exceso de LI. En cada etapa de lavado, el sólido se resuspendía en 4 mL de metanol y se centrifugaba. Finalmente, el sorbente modificado se dejó secar a temperatura ambiente.

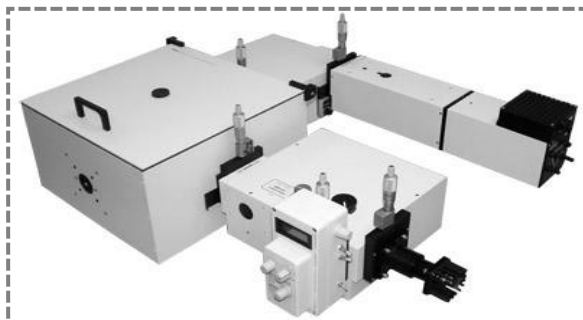
Para llevar a cabo la preconcentración de los analitos, 20 mg del material sorbente sintetizado se empaquetaron en cartuchos de SPE con un diámetro de 6 mm.

## INSTRUMENTACIÓN

En el desarrollo experimental de la presente Tesis Doctoral se ha hecho uso de diversos equipos instrumentales tales como: espectrofluorímetro, electroforesis capilar, espectrómetro Raman y microscopio de transmisión electrónica.

### Espectrofluorímetro.

Todos los espectros de absorción y de emisión de fluorescencia se obtuvieron en un espectrofluorímetro PTI Quanta Master TM



(Photon Technology International) equipado con una lámpara de arco de Xenón de 75W y un sistema de detección modelo 814 PTM. La recolección de datos y el control del instrumento se hace mediante el software Félix 32. Todas las mediciones ópticas se llevaron a cabo a temperatura ambiente y en cubetas de cuarzo de diferentes volúmenes según el requerimiento de la aplicación concreta.

### Electroforesis capilar (EC).

La electroforesis capilar se realizó en un instrumento P/ACE MDQ Beckman Coulter (Palo Alto, CA, EE.UU.) equipado con un detector UV-Vis de diodos en fila (DAD). Los capilares de sílice fundida utilizados fueron de 50 y 75  $\mu\text{m}$  de diámetro interno. Todas las muestras se inyectaron en el

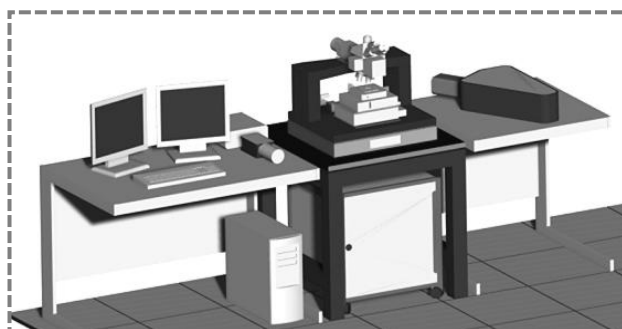


modo hidrodinámico y polaridad positiva. Parámetros como longitud de onda de detección, voltaje y temperatura capilar se adecuaron a cada aplicación concreta. El software Karat 32 controla toda la configuración instrumental y se usa para procesar los datos obtenidos.

### **Espectrómetro Raman.**

El equipo Raman está compuesto por un microscopio confocal de Raman (CRM) alpha500 R equipado con un láser de NdYag de 532 nm y un espectrómetro WITEC

UHTS 300 y una cámara DU970N-BV (EMCCD) (16 x 16  $\mu\text{m}$  tamaño de pixel, 1600 x 200 pixeles). Los objetivos utilizados fueron 100x/1.25,  $\infty/0,17$ ,



WD 0,18 mm y 20x/0.4,  $\infty/0,17$ , WD 3,8 mm. El control del equipo y el tratamiento de los datos se lleva a cabo mediante el software WITEC Proyect Plus.

### **Microscopio de transmisión electrónica.**

El microscopio empleado fue un modelo PHILIPS CM-10 con una resolución de puntos de 0.5 nm y 0.34 líneas. Las muestras se colocaron en rejillas de “Formvar Carbon Film”.

## **OTROS INSTRUMENTOS, APARATOS Y MATERIALES**

- Balanza analítica de precisión. (Ohaus, Barcelona, España), empleada en la preparación de patrones y muestras.

- pH-Metro. (Crison, Barcelona, España), usado en la preparación de muestras y tampones electroforéticos.
- Baño de ultrasonidos (J.P. Selecta, Barcelona, España).
- Agitador magnético (Selecta), utilizado en la homogeneización de muestras.
- Bomba de jeringa Cavro XP3000 controlada por ordenador (software Sagittarius versión 3.0).
- Centrifuga (J.P. Selecta, Barcelona, España).
- Equipo de agua Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EEUU).
- Material de vidrio clase A. Empleado para la preparación de patrones, medida de volúmenes y desarrollo de algunas de las técnicas de extracción presentadas en esta Memoria. En todo caso el material se lavó antes de uso con una disolución jabonosa neutra y posteriormente con agua destilada, metanol y el disolvente a utilizar.
- Jeringas de vidrio y micropipetas. Se han utilizado para la preparación de muestras y recuperación del eluyente en los diferentes trabajos realizados.
- Envases de vidrio para el correcto almacenamiento de los estándares y muestras.

- Microcubetas de cuarzo para llevar a cabo las medidas fluorimétricas.
- Crisoles de cerámica para la preparación de los geles.
- Gradilla de acero inoxidable para las medidas Raman.

## MUESTRAS

En el trabajo experimental presentado en esta Memoria se han analizado diversos tipos de muestras:

- Agua: Los trabajos descritos en los capítulos 4 y 5 se han aplicado a muestras de aguas de interés ambiental (río). Las muestras recolectadas se almacenaron en frascos de vidrio ámbar sin dejar espacio de cabeza para evitar la volatilización de los analitos. Se almacenaron en oscuridad y a 4 °C hasta su análisis. Las muestras fueron colectadas de varios efluentes del Rio Guadalquivir a su paso por Córdoba (Andalucía).
- Leche: Uno de los trabajos descritos en el capítulo 5 se aplicó a diferentes muestras de leche comerciales.

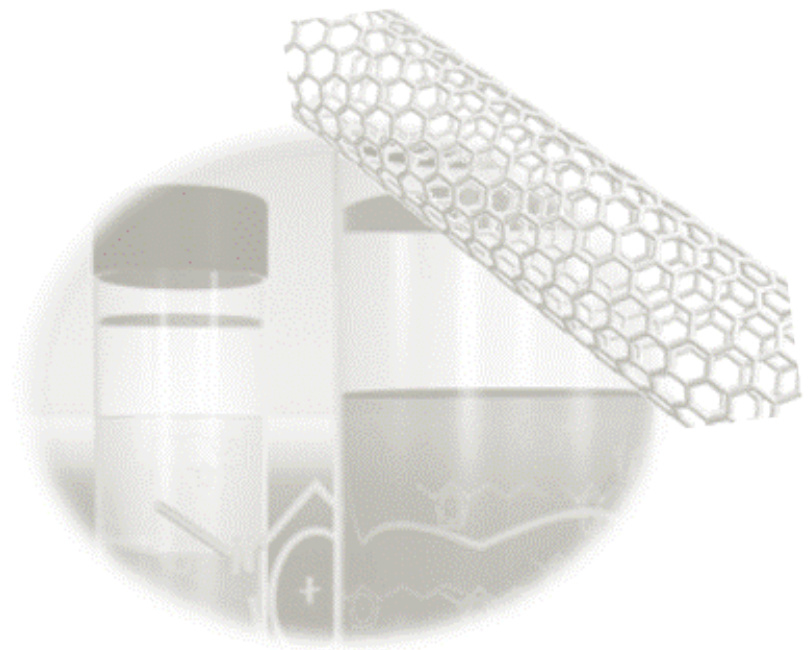


## **GESTIÓN DE RESIDUOS**

Con el fin de evitar cualquier tipo de contaminación, todas las disoluciones preparadas conteniendo analitos tóxicos así como el material desechable impregnado con los mismos se desechó correctamente en recipientes destinados para tal fin. Dichos recipientes son posteriormente gestionados por un servicio externo.

## Capítulo 3

# Caracterización de Geles





Fukushima y colaboradores [1] fueron los primeros en observar que mediante la adecuada combinación de CNTs y LIs se obtenían unas nuevas sustancias de aspecto gelatinoso a las que denominaron “soft materials” o “bucky gels”, las cuales se sospechaba que tendrían unas excelentes propiedades. Dado que los geles están constituidos por líquido iónico y nanotubos de carbono, sus propiedades pueden inferirse de las propiedades o características de ambos materiales. Así, es posible asumir que los geles van a presentar una alta estabilidad física (térmica y en disolventes) y que podrían ser empleados como sorbentes en etapas de tratamiento de muestra.

Partiendo de estos antecedentes, en el apartado 3.1. del presente capítulo se aborda el estudio de las propiedades físico-químicas de diferentes geles. Para ello se prepararon diferentes geles a partir de la combinación del LI Hmim PF<sub>6</sub> con 8 tipos diferentes de nanotubos de carbono (MWNTs y SWNTs). La primera parte del trabajo tiene como objetivo estudiar y comparar la integridad (estabilidad en contacto con disolvente) de los diferentes geles. En segundo lugar se evalúan y comparan las propiedades sorbentes de los mismos. También se establece una relación entre ambas propiedades analíticas estudiadas y los espectros Raman característicos de cada nanotubo de carbono empleado.

Además del estudio de las principales propiedades que presentan los geles es importante evaluar el proceso de obtención de los mismos. Tal y como se ha descrito anteriormente los geles se obtienen mediante la adecuada combinación de CNTs y LIs, es decir, no todas las relaciones LI/CNTs son apropiadas para la formación de geles, sino que es necesario tener una

concentración óptima de nanotubos de carbono en el LI. Esta concentración es lo que se denomina concentración crítica de gelificación (CCG).

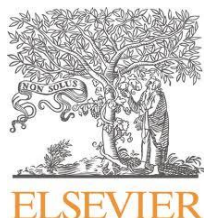
Hasta ahora, la CCG se ha determinado mediante complejas medidas reológicas, estudiando el cambio en alguna propiedad de las mezclas LI/CNTs. Así, en el apartado 3.2. de este capítulo se propone un método rápido y simple de determinación de la CCG de geles de diferentes CNTs y el LI Hmim PF<sub>6</sub> a partir de medidas directas de fluorescencia. El método descrito se basa en la distinta solubilidad que presenta el LI libre y el LI que forma parte del gel en disolvente orgánico. Este método es posible gracias a una propiedad principal de los geles como es su elevada integridad física gracias a la fuerte unión establecida entre los nanotubos de carbono y el líquido iónico. Esta interacción afecta directamente a la solubilidad del LI, de manera que cuando se forma el gel, existe una disminución drástica de la solubilidad del LI. Además, se registran y describen los espectros Raman característicos de los diferentes geles.

[1] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii, T. Aida, *Science* 300 (2003) 2072.

### **3.1. Effect of carbon nanotubes on properties of soft materials based on carbon nanotubes-ionic liquid combinations**







Talanta

D.O.I. 10.1016/j.talanta.2013.02.030.



**Effect of carbon nanotubes on properties of soft materials  
based on carbon nanotubes-ionic liquid combinations**

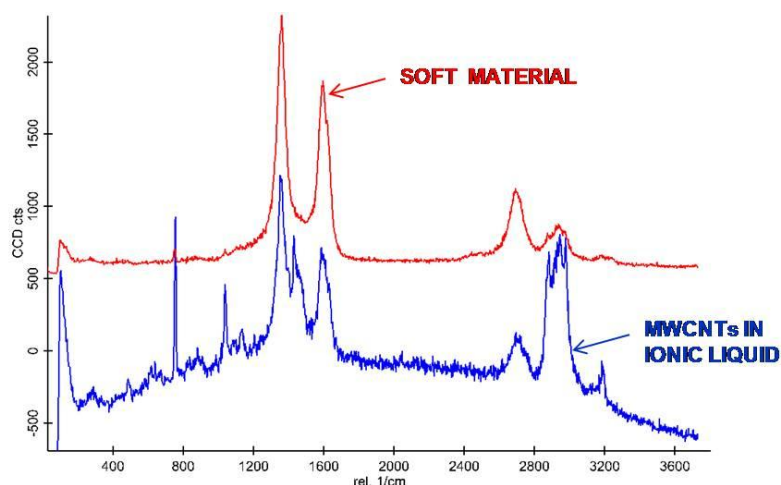
M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel

*Department of Analytical Chemistry, University of Córdoba, Campus de Rabanales, E-14071 Córdoba, Spain*

Soft materials resulting from the combination of carbon nanotubes with ionic liquids have aroused analytical interest; thank to their peculiar characteristics. This paper compares the sorption capacity of eight different soft materials obtained from the combination of 1-hexyl 3-methylimidazolium hexafluorophosphate (ionic liquid) with different types of carbon nanotubes. The main characteristics of carbon nanotubes were established by Raman spectroscopy. The results obtained pointed out the critical role of the carbon nanotube types on the stability as well as the sorption capacity of the soft material. By using the adequate carbon nanotube it is possible to improve the LOD 4 times when they are used as sorbent materials for SPE. Working in the recommended conditions the LOD for the analysis of 5 mL of water sample was 5  $\mu\text{g/L}$  of fluoranthene and the precision 5.9%.



## Graphical abstract



## 1. Introduction

In analytical chemistry, the sample preparation step is normally a bottleneck, in fact, sample preparation gradually becomes a major part of analysis, capable of taking up to 80% of the total time of a complete separation-based analytical process [1]. Although, in past years, several sample treatment systems have been described, in routine laboratories SPE and SPME are probably the most used because they have high reproducibility or robustness [2]. Analytical evolutions of these strategies have been mainly performed in the field of new sorbents as well as in the field of the miniaturization. In general, recent advances in new sorbents are focused on nanotechnology, polymers, molecularly imprinted polymers (MIPs), sol-gel technology and immunoaffinity-based coatings including immunosorbents with covalent immobilized antibodies or antigens, which have high affinity to the corresponding antigens, or antibodies, allowing the selective extraction

(immunoaffinity extraction) from the sample [3,4]. Although the immunosorbents have high selectivity [5], they are instable in most cases and they are only available at high cost [6]. One alternative is the molecularly imprinted polymers because they have a low cost, are stable, and can be used without loss of activity [7]. However, they are difficult to synthesize. Although with a lower selectivity with regard to antibodies or molecularly imprinted polymers, nanoparticles can be an effective alternative in many applications. To this end, CNTs have attracted much attention as promising materials, which are extensively studied in order to make use of their unique structure and remarkable properties. Their strong adsorption affinity to a wide variety of organic compounds, together with their large adsorption surface makes them excellent material for SPE and SPME [8]. CNTs have been also proposed for the determination of many analytes in different sample matrices [9]. One of the most important short-comings of carbon nanotubes are their tendency to aggregate, which affects the adsorption [10]. From one part, aggregation reduces the effective active surface of carbon nanotube and from the other part, aggregation allows the adsorption in interstitial places which can be positive for some applications but extremely difficult to be reproduced by simple mechanical packing of the nanomaterial.

Recently a new family of compounds, the so called soft material or gel resulting from the combination of carbon nanotubes with ionic liquids has been described [11]. Soft materials are interesting from the analytical point of view because they combine the properties of ionic liquids and the properties of carbon nanotubes. In addition, they present for some properties a synergistic effect, probably due to the special configuration of carbon

nanotubes. This soft material has been widely used in analytical chemistry to develop electrochemical sensors [12] and to perform sample treatment [13]. Then, the aim of this work is to study how carbon nanotubes affect to the analytical properties of the soft material concretely their chemical stability and sorption capacity to perform solid phase extraction of organic compounds. PAHs have been selected as target analytes for this study.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Reagents and standards

The ionic liquid 1-hexyl 3-methylimidazolium hexafluorophosphate (Hmim PF<sub>6</sub>) > 99% from MERCK (Darmstadt, Germany) and eight different types of carbon nanotubes were used to prepare the bucky gels. Table 1 summarizes the main characteristics of the carbon nanotubes used in this work.

Individual standard stock solution containing 1000 mg·L<sup>-1</sup> of fluoranthene (Sigma-Aldrich) was prepared in methanol. Working solution of fluoranthene was made by using purified water (18 MΩ) from a Milli-Q water purified system (Millipore, Bedford, MA, USA). Hexane, methanol, acetonitrile and ethyl acetate from Panreac (HPLC-grade) were used as solvents. Acetonitrile for fluorescence measurements was from Fluka.

Ammonium acetate, formic acid (Sigma-Aldrich) and HPLC-grade methanol (Panreac Química, S.A.; Barcelona, Spain) were used to prepare the

BGE. Potassium hydroxide (MERCK; Darmstadt, Germany) was used for capillary conditioning.

**Table 1.** Characteristics of carbon nanotubes and recommended carbon nanotube concentration to prepare the soft material in each case.

	Diameter (nm)	Length (µm)	Functionalization (wt%)	Purity	Soft material CNT (%w/w)	Supplier
MWNTs-1	5-20	1-10	-	> 95 %	3.7	Bayer (Germany)
MWNTs-2	110-170	2	-	> 90 %	4.4	Mer (Arizona, USA)
MWNTs-3	9.5	1.5	-	90 %	1.9	Nanocyl (Belgium)
MWNTs-4	10-30	10-30	-	>90 wt %	3	Cheap-Tubes (USA)
MWNTs-5	10-30	10-30	-OH 2.5	>90 wt %	2.6	Cheap-Tubes (USA)
MWNTs-6	10-30	10-30	-COOH 1.6	>90 wt %	3.7	Cheap-Tubes (USA)
MWNTs-7 <sup>a</sup>	10-20	5-15 nm	-	>95%	2.6	NTP Ltd. (China)
SWNTs	<2	5-15	-	SW: 50%	7.5	NTP Ltd. (China)

<sup>a</sup> Aligned-CNT

## 2.2. Instrumentation

Fluorescence emission spectra were measured on a PTIQuantaMaster™ Spectrofluorometer (Photon Technology International) equipped with a 75W xenon short arc lamp and the model 814 PTM detection system. Felix 32 software was used for fluorescence data collection and analysis, which also controlled the whole instrument. All optical measurements were carried out in 10-mm quartz microcuvettes at room temperature under ambient conditions.

Raman spectra were measured on a Confocal Raman Microscope (CRM) (alpha500 R) equipped with a frequency doubled NdYAG laser with 532nm excitation. For the analysis using the alpha500 R, a WITec UHTS 300 spectrometer and a DU970N-BV (EMCCD) (16 x 16 μm pixel size, 1600 x 200 pixels) camera are additionally connected to the system. WITec Project Plus software was used for advanced data evaluation for Confocal Raman Microscopy.

Capillary electrophoresis was performed on a Beckman Coulter (Palo Alto, CA, USA) MDQ instrument equipped with an on-column UV detector and a diode array detector (DAD). The uncoated fused-silica capillary used was 50 μm I.D., and 375 mm O.D. The instrumental setup was controlled, and data acquired and processed using a 32 Karat software.

## 2.3. Preparation of the soft materials

The soft material was prepared by mixing appropriate amount of carbon nanotubes with 200 μL of IL. The suspension formed was then ground in an

agate mortar with a pestle. After that the suspension turned viscous, affording a soft material like a gel. The concentration selected for each nanotube to prepare the soft material is indicated in table 1. This concentration, close to the critical gel concentration, was determined experimentally adding increased amount of carbon nanotubes to the ionic liquid until the absence of free ionic liquid was observed as a second phase.

#### **2.4. Raman characterization of soft material**

The Raman spectra of the soft material and carbon nanotubes were measured with a 20 x /0.4,  $\infty$ /0.17, WD 3.8 mm objective. For measurements, the soft material was placed into 1 mm hole in a stainless steel plate.

#### **2.5. Determination of solubility of ionic liquid from the soft material. Stability**

The solubility measurement was carried out putting in contact 5 mg of soft material immobilized on cotton fibers with 1 mL of the organic solvent. After 5 min, the organic solvent was collected and removed with an air stream. Finally the ionic liquid was reconstituted in 1 ml methanol. The methanolic solution of solubilized ionic liquid was diluted and analyzed by CE. For CE analysis the BGE consisted of 100 mM ammonium acetate pH = 7.7 in methanol. The samples were injected in the hydrodynamic mode at 0.5 psi for 15 s. Tests were carried out in the positive polarity mode, a constant voltage of 10 kV and an overimposed pressure of 50 psi in both vials in order to avoid the formation of bubbles which can occur due to the organic dissolvent analysis. Measurement was performed at 210 nm.

## 2.6. Determination of preconcentration capacity of the soft material

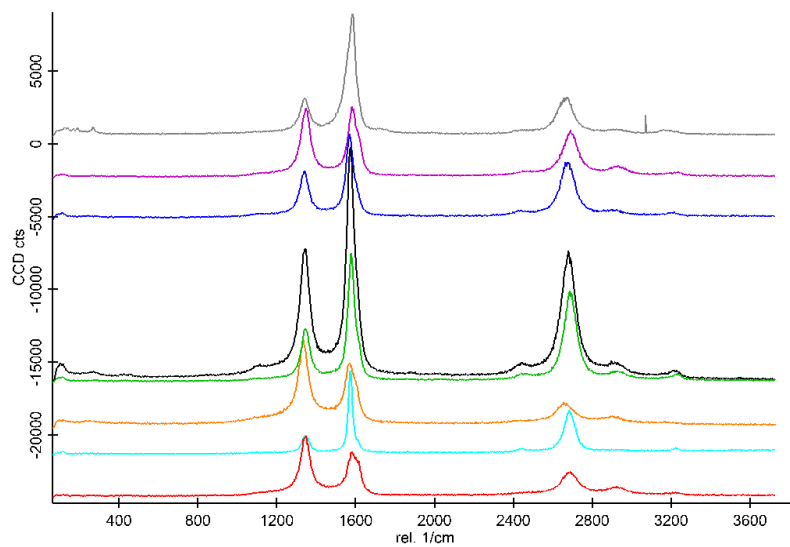
To study the preconcentration capacity of the soft material, fluoranthene was selected as an analyte model. The method used was a modification of [14]. Briefly, fiber cotton having a surface area of  $16.3 \text{ mm}^2$  and impregnated with the soft material was immersed in 5 ml of fluoranthene standard of 0.5 mg/L to perform the preconcentration. Afterwards, the fiber was washed with water and dried at room temperature. Finally, the fiber was immersed in 1 mL of acetonitrile to perform the elution of the analytes (5-10 min), and then 300  $\mu\text{L}$  of acetonitrile was added into the microcuvette to measure the fluorescence. The spectra were registered with  $\lambda_{\text{exc}} = 341 \text{ nm}$  and  $\lambda_{\text{em}} = 440 \text{ nm}$ . The slit widths for excitation and emission were both 3 nm.

## 3. Results and discussion

This section describes the characterization of carbon nanotubes from their Raman spectrum. Then, considering the properties of carbon nanotubes, the formation of soft material or bucky gel by mixing them with ionic liquid is also presented. Then, the analytical figures of merit resulting from the study of the sorption process of fluoranthene for the different soft materials are determined and compared.

Table 1 summarizes the characteristics of the carbon nanotubes studied in this work and also the information typically provided from suppliers and manufacturers. As can be seen this information is limited to dimensional information as well as some indications about purity. In this way, it must be remarked that synthesis procedures result in a mixture of carbon nanotubes

with different chiralities and purities. In order to characterize carbon nanotubes, the Raman spectrum was recorded. Spectrum is depicted in Fig. 1.



**Figure 1.** Raman spectrum of carbon nanotubes. The spectra from bottom to top are: MWNTs-1, MWNTs-2, MWNTs-3, MWNTs-4, MWNTs-5, MWNTs-6, MWNTs-7 and SWNTs.

Interpretation was based on the following facts: (i) The D-band around  $1350\text{ cm}^{-1}$  is sensitive to structural defects in the graphitic  $\text{sp}^2$  network, for example it marks the presence of carbonaceous impurities such as amorphous carbon particles [15-16]; (ii) The intensity ratio of the tangential mode in carbon nanotube (G-band) with regard to the D-band can be related with purity [17]. When there are fewer carbon impurities, then the G/D ratio can be used as an index related with the presence of defects on the sidewall of the nanotube [18]; (iii) The bandwidth ratio of G and D bands can be related with



the presence of defect  $sp^3$  in the structure. Table 2 shows the information obtained for the analysis of the eight types of carbon nanotubes.

**Table 2.** Raman spectroscopy analysis of carbon nanotubes.

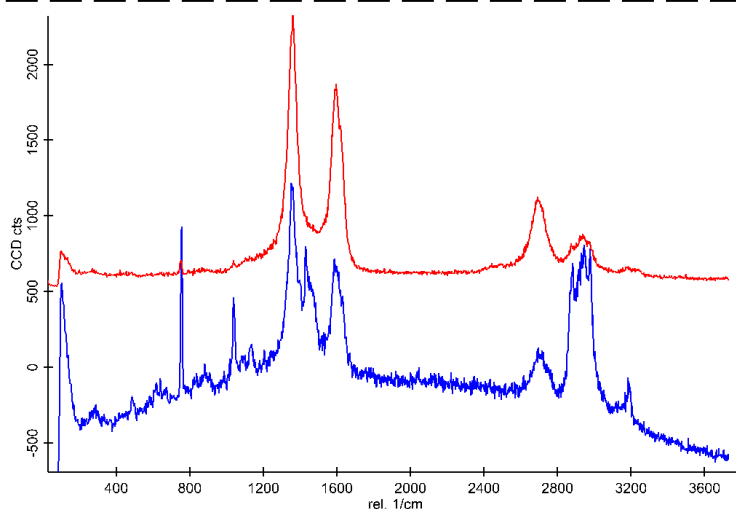
	<b>Intensity D-band</b>	<b>Bandwidth D-band (<math>cm^{-1}</math>)</b>	<b>Intensity G/D ratio</b>	<b>Bandwidth G/D ratio</b>
<b>MWNTs-1</b>	3697	55	0.70	1.30
<b>MWNTs-2</b>	1094	43	5.00	0.51
<b>MWNTs-3</b>	5048	55	0.69	1.20
<b>MWNTs-4</b>	3215	51	2.60	0.80
<b>MWNTs-5</b>	7656	52	1.88	0.90
<b>MWNTs-6</b>	2826	49	1.90	0.94
<b>MWNTs-7</b>	4241	52	1.03	1.20
<b>SWNTs</b>	2053	52	3.80	0.96

The main conclusions of the spectral analysis can be summarized as follows: (i) according to D-band symmetry MWNTs-1, MWNTs-3 and MWNTs-7 are the most pure; (ii) MWNTs-3 present lower defects on the sidewall; (iii) MWNTs-2 present the higher content in amorphous organic carbon particles; and (iv) MWNTs-6 compared with MWNTs-4 present a higher number of defects, probably this defects have been produced during chemical functionalization.

In table 1 the concentration of CNTs required to form the soft material or gel, it so called critical gel concentration, which has been determined experimentally as the minimum amount of carbon nanotubes required to avoid the presence of free ionic liquid as a second phase is presented. If we relate this information with the characteristics of carbon nanotubes it can be concluded that the formation of the soft material is improved with the purity of carbon nanotubes. The presence of sidewall defects as well as the presence of amorphous carbon material has a negative effect on the formation of the soft material. The results obtained also pointed out that multiwalled carbon nanotubes easily interact with the ionic liquid to form the gel, in other words lower amounts are dispersed and oriented to form the network of the gel.

As it was indicated before, in the gel the amount of free ionic liquid can be considered negligible. In fact after centrifugation it is not possible to separate the ionic liquid from the gel. This high interaction between the carbon nanotube and the ionic liquid it is also observed in the Raman spectra. As a representative example Fig. 2 shows the Raman spectrum obtained for the gel. Raman spectrum of the soft material (above spectrum) is the result of the combination of carbon nanotube and ionic liquid spectra, being possible to distinguish the typical bands of solid MWNTs-1 (D, G and G'), although less intense than solid one, and a small band at  $750\text{ cm}^{-1}$  corresponding to the ionic liquid anion ( $\text{PF}_6^-$ ). On the other hand, for the mixture of low concentration of MWNTs-1/IL (bottom spectrum), the Raman spectrum shows a decrease in the CNTs bands and an increase in the ionic liquid bands. As can be seen in comparison with the spectrum obtained with a lower amount of carbon nanotubes dissolved in IL, the formation of the gel results

in a clear diminution of the fluorescence and stability of the baseline. When the gel is formed the strong interaction of the ionic liquid with the carbon nanotube avoids the fluorescence as well as the intensity of the Raman bands of IL.



**Figure 2.** Raman spectrum of a mixture of IL and an amount of MWNTs-1 lower than the necessary to form the soft material (bottom spectrum) and Raman spectrum of soft material obtained from MWNTs-1 (above spectrum).

From the analytical point of view soft materials are mainly used as components of electrochemical sensors or as sorbents to carry out sample treatment of chemical separation. Then, for analytical applications it is important to know the integrity and stability of the soft material as well as the capacity to absorb chemical compounds.

One important characteristic of the soft material (gel) is the integrity and stability of the system LI/CNTs; thanks to the strong binding among carbon nanotubes and the IL by means of strong  $\pi$ - $\pi$  interactions. This strong interaction also affects to the solubility of the IL, which dramatically decrease when the soft material is formed. The stability of the soft material has been tested as their stability in organic solvents. For that methanol, acetonitrile, ethyl acetate and hexane were tested. Table 3 summarises the results obtained expressed as reduction of the solubility of the ionic liquid in the solvents with regard to the solubility obtained with free ionic liquid. Higher reduction means higher gel stability. As can be seen, the stability was good for all the nanotubes; this result demonstrated that it is possible to use organic solvents, for example to elute analyte. The gels obtained from carbon nanotubes of higher purity seem to be more stable (higher diminution of ionic liquid solubility).

**Table 3.** Stability of the soft material. Percentages of reduction of the amount of IL in different solvents.

	Methanol (%)	Acetonitrile (%)	Ethyl acetate (%)	Hexane
MWNTs-1	54	64	51	Quantitative reduction Signal < LOD
MWNTs-2	38	50	41	
MWNTs-3	51	60	39	
MWNTs-4	49	66	30	
MWNTs-5	56	61	46	
MWNTs-6	55	65	43	
MWNTs-7	56	60	44	
SWNTs	57	59	46	

To study the sorption capacity of the soft material, taking into account the results obtained in table 3, acetonitrile was selected as a solvent because it allows the direct fluorescence analysis of fluoranthene. In hexane, fluoranthene was not fluorescent. Table 4 shows the results obtained for the adsorption study. As can be seen, the higher sorption capacity was obtained for MWNTs-3. As can be seen, the limit of detection was four times lower for this carbon nanotubes and the sensitivity expressed as the slope of the calibration graph was three times higher than that obtained for the single walled carbon nanotubes. Although soft materials have mainly been described for single walled carbon nanotubes, the results obtained point out that multiwalled carbon nanotubes are better for this kind of application than single walled carbon nanotube. However, between different multiwalled carbon nanotubes also exists higher differences in the stability and sorption capacity of the soft material. Differences are not only related with the sorption capacity but also with the kinetic. With regard to kinetic, MWNTs-4 shows the highest sorption kinetic (see table 4) controversy, the kinetic of materials having the higher sorption was clearly lower. Probably this fact was due to the combination of adsorption and absorption process. Absorption could lead the preconcentration of higher amounts of analyte but required of higher equilibration time.

**Table 4.** Figures of merit for the preconcentration and fluorescence detection of fluoranthene.

	LOD ( $\mu\text{g/L}$ )	Sensibility normalized	RSD (%)	RECOVERY (%)		
				0.5 h	1 h	4 h
MWNTs-1	13,9	45	8.9	29,0	32,8	65,0
MWNTs-2	7,8	80	6.7	51,4	60,1	65,0
MWNTs-3	5,0	100	5.9	64,6	97,5	102,5
MWNTs-4	6,7	93	6.7	60,2	61,9	59,0
MWNTs-5	7,9	79	10.4	51,0	64,2	64,0
MWNTs-6	10,5	59	12.4	38,3	49,7	49,0
MWNTs-7	12,4	50	8.7	32,5	47,8	47,6
SWNTs	19,3	32	9.7	20,9	25,2	29,0

Results can be summarized in the following points: (i) MWNTs have better preconcentration values for fluoranthene than SWNTs. (ii) High surface area and purity are related with higher sorption capacity of the gel. (iii) Sorption kinetic in the gel is due to adsorption (faster process) and absorption (slower process). The RSD values for consecutives preconcentration steps for each gel were between 5.9% and 12.4%. To this end, it must be remarked that significant differences in the precision was not found. This was attributed to the similar stability observed for all the soft materials studied.

## References

- [1] Y. Chen, Z. Guo, X. Wang, CH. Qiu, J. Chromatogr. A 1184 (2008) 191-219.
- [2] F. Augusto, E. Carasek, R. Gomes Costa Silva, S. Regina Rivellino, A. Domingues Batista, E. Martendal, J. Chromatogr. A 1217 (2010) 2533-2542.
- [3] C. Maissonette, P. Simon, M.C. Hennion, V. Pichon, J. Chromatogr. A, 1120 (2006) 185-193.
- [4] X. Zhang, D. Martens, P.M. Krämer, A.A. Kettrup, X. Liang, J. Chromatogr. A 1102 (2006) 84-90.
- [5] N. Delaunay, V. Pichon, M.C. Hennion, J. Chromatogr. B 745 (2000) 15-37.
- [6] S. Hu, L. Li, X. He, Progr. Chem. 17 (2005) 531-543.
- [7] N. Lavignac, C.J. Allender, K.R. Brain, Anal. Chim. Acta 510 (2004) 139-145.
- [8] M. Valcárcel, S. Cárdenas, B.M. Simonet, Y. Moliner-Martínez, R. Lucena, Trends Anal. Chem. 27 (2008) 34-43.
- [9] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki, Y. Achiba Carbon 38 (2000) 1691-1697.
- [10] Q.H. Yang, P.X. Hou, S. Bai, M.Z. Wang, h.M. Cheng, Chem. Phys. Lett. 345 (2001) 18-24.
- [11] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii, T. Aida, Science 300 (2003) 2072-2074.
- [12] R. Pauliukaite, K. D. Murnaghan, A. P. Doherty, C.M.A. Brett, J. Electroanal. Chem. 633 (2009) 106-112.
- [13] M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel, Anal. Bioanal. Chem. 404 (2012) 903-907.
- [14] M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel, Talanta 104 (2013) 169-172.
- [15] M.E. Itkis, D.E. Perea, R. Jung, S. Niyogi, R.C. Haddon J. Am. Chem. Soc. 10 (2005) 3439-3448.

- [16] A.C. Dillon, T. Gennett, K.M. Jones, J.L. Alleman, P.A. Parilla, M.J. Heben, Adv. Mater. 11 (1999) 1354-1358.
- [17] V.N. Popov, P. Lambin, Phys. Rev. B 73 (2006) 165425.
- [18] K.K. Kim, J.S. Park, S.J Kim, H.Z. Geng, K.H. An, C.M. Yang, K. Sato, R. Saito, Y.H. Li, Phys. Rev. B 76 (2007) 205426.



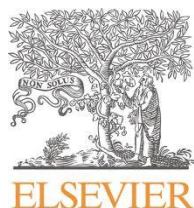


### **3.2. Simple and fast fluorimetric determination of the critical gel concentration of soft nanomaterials**

---

---



Submitted to *Analytica Chimica Acta***ANALYTICA  
CHIMICA  
ACTA**

### **Simple and fast fluorimetric determination of the critical gel concentration of soft nanomaterials**

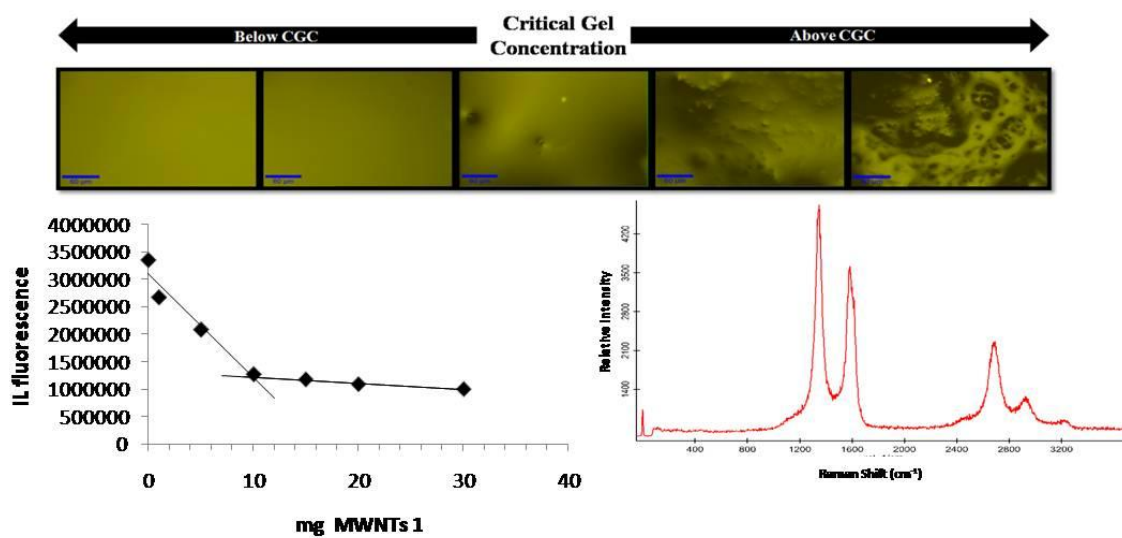
M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel

*Department of Analytical Chemistry, University of Córdoba, Campus de Rabanales, E-14071 Córdoba, Spain*

**Soft materials or gels are new interesting materials resulting from the combination of carbon nanotubes with ionic liquids. However, not all ionic liquid / carbon nanotubes ratios lead to the formation of gels. To form gels it is necessary to have a minimum concentration ratio carbon nanotubes/ionic liquid in the mixture, which is defined as the critical gel concentration (CGC). Since their discovery, this concentration has been determined by means of rheological measurements or by observing a change of physical property in the new material such as density. On the basis of the high stability of gels in solvents, owing to the presence of carbon nanotubes, this paper reports for the first time a rapid and simple method to determine the critical gel concentration in the formation of soft materials by means of fluorescence measurements. We have determined the critical gel concentration of four gels obtained from the combination of three different types of multi walled carbon nanotubes and single walled carbon nanotubes with an ionic liquid (IL)**

1-hexyl 3-methylimidazolium hexafluorophosphate. The main characteristics of carbon nanotubes and gels resulting of them were established by Raman spectroscopy. The proposed methodology is presented as an alternative to traditional complex rheological measurements.

### Graphical abstract



## 1. Introduction

Since their discovery by Iijima [1, 2], carbon nanotubes (CNTs) have attracted much attention as promising materials, which are extensively studied in order to make use of their unique structure and remarkable properties. CNTs provide extraordinary mechanical, electrical, and thermal properties, so numerous potential applications are expected [3]. However, CNTs present a marked tendency to aggregation, which negatively affects reducing their excellent properties. Previously reported dispersants include solid substances that are usable only by the combination with appropriate solvents. Fukushima et al. proposed imidazolium-ion-based ionic liquids (ILs) as a new class of dispersants for CNTs [4].

Ionic liquids are fluid at room temperature and able to disperse CNTs by themselves, affording readily processable gelatinous substances. This feature gives a great advantage over the known examples, since one can “design” soft composite materials directly from the resulting gels [5]. The combination of carbon nanotubes at high concentrations with ionic liquid, leads to the formation of some new materials that have been called "bucky gels", "soft materials" or “gels”, according to criteria of each author. To obtain these materials, CNTs are mixed with an ionic liquid and the suspension formed is ground in an agate mortar with a pestle for about 15 minutes, during which the suspension turned viscous, forming a gel.

Fukushima et al. have fabricated these new materials changing their components according to their future purpose [4-9]. We have also fabricated

soft materials by mixing multi-walled, single-walled and coiled carbon nanotubes with Hmim PF<sub>6</sub> ionic liquid, gels which have been used for different applications [10-12]. In addition, these soft materials have been widely used to fabricate sensors [13, 14].

As described above, gelation occurs in a wide variety of imidazolium-ion-based ionic liquids when grinding with carbon nanotubes, both single walled and multi walled. However, not all IL/CNTs ratios lead to the formation of gels, being necessary to reach a critical gel concentration (CGC). The main properties of soft materials have been determined by means of rheological measurements. Kim and co-workers investigated in detail the rheological properties of a Bmim BF<sub>4</sub> gel with SWNTs [15]. Fukushima et al. [4] also found that the purity of the nanotubes affects the gelation, for example raw-produced SWNTs contaminated with 20 wt% of granular metal catalyst residue produced a much less efficiently gelation. For this reason, having an experimental method to determinate the critical gel concentration for each type of carbon nanotubes results crucial.

From the chemical point of view, an interesting characteristic of the soft material is its chemical stability. When the material is introduced in different solvents, the ionic liquid is partially solubilized in the solvent. In general, the solubility of the ionic liquid is clearly lower in the presence of carbon nanotubes in spite of the fact that there is an ionic liquid excess in the soft material [10]. Thus, we propose a rapid and simple method to determine the critical gel concentration of formation of soft materials from the combination of ionic liquid with carbon nanotubes (multi walled and single walled). In this

work the study of the gelation process of these materials by means of fluorescence measurements has been carried out. Raman spectra were used to characterize the different gels and mixtures formed. To best of our knowledge, a fluorimetric approach to experimentally determine the critical gel concentration has not been previously reported in the literature.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Chemicals

The ionic liquid used was 1-hexyl 3-methylimidazolium hexafluorophosphate (Hmim PF<sub>6</sub>) with a purity > 99% from MERCK (Darmstadt, Germany). Different types of carbon nanotubes (multi walled and single walled) were used to prepare the gels. Table 1 shows the main characteristics of each kind of nanotube.

=====

**Table 1.** Main characteristics of each kind of carbon nanotube.

	<b>Diameter (nm)</b>	<b>Length (<math>\mu</math>m)</b>	<b>Function- nalization</b>	<b>Purity</b>	<b>Supplier</b>
<b>MWNTs 1</b>	5-20	1-10	-	> 95 %	Bayer (Germany)
<b>MWNTs 2</b>	10-30	10-30	-	> 90 %	Cheap-Tubes (USA)
<b>MWNTs 3</b>	110-170	2	-	> 90 %	Mer (Arizona, USA)
<b>SWNTs</b>	< 2	5-15	-	SW~50%	NTP Ltd. (China)

=====



Acetonitrile for fluorescence (Fluka) was used as medium for the fluorescence measurements.

## 2.2. Instrumentation

Absorption and fluorescence emission spectra were measured on a PTIQuntaMaster™ Spectrofluorometer (Photon Technology International) equipped with a 75W Xenon short arc lamp and the model 814 PTM detection system. Felix 32 software was used for fluorescence data collection and analysis which also controlled the whole instrument.

Raman spectra were measured on a Confocal Raman Microscope (CRM) (alpha500 R) equipped with a frequency doubled NdYAG laser with 532nm excitation. For the analysis using the alpha500 R, a WITec UHTS 300 spectrometer and a DU970N-BV (EMCCD) (16 x 16µm pixel size, 1600 x 200 pixels) camera are additionally connected to the system. WITec Project Plus software was used for advanced data evaluation for Confocal Raman Microscopy.

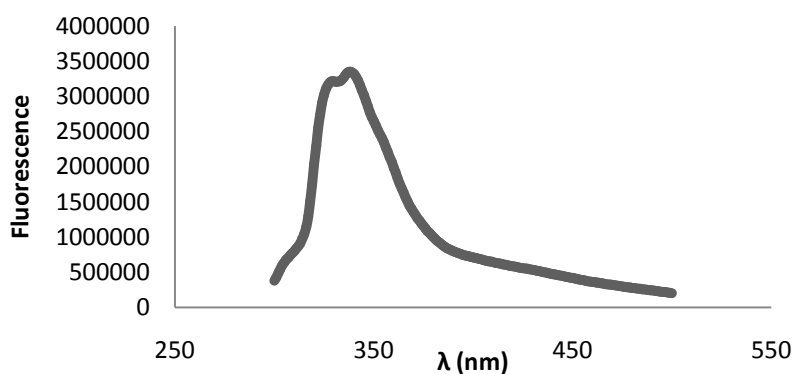
## 2.3. Preparation of mixtures IL-CNTs

To prepare the different mixtures, increasing amounts of the four types of CNTs with 200 µL of ionic liquid (Hmim PF<sub>6</sub>) were mixed. The suspension formed was manually ground in an agate mortar for about 15 minutes in order to obtain the complete dispersion of CNTs in the ionic liquid matrix, which was possible for mixtures with low concentration of CNTs.

In order to study the process of formation of the gel and to determine the critical gel concentration, several mixtures at different ratios IL/CNTs (for each nanotube) in the range of 1- 40 mg were prepared. The same experiment was carried out with fullerene in the range of 1-70 mg of fullerene in 200  $\mu$ L of ionic liquid. However, as described by Fukushima et al. in 2003 [4] no gelation of ionic liquids takes place with other carbon allotropes such as graphite or C60.

#### 2.4. Fluorescence measurements to determine CGC

Ionic liquid native fluorescence in acetonitrile was selected as characteristic parameter related with their solubility. When critical gel concentration is achieved the solubility of IL in solvents dramatically decreases [10], so we can use this fact to establish CGC. To carry out fluorescence measurements we put in contact cotton fibers impregnated with the different CNT/IL mixtures with 1 mL of acetonitrile. After 5 min, the organic solvent was collected and directly measured. Spectra were registered with  $\lambda_{exc}= 285$  nm and  $\lambda_{em}= 338$ nm. The slits width for excitation and emission were both 5 nm. All optical measurements were carried out in 10-mm quartz microcuvettes at room temperature under ambient conditions. Figure 1 shows fluorescence spectrum of the ionic liquid used.



**Figure 1.** Fluorescence spectrum of pure Hmim PF<sub>6</sub>.

## 2.5. Raman characterization

To carry out Raman spectroscopy measurements, samples were prepared by placing a small amount of the CNTs/IL mixtures at different concentrations or solid CNTs into 1 mm hole in a stainless steel plate. The Raman spectrum of the different mixtures IL/CNTs was measured with a 20x/0.4, ∞/ 0.17, WD 3.8 mm objective.

## 3. Results and discussion

This section summarizes the most relevant results obtained in this study focused on experimentally determining the critical gel concentration.

### 3.1. Determination of the critical gel concentration

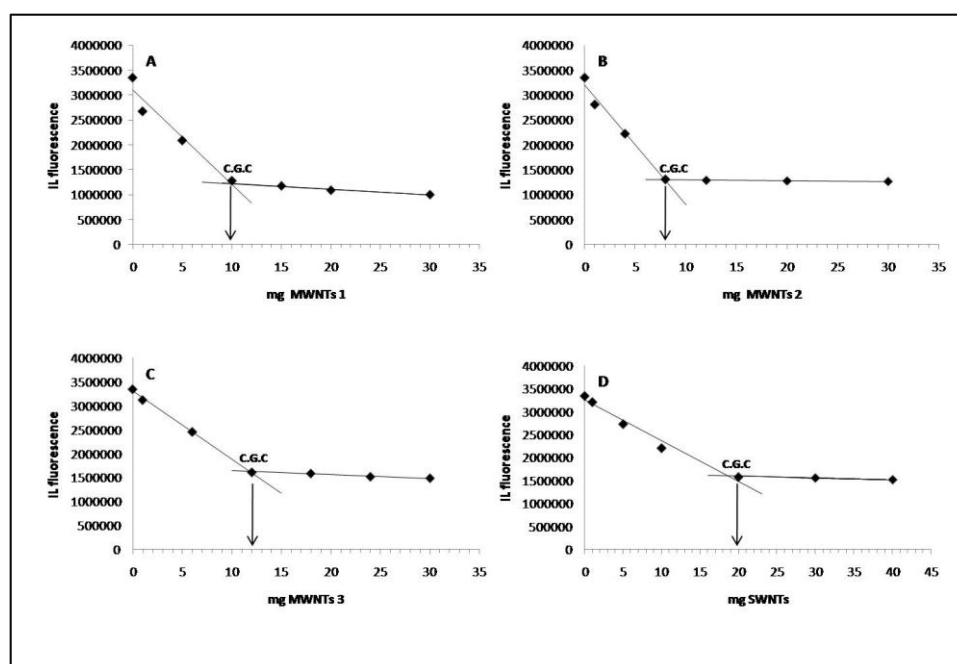
As it was indicated before, it is possible to form gels with the combination of a wide variety of imidazolium-ion-based ionic liquids and carbon nanotubes (SWNTs and MWNTs). However, not all IL/CNTs combination are adequate, being necessary to reach a critical gel concentration (CGC). We have defined this concentration as the minimum concentration of CNTs necessary to form the gel. When the concentration of carbon nanotubes is lower than the critical gel concentration, we can observe the presence of two phases, one of them enriched in IL, which is present in excess. On the other hand, above CGC and from a certain value the loss of integrity of the gel is observed, appearing aggregates of CNTs.

The amount of free ionic liquid in the gel can be considered negligible. In fact, after centrifugation, to separate the ionic liquid from the gel is not possible. One important characteristic of the soft material (gel) is the integrity of the system LI/CNTs thanks to the strong binding among carbon nanotubes and the IL by means of strong  $\pi$ - $\pi$  interactions. This strong interaction also affects to the solubility of the IL, which dramatically decrease when the optimum critical gel concentration is achieved. So, selecting the native fluorescence of IL as characteristic parameter related with their solubility, a simple test to study the formation of the gel based on the solubility of IL in acetonitrile can be performed.

For this study Hmim PF<sub>6</sub> ionic liquid was selected due to the aromatic nature of its cation and because of its extended use in the preparation of gels,

as well as their purity and cost. For this reason, in this case, critical gel concentration only depends on the characteristics and properties of the carbon nanotubes used, such as number of layers, dimensions and purity. As example, the CGC for three different types (diameter length and purity) of multi walled carbon nanotubes and one of single walled carbon nanotubes (see table 1) has been determined. To form the different mixtures 200  $\mu\text{L}$  were fixed as the adequate amount of IL and several concentrations of each CNTs within the range of 1-40 mg were studied in order to assure a representative study. Owing to the high viscosity of the different mixtures, thanks to the presence of IL, its direct impregnation on natural cotton fibers is possible. The cotton fibers impregnated with different mixtures were manually smoothed, to eliminate the excess of material, a process similar to the one used in electrochemistry to fabricate a paste electrode. Finally, CNT-IL mixtures impregnated fibers were immersed in 1 mL of acetonitrile, in which IL is solubilised in an extend related with the amount of CNTs forming the mixture. Figure 2 shows the evolution of the IL fluorescence when increasing CNTs concentration. As it was expected, we observe a dramatic decrease in fluorescence and, therefore, in the solubility of the IL when the CGC is achieved. From this point, the ionic liquid fluorescence or solubility is almost constant. As can be seen, when working with MWNTs the CGC is achieved at low CNT concentration, such as 10, 8 and 12 mg of MWNTs 1, MWNTs 2 and MWNTs 3, respectively. In the case of SWNTs, a high concentration of carbon nanoparticles, 20 mg, is needed to form the gel. This observation is also directly related with carbon nanotube purity. In literature is more common to find this critical gel concentration expressed in %wt of

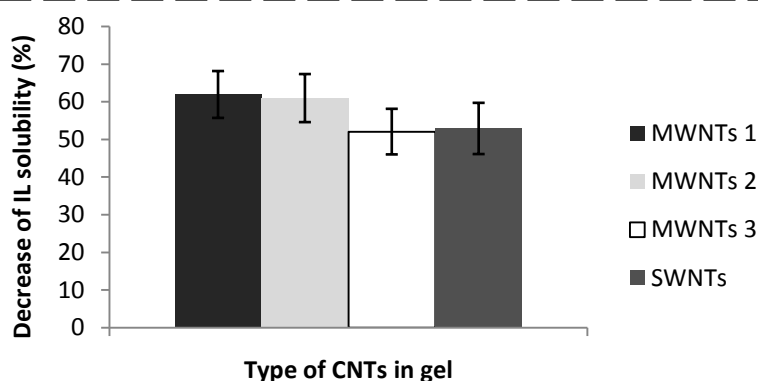
CNTs in the gel. Thus, the values obtained in this study represented a 3.7; 3; 4.4 and 7.5 % wt for MWNTs 1, MWNTs 2, MWNTs 3 and SWNTs.



**Figure 2.** IL fluorescence changes in different mixtures for each type of nanotube studied. Critical gel concentration is indicated. A (MWNTs 1), B (MWNTs 2), C (MWNTs 3) and D (SWNTs). 200  $\mu$ L of ionic liquid were fixed for all mixtures.

Figure 3 depicts the decrease in IL solubility when CGC is achieved for each type of CNT studied. The fluorescence of ionic liquid released into the acetonitrile solution coming from pure IL impregnated in cotton fibers is considered as reference (100% of solubility). The bars show the percentage of IL solubility in gels at CGC with respect to the maximum (when no carbon

nanotube is present). Higher reduction means higher gel integrity. As it can be seen, stability was good for all the nanotubes studied. The gel obtained from carbon nanotubes of higher purity seems to be more stable (higher diminution of ionic liquid solubility). The results of this study showed a variation of only 6%, using 4 new impregnated cotton fibres to carry out the complete process with the optimum gel concentration of each nanotube.



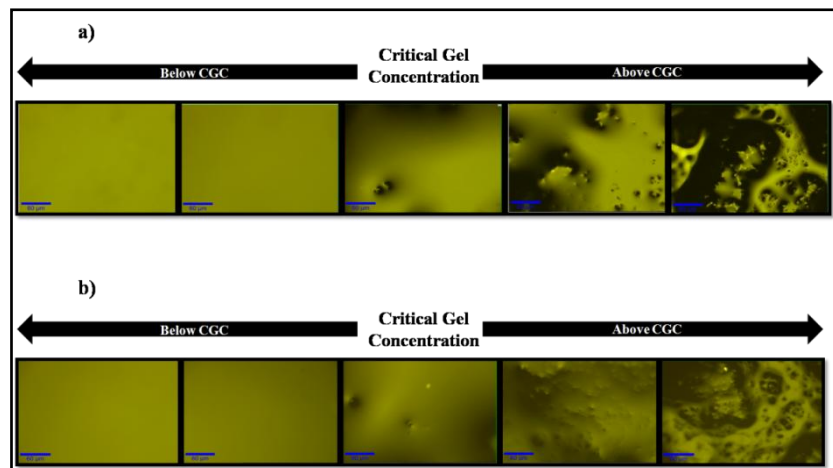
**Figure 3.** Percentage of decrease of IL solubility in acetonitrile when gels of different CNTs (at CGC) impregnated in cotton fibers are put in contact with 1 mL of acetonitrile. The percentage of decrease is calculated by comparing IL solubility (through fluorescence measurements) of pure IL impregnated cotton fibers in acetonitrile (maximum solubility) with the gels ones.

If we compare this simple method to determine the critical gel concentration with the classical based on rheological properties, our methodology is an approximate method that provides a value in a simple and

faster way and can be performed with low amounts of sample compared with those required for a rheometer.

### 3.2. Optical microscope images of the different mixtures of MWNTs and SWNTs

Optical microscope images of mixtures of MWNTs 1 (as an example of MWNTs) and SWNTs were registered with the 20x objective. Figure 4 shows the obtained images. As can be seen, in both cases, when a high concentration of carbon nanotubes is added a porous structure is formed which later results in the formation of aggregates of nanotubes.



**Figure 4.** Optical microscope images take with a 20x objective for mixtures of a) SWNTs at 1, 10, 20, 30 and 40 mg and b) MWNTs 1 at 1, 5, 10, 15 and 20 mg.



At the critical gel concentration we cannot observe the presence of aggregates of CNTs, implying that CNTs are well dispersed within the ionic liquid. Thus, a gelatinous and homogeneous substance is observed.

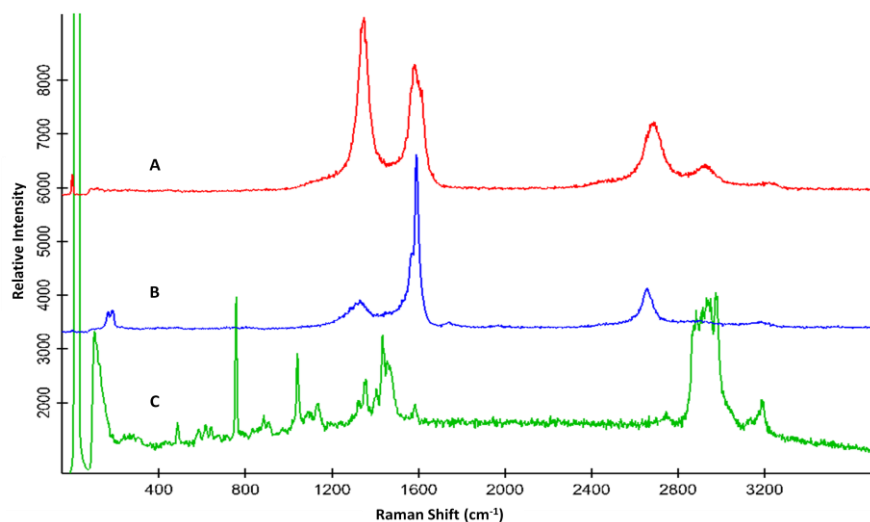
### 3.3. Raman spectrum of solid carbon nanotubes and pure ionic liquid

In order to characterize carbon nanotubes, the Raman spectrum of solid MWNTs 1 and SWNTs was recorded. The most significant Raman spectral features for single-walled carbon nanotubes are the radial breathing mode (RBM, 100–300  $\text{cm}^{-1}$ ), the disorder peak (D peak,  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ), the tangential mode (G band, 1400–1700  $\text{cm}^{-1}$ ), and the second-order overtone of the D peak (G', 2500–2800  $\text{cm}^{-1}$ ) [16]. The RBM band is originated from the out-of-plane tangential acoustic modes of monolayer graphene sheet and all carbon atoms vibrate in phase along the radial direction [17]. It is the characteristic mode for SWNTs. The G-band comprises several tangential modes due to stretching vibrations in SWNT sidewall C–C bonds. Two double resonance features commonly found in the Raman spectra of CNTs bundles are the D-band feature, stemming from the disorder-induced mode in graphite with the same name [18], and its second harmonic, the G' band.

The Raman spectrum of MWNTs 1 exhibits the typical bands for all MWNTs, namely the G -band ( $\sim 1500\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ ), which, like for SWNTs, comprises several tangential modes due to stretching vibrations in MWNT sidewall C-C bonds. The D-band around  $1350 \text{ cm}^{-1}$  is sensitive to structural defects in the graphitic  $\text{sp}^2$  network, for example it marks the presence of

carbonaceous impurities such as amorphous carbon particles [19,20] (ca.  $1287\text{ cm}^{-1}$ ), and its second-order harmonic (G-band,  $2500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ ).

At the ionic liquid Raman spectrum appears several bands being the most significant that around  $\sim 750\text{ cm}^{-1}$  produced by the symmetric stretching of  $\text{PF}_6^-$  anion. Figure 5 shows the typical spectra described above.

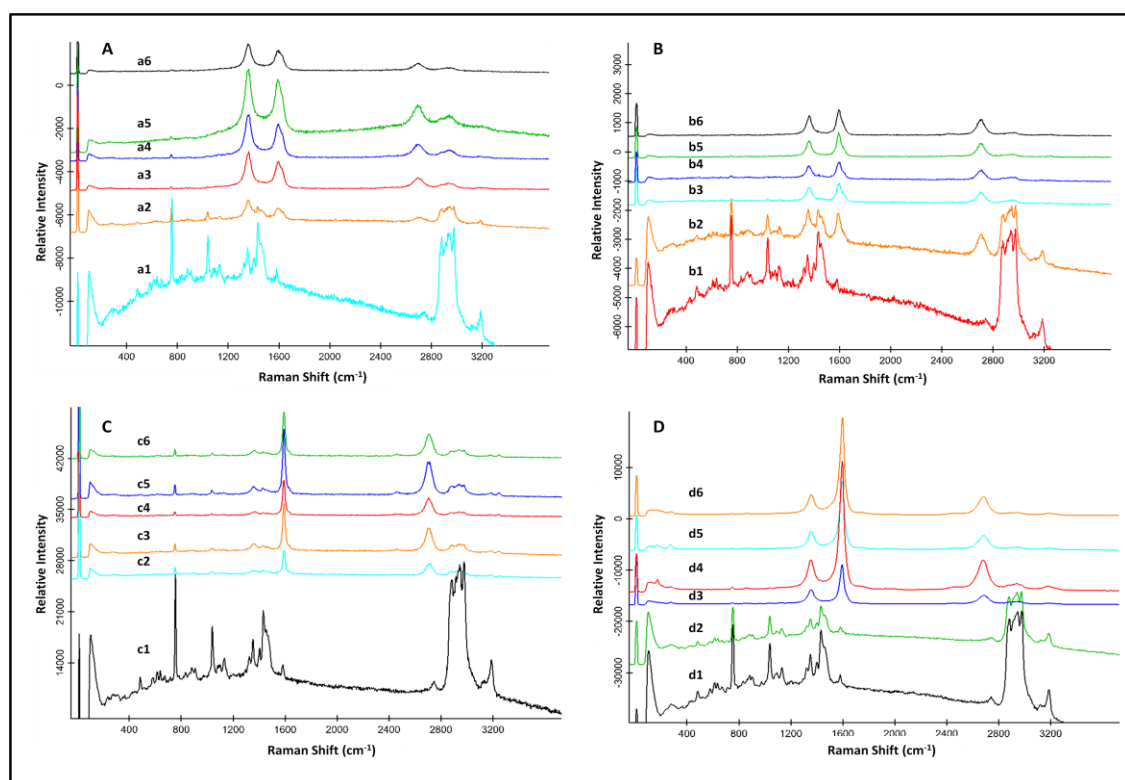


**Figure 5.** Raman spectra of A) MWNTs 1, B) SWNTs and C) IL (Hmim  $\text{PF}_6$ ).

### 3.4. Raman spectrum of the different mixtures of MWNTs and SWNTs

Raman spectroscopy has been used to assess the integrity of MWNTs and SWNTs in Hmim  $\text{PF}_6$  and to provide information about the interaction between carbon nanotubes and ionic liquid. Figure 6 depicts the Raman spectra obtained for different mixtures of each nanotube at the concentration

range studied. As a rule, for all carbon nanotubes studied we can observe that working at concentrations of CNTs upper than CGC the predominant bands are the G-band ( $1590\text{ cm}^{-1}$ ), the D-band ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) and its second-order harmonic ( $G' \sim 2500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ ). In the case of SWNTs, we can also observe the RBM band ( $100\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ ) which is a characteristic mode for them. If we attend to the mixture considered as optimum (a3, b3, c3 and d4 in figure 6), the Raman spectra obtained is the result of the combination of carbon nanotube and ionic liquid spectra, being possible to distinguish the typical bands of solid CNTs (D, G and  $G'$ ), although less intense than solid one, and a small band at  $750\text{ cm}^{-1}$  corresponding to the ionic liquid anion ( $\text{PF}_6^-$ ). When the gel is formed a small shift of the typical bands of the nanotube can be observed. The magnitude of this shift ranged from  $8$  to  $12\text{ cm}^{-1}$ . On the other hand, at low concentration of CNTs, the Raman spectrum of mixtures shows a decrease in the CNTs bands and an increase in the ionic liquid bands. Spectra of the mixtures with less concentration of each CNT are mainly featured by ionic liquid bands (see fig. 6). Moreover, in this case, an increase in the baseline is observed due to the ionic liquid fluorescence. Measurements of the same gel concentration in quintuplicate showed a variation of only 8% as RSD.



**Figure 6.** Raman spectra obtained for different mixtures CNT/IL of each carbon nanotube at the concentration range studied. **A)** MWNTs 1 at 1, 5, 10, 15, 20, 30 mg in ionic liquid, indicated as a1 to a6 respectively. **B)** MWNTs 2 at 1, 4, 8, 12, 20, 30 mg in ionic liquid, indicated as b1 to b6 respectively. **C)** MWNTs 3 at 1, 6, 12, 18, 24, 30 mg in ionic liquid, indicated as c1 to c6 respectively. **D)** SWNTs at 1, 5, 10, 20, 30, 40 mg in ionic liquid, indicated as d1 to d6 respectively.

### 3.5. Evaluation of D/G band intensity ratio

Mixtures of the different types of carbon nanotubes and ionic liquid were prepared and measured with the optimum conditions. The ratio of intensity of D/G bands was calculated for each mixture with different concentrations of each carbon nanotube. The intensity ratio of the D and G peaks ( $I_D/I_G$ ) refers to the ratio of the height of each peak after subtracting the baseline. Table 2 shows the intensity of individual D and G bands and the calculated ratio ( $I_D/I_G$ ) values.

**Table 2.**  $I_D/I_G$  ratio for each CNTs type/IL mixture in all concentration range considered.

		Raman Intensity			
		CNT concentration (mg)	$I_{1350}$	$I_{1592}$	$I_D/I_G$
MWNTs 1	1	-	-	-	-
	5	-	505	-	-
	10	1573	1125	1.4	
	15	1835	1421	1.3	
	20	2729	2252	1.2	
	30	1151	869	1.3	
MWNTs 2	1	-	-	-	-
	4	-	400	-	-
	8	410	606	0.7	
	12	396	520	0.8	
	20	517	803	0.6	
	30	617	817	0.7	

MWNTs 3	1	-	-	-
	6	-	1202	-
	12	400	2925	0.14
	18	279	2522	0.11
	24	450	3371	0.13
	30	340	2532	0.13
SWNTs	1	-	-	-
	5	-	996	-
	10	1845	7466	0.2
	20	5847	23246	0.3
	30	3383	14189	0.2
	40	3368	18365	0.2

As it can be seen in the case of MWNTs 1 the intensity of D band is in all the mixtures higher than the intensity of G band, resulting ratio values higher than 1. However, in the case of other CNTs (MWNTs 2, MWNTs 3 and SWNTs) the ratio decreases until values  $\leq 0.8$ . In the four gels considered, working with the critical gel concentration, an increase of the  $I_D/I_G$  ratio is observed. Differences between different gels may be attributed to the different dispersion capabilities of ionic liquid for each type of nanotube.

#### 4. Conclusions

In this work, a rapid and simple method to determine the critical gel concentration for the formation of soft materials by fluorescence measurements has been described. This CGC has been determined for gels obtained from the combination of three types of MWNTs and SWNTs with

Hmim PF<sub>6</sub> ionic liquid. A deep study of the Raman spectra of a variety of CNTs/IL mixtures has been done. These results open up new possibilities to the formation of soft materials and their application in analytical chemistry.

The main contributions of this work are the following: i) the determination of CGC of gels of different CNTs; ii) the simplicity of the proposed methodology; iii) the inexpensive instrumentation and material involved and iv) the study of the Raman intensity ratio of D and G bands for different CNT/IL mixtures.

## References

- [1] S. Iijima, *Nature*, 354 (1991) 56-58.
- [2] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, 363 (1993) 603-605.
- [3] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Science*, 297 (2002) 787-792.
- [4] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii, T. Aida, *Science*, 300 (2003) 2072-2074.
- [5] T. Aida, T. Fukushima, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 5048-5058.
- [6] T. Fukushima, K. Asaka, A. Kosaka, T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 2410-2413.
- [7] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Yamamoto, T. Aimiya, S. Notazawa, T. Takigawa, T. Inabe, T. Aida, *Small* 2 (2006) 554-560.
- [8] K. Mukai, K. Asaka, K. Kiyohara, T. Sugino, I. Takeuchi, T. Fukushima, T. Aida, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 5555-5562.
- [9] I. Takeuchi, K. Asaka, K. Kiyohara, T. Sugino, N. Terasawa, K. Mukai, T. Fukushima, T. Aida, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 1762-1768.

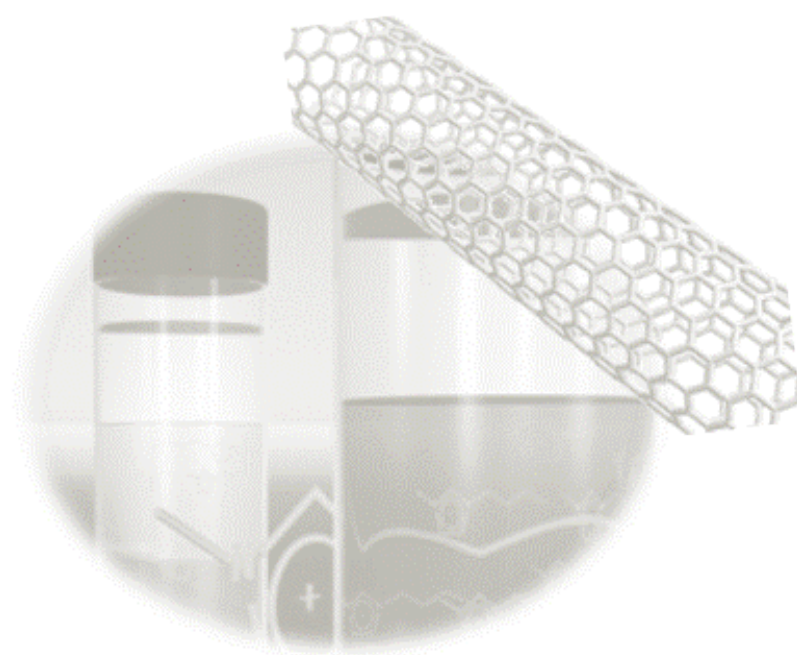
- [10] M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcarcel, *Talanta* 104 (2013)169-172.
- [11] M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcarcel, submitted to *Talanta*.
- [12] M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 404 (2012) 903-907.
- [13] H. Zhu, X. Liang, J. Chen, M. Li, Z. Zhu, *Talanta*, 85 (2011) 1592-1597.
- [14] C. Bu, X. Liu, Y. Zhang, L. Li, X. Zhou, X. Lu, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 88 (2011) 292– 296.
- [15] H. B. Kim, J. S. Choi, S. T. Lim, H. J. Choi, H. S. Kim, *Synth. Met.* 154 (2005) 189-192.
- [16] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Phys. Rep.* 409 (2005) 47-99.
- [17] Z. Liu, J. Zhang, B. Gao, *Chem. Commun.* (2009) 6902-6918.
- [18] F. Tuinstra, J.L. Koenig, *J. Phys. Chem.* 53 (1970) 1126-1130.
- [19] M.E. Itkis, D.E. Perea, R. Jung, S. Niyogi, R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* 10 (2005) 3439-3448.
- [20] A.C. Dillon, T. Gennett, K.M. Jones, J.L. Alleman, P.A. Parilla, M.J. Heben, *Adv. Mater.* 11 (1999) 1354-1358.





## Capítulo 4

# Empleo de Geles como Sorbentes





Una tendencia clave en la Química Analítica es el desarrollo de nuevos procedimientos de tratamiento de muestra que sean simples y eficaces, ya que es una de las etapas más críticas de las diferentes etapas que engloban el proceso analítico. Todavía esta etapa supone una limitación en el desarrollo de nuevos métodos analíticos debido fundamentalmente a la complejidad de las muestras, la baja concentración de los analitos y la incompatibilidad con la técnica instrumental de análisis.

El objetivo fundamental de este capítulo es el estudio y empleo de geles basados en mezclas de LI y CNTs en etapas de extracción y microextracción en fase sólida de diferentes analitos de interés. Para ello se desarrollaron tres sistemas diferentes de tratamiento de muestra.

En el primer apartado (4.1) de este capítulo se presentan los resultados más relevantes obtenidos con la primera unidad de extracción desarrollada, basada en una modificación de bastones de algodón convencionales, los cuales son impregnados con el gel y empleados directamente como unidad de preconcentración. La ventaja de este sistema, además de su simplicidad, es que permite obtener una gran área de adsorción, disminuyendo los tiempos de extracción y permitiendo efectuar la etapa de elución en un volumen de tan solo 1 mL. La unidad descrita se empleó para la extracción de hidrocarburos aromáticos policíclicos de muestras de agua de río.

En el apartado 4.2. se describe una unidad miniaturizada que consistió en una delgada fibra de algodón, con el fin de disminuir la cantidad de material sorbente (gel) necesario para su preparación y posterior empleo. La

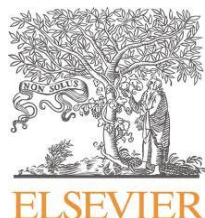
principal ventaja de este nuevo sistema es que permite la elución directa de los analitos en microcuvetas de cuarzo alcanzándose pequeños límites de detección para la determinación de PAHs en muestras de agua de río. Otra novedad del trabajo descrito en este apartado es el empleo de nanotubos de carbono coil para la formación del gel.

Tal y como se ha mencionado anteriormente uno de los inconvenientes que encontramos en la etapa de tratamiento de muestra es la incompatibilidad de ésta con la técnica instrumental de análisis. Así, en el apartado 4.3. se propone el acoplamiento en línea del gel (unidad de tratamiento de muestra) a un equipo comercial de electroforesis capilar. Este sistema de acoplamiento se considera como una variación o modalidad de la SPME en tubo y es llevado a cabo en un vial de muestra de EC, gracias a una modificación “home-made”. El dispositivo consta de un paso tubular cuya pared se recubre con el gel y a través del cual pasa la muestra preconcentrándose los analitos de interés, que en esta aplicación concreta son tres nitrofenoles. Este diseño permite un acoplamiento directo de la etapa de elución de los analitos y su posterior detección.

**4.1. Ionic liquid combined with carbon nanotubes. A soft material for the preconcentration of PAHs**

---





Talanta 104 (2013) 169-172



### **Ionic liquid combined with carbon nanotubes. A soft material for the preconcentration of PAHs**

M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel

*Department of Analytical Chemistry, University of Córdoba, Campus de Rabanales, E-14071 Córdoba, Spain*

The combination of ionic liquids with carbon nanotubes has opened a new possibility of ionic liquids as modifiers for carbon nanotubes. Upon being ground into ionic liquids, carbon nanotube bundles are untangled, and the resultant fine bundles form a network structure. This is due to the possible specific interaction between the imidazolium ion component and the  $\pi$ -electronic nanotube surface. The resultant soft material has a high capacity to adsorb/absorb analytes from samples. In this work, the soft material was prepared by mixing 15 mg of carbon nanotubes with 300  $\mu$ L of IL. The soft material was immobilized on cotton fibers to perform the preconcentration of aromatic compounds such as PAHs from river water samples. The most important fact is the synergic effect between the ionic liquid and the carbon nanotubes which results in a high capacity to preconcentrate analytes. In fact, the sorption capacity of 15 mg of the soft material containing 0.55 mg of MWNT and 11  $\mu$ L of IL is two times higher than the capacity of 15 mg of MWNT and 3.7 times higher than that of 100  $\mu$ L IL.



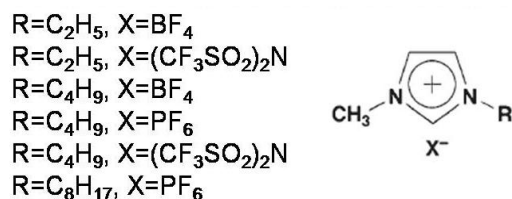
## 1. Introduction

The discovery of carbon nanotubes (CNTs) [1, 2] has stimulated intense research activities, leading to remarkable scientific and technological advances in the development of nanostructured materials. This state-of-the-art carbon form consists of a rolled-up graphene sheet with hexagonally arranged  $sp^2$ -hybridized carbon atoms [3, 4], and can be regarded as an ultimate p-electronic architecture. Since CNTs provide extraordinary mechanical, electrical, and thermal properties, numerous potential applications are expected [5]. However, one major drawback is that CNTs are hard to process due to their poor dispersability. In particular, single-walled CNTs (SWNTs) exist as ropes and bundles [6], which are heavily entangled with each other to form agglomerates. For a better processability of CNTs, many chemical and physical approaches to the modification of the CNT surface have so far been attempted [7, 8]. For example, adsorption of organic molecules onto the nanotube surface by means of van der Waals forces and/or  $\pi$ -stacking interactions has been shown to be promising for dispersing CNTs in fluid media, occasionally affording individual nanotubes.

Ionic liquids are characterized by negligible vapor pressure, high chemical and thermal stabilities, high ionic conductivity, and broad electrochemical potential window [9–12]. Due to such unique properties coupled with an ability to dissolve a wide range of organic and inorganic substances, they have drawn increasing attention not only as a new class of electrolytes, but also for recyclable alternatives to conventional organic

solvents for wet processes, including chemical syntheses, catalyses, liquid/liquid extractions, and so forth [13–15].

Compared with chemical approaches through covalent functionalization, such noncovalent approaches are easy to perform and have an additional advantage in that they can avoid disruption of the p-electronic conjugation of the CNTs. Recently; imidazolium-ion-based ionic liquids (Fig. 1) as a new class of dispersants for CNTs have been found [16]. Previously reported dispersants include solid substances that are usable only by the combination with appropriate solvents. In contrast, ionic liquids are fluid at room temperature and able to disperse CNTs by themselves, affording readily processible gelatinous substances. This feature gives a great advantage over the known examples, since one can “design” soft composite materials directly from the resulting gels, readily modify their physical properties, incorporate certain functionalities, and even transfer them into other fluid media or solid matrices. This method allows for large scale processing of CNTs. Furthermore, we and other groups have noticed several unique aspects of the physical gels from ionic liquids and CNTs, referred to as “bucky gels” or “soft materials”. This article is devoted to study the analytical potential of this new material to preconcentrate organic molecules. PAHs have been selected in this paper as a model of aromatic compounds.



**Figure 1.** Molecular formulas and schematic structures of typical imidazolium-ion-based ionic liquids.

---

## 2. Experimental section

### 2.1. Reagents and materials

The ionic liquid (IL) used to obtain the soft material was 1-hexyl 3-methylimidazolium hexafluorophosphate (Hmim PF<sub>6</sub>), which was purchased from Merck (Spain) and used as received. The MWNTs were of two different types. MWNT-1 with diameters of 5-20 nm and length of 1-10 μm supplied by Bayer Material Science (Germany) and MWNT-2 with diameters of 10-30 nm and length of 5-15 μm supplied by NanoTech Port Co. (NTP, China). The purity was 90-98% and 90-95% by volume, correspondingly. HPLC grade methanol, acetonitrile and hexane were supplied by Panreac (Barcelona, Spain). Finally, purified water (18 mΩ) was obtained from a Millipore Milli-Q water purification system. The Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) employed as analytes were acenaphthene (99%), naphthalene (≥ 99%, GC), phenanthrene (≥ 97%, HPLC), benzo (a) pyrene (> 98%, HPLC), pyrene (≥ 99%, GC) and perilene (≥ 99%, GC) from Fluka (Spain). Benz (a) anthracene

( $\geq 98\%$ , GC/HPLC), fluoranthene (99%) and fluorene (99%) were purchased from Aldrich (Spain).

## 2.2. Equipment. Instrumentation

Absorption and fluorescence emission spectra were measured on a PTI QuantaMaster<sup>TM</sup> Spectrofluorometer (Photon Technology International) equipped with a 75 W Xenon short arc lamp and the model 814 PTM detection system. FeliX32 software was used for fluorescence data collection and analysis, which also controlled the whole instrument. The slits widths for excitation and emission were both 3 nm. All optical measurements were carried out in 1 cm quartz cuvettes at room temperature under ambient conditions.

Transmission electron microscopy (TEM) experiments were carried out with a Jeol JEM 2010 high-resolution electron microscope to obtain high-resolution images. Samples were prepared by placing one drop of a dilute solution of MWNT onto a copper TEM grid with a Carbowax forward.

## 2.3. Preparation of the soft material and extraction unit

The soft material was prepared by mixing 15 mg of carbon nanotubes with 300  $\mu\text{L}$  of IL. The suspension formed was then ground in an agate mortar with a pestle. After that the suspension turned viscous, affording a soft material like a gel. Finally to prepare the extraction unit, a cotton fiber with a diameter of 4 mm and a length of 13 mm that corresponds to an area of 16.3  $\text{mm}^2$  was used as a support. To impregnate the cotton with the soft material,

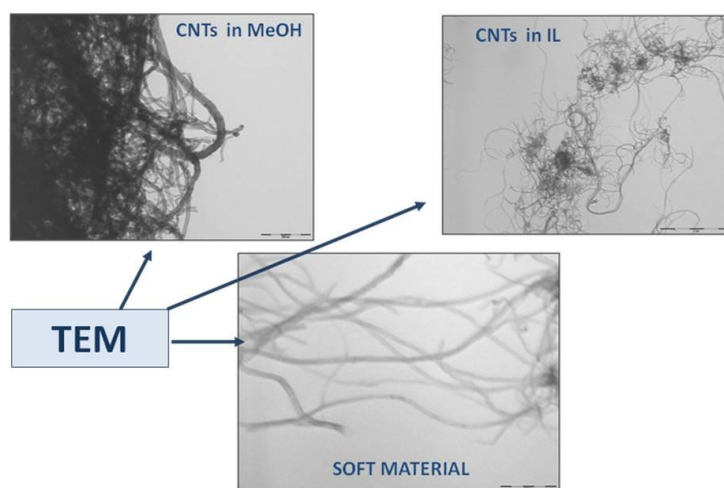
the cotton was immersed in the gel, excess of gel was removed and the surface was carefully smoothed with the weighing paper.

### 3. Results and discussion

MWNTs were mixed in a mortar with an ionic liquid such as 1-hexyl 3-methylimidazolium hexafluorophosphate. During this time the suspension turned viscous, affording a gel or soft material. This observation implied that the ionic liquid may interact with the  $\pi$ -electronic surface of the MWNTs by means of cation- $\pi$  and/or  $\pi$ - $\pi$  interactions. However, unexpectedly, the gelation was not reproducible. After many trials with magnets, the mixing of ionic liquid with MWNTs in an agate mortar with a pestle was the most reproducible method. The gelation occurs in a variety of imidazolium-ion-based ionic liquids (Fig. 1) upon grinding with 0.5–1 wt% (critical gel concentration) of SWNTs [16].

When MWNTs are ground into ionic liquid in excess with respect to the critical gel concentration, the gel and ionic liquid phases are clearly separated from each other by centrifugation, indicating that the gel can trap a limited amount of the ionic liquid. Bucky gels thus obtained are easy to process into any shape. For example, through extrusion from a needle, one can fabricate a cable-like material that is not easily torn apart even when suspended. Due to the negligible volatility of ionic liquids, bucky gels, in sharp contrast with ordinary organogels and hydrogels, are highly stable and can retain their physical properties even under a reduced pressure.

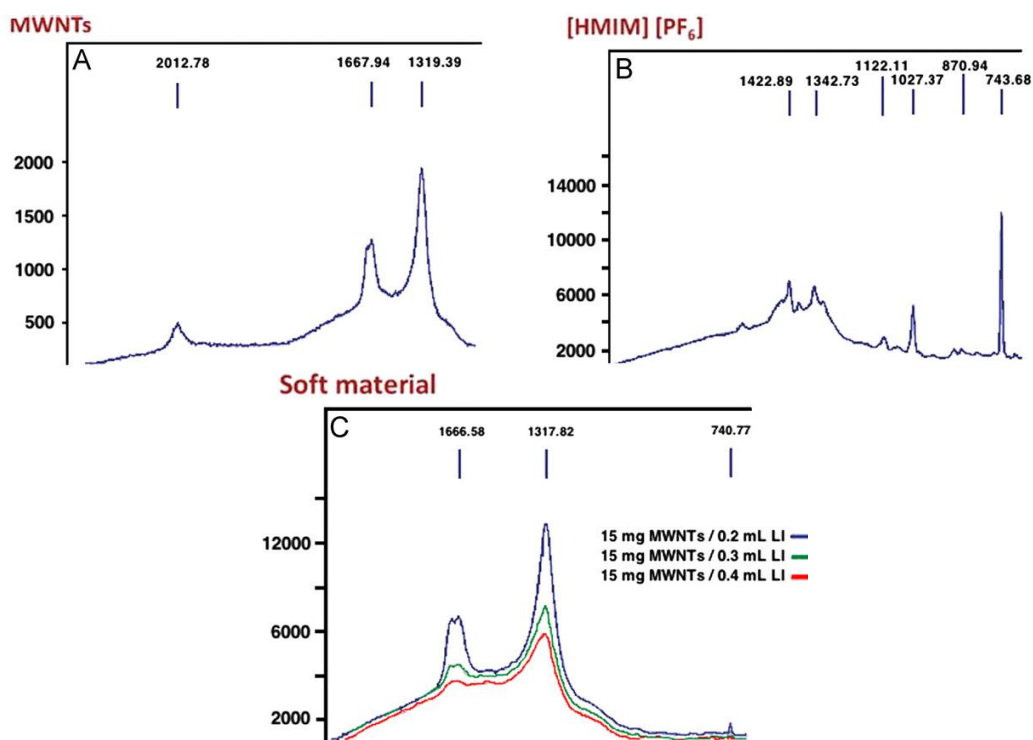
By means of transmission electron microscopy (TEM), we found that bucky gels contain highly exfoliated MWNT bundles (Fig. 2). As observed by electronic absorption and Raman spectroscopy, MWNTs are not chemically disrupted, indicating that the gelation is induced only physically. Meanwhile, the rheological properties of the bucky gels suggested that the gel involves an elastic network.



**Figure 2.** TEM micrographs of MWNTs (A) received from a commercial source and dispersed in methanol, (B) dispersed in Hmim PF<sub>6</sub>, deposited on the grid and washed with methanol to remove the IL and (C) the soft material located on the grid and washed with methanol to remove the IL.

Raman spectroscopy has been used to assess the integrity of MWNTs in Hmim PF<sub>6</sub> and to provide information about the interaction between the CNTs and the ionic liquid. Fig. 3 depicts the Raman spectra obtained for the

bundled MWNTs studied. The spectra exhibit the typical bands of MWNTs, namely the G-band ( $1597\text{ cm}^{-1}$ ), which comprises several tangential modes due to stretching vibrations in MWNT sidewall C-C bonds, the D-band (ca.  $1287\text{ cm}^{-1}$ ), which is assigned to disordered carbon, and its second-order harmonic (the G-band, ca.  $2582\text{ cm}^{-1}$ ). The D-band is associated with disordered  $\text{sp}^3$ -hybridized carbon present as impurities and MWNT defects. The G/D ratio, which increases with increasing graphite crystallite size, is a measure of purity. We thus ascribed the increased G/D ratio obtained to the sample treatment removing carbonaceous impurities from the CNT surface. The Raman bands of the MWNT can be better observed in the difference spectrum, which was calculated following baseline correction and normalization to the  $2978\text{ cm}^{-1}$  band for the ionic liquid. A shift of the G-band was observed in the dispersions. The magnitude of this shift ranged from 8 to  $12\text{ cm}^{-1}$  and depended on the concentration of MWNTs. Such interactions lead to the formation of a new system, IL-coated MWNTs, which consist of isolated or weakly interacting MWNTs. The extent of formation of the  $\pi$ -complex depends on the degree of overlap between p<sub>z</sub> orbitals in the carbon atoms or, in others words, on the cylindrical shape of the MWNTs. It is important to remark that the same behavior and analytical response were obtained for the two types of nanotubes studied in this work. However, considering that the soft material was easy to prepare with MWNT-1 and that the obtained soft material presented a higher mechanical stability, it was selected to study the analytical response to a preconcentration. This higher capacity to form the gel was attributed to a minor content in amorphous carbon material.

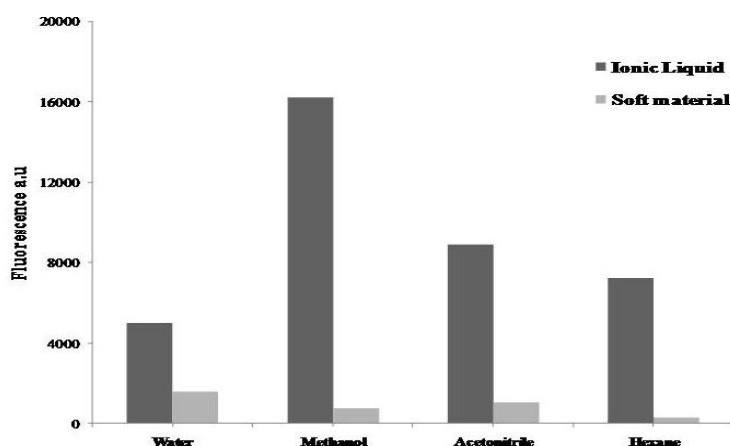


**Figure 3.** Raman spectrum (A) MWNTs, (B) ionic liquid and (C) soft material at three different MWNT/IL ratios.

From the chemical point of view, one interesting characteristic of the soft material is its chemical stability. When the material is introduced in different solvents, a part of the ionic liquid is solubilized in the solvent. In general the solubility of the ionic liquid was clearly lower in the presence of the carbon nanotubes in spite of the excess of the ionic liquid in the soft material. Fig. 4



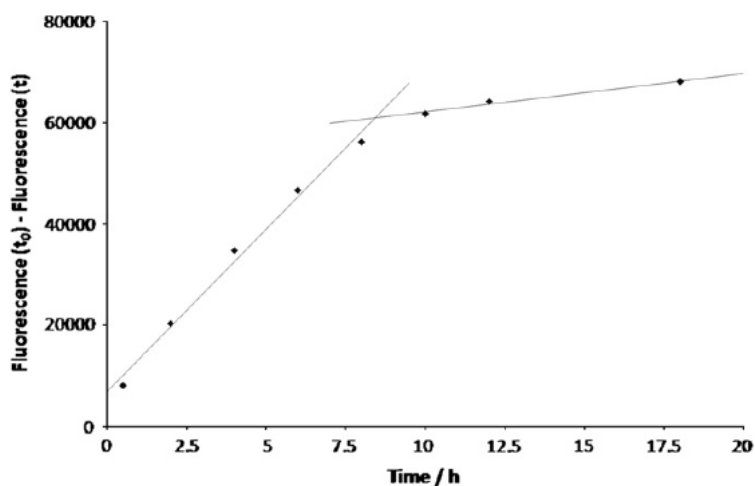
compares the native intrinsic native fluorescence of the IL in different solvents. The native fluorescence of the IL was measured at 435 nm by exciting the system at 395 nm. As can be seen, the intensity of fluorescence was significantly reduced. It will be then possible to desorb the analytes with organic solvents preserving the integrity of the soft material. In addition, direct spectroscopic fluorimetric measurements of desorbed analytes will be possible without the interference of IL.



**Figure 4.** Comparison of native fluorescence of IL in different solvents obtained after introducing the IL or soft material in the respective solvent.

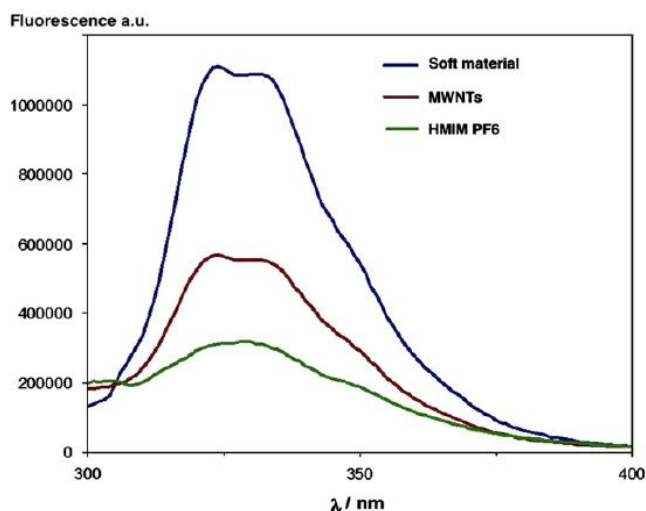
Fig. 5 shows the isotherms obtained for the preconcentration of naftalene. As can be seen, two linear ranges are observed. This means that the sorption of analytes is the result of the combination of adsorption but also absorption mechanism. The most important aspect or characteristics of this material is

the synergic effect that exists of the IL with the MWNTs. We suppose that this synergic effect is the result of the special orientation of the MWNT in the soft material. This special orientation allows the lateral interaction of carbon nanotubes probably through the  $\pi$  system. Probably, because the  $\pi$  system is stabilized and present a energy level more similar to the energy level of the  $\pi$  system of the organic aromatic compound. This, facilitate the interaction.



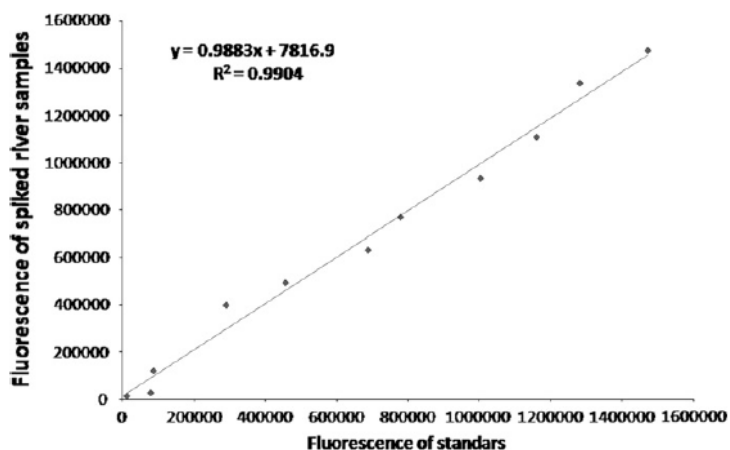
**Figure 5.** Characteristic isotherm: evolution of the preconcentration with time.

As can be seen in figure 6, the sorption capacity of 15 mg of the soft material is two times higher than the capacity of 15 mg of MWNT and 3.7 times higher than 100  $\mu$ l of IL. However 15 mg of soft material only contain 0.55 mg and 11  $\mu$ L of IL. Although, as example it is presented the result of naftalene, the same effect was obtained for all the PAHs analysed.



**Figure 6.** Comparison of sorption capacity of 15 mg of soft material versus 15 mg of MWNTs and 100  $\mu$ L of IL.

In order to demonstrate the analytical potential of this method, several river water samples obtained from the Guadalquivir were analysed. Because no positive samples were obtained, spiked samples were also analysed. For that, 11 samples were spiked in the range from 5 to 60  $\mu$ g/L with different PAHs. Standards and spiked samples were analysed at the same concentration level. The figure 7 shows the result of the representation of fluorescence of spiked samples in front of the fluorescence of standard samples. As can be seen, the graph was statistically comparable with the theoretical graph of slope 1 and intercept 0. The recovery was in the range from 87 to 105% and the precision, measured as relative standard deviation of the analysis of 15 consecutive samples at the limit of quantification was of 5.7%.



**Figure 7.** Recovery of the analysis of spiked river samples. Representation of the concentration found versus concentration added.

#### 4. Conclusions

In this work, the use of soft materials obtained from the combination of ionic liquid with carbon nanotubes as sorbent material for the preconcentration of organic compounds such as PAHs has been described. Compared with IL or free MWNTs, the sorption capacity of the soft material was clearly higher pointing out the synergic effect produced by the orientation of the carbon nanoparticles in the soft material. This result opens up new possibilities to the use of soft materials in analytical chemistry to perform sample cleanup and sample treatment.

#### References

- [1] S. Iijima, Nature 354 (1991) 56-58.

- [2] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* 363 (1993) 603-605.
- [3] Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris (Eds), Springer, Berlin, 2001.
- [4] P.M. Ajayan, *Chem. Rev.* 99 (1999) 1787-1799.
- [5] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer, *Science* 297 (2002) 787-792.
- [6] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, *Science* 273 (1996) 483-487.
- [7] C.A. Dyke, J.M. Tour, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 11151-11159.
- [8] B. Vigolo, A. Penicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Paillet, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin, *Science* 2000, 290, 1331-1334.
- [9] R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.* 105 (2000) 221-227.
- [10] J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, *Green Chem.* 3 (2001) 156-164.
- [11] J.H. Davis, Jr., P.A. Fox, *Chem. Commun.* 11 (2003) 1209-1212.
- [12] H.B. Kim, J.S. Choi, S.T. Lim, H.J. Choi, H.S. Kim, *Synth. Met.* 154 (2005) 189-192.
- [13] J. Liu, A.G. Rinzler, H. Dai, J.H. Hafner, R.K. Bradley, P.J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C.B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.S. Shon, T.R. Lee, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Science* 280 (1998) 1253-1256.
- [14] P.G. Whitten, G.M. Spinks, G.G. Wallace, *Carbon* 43 (2005) 1891-1896.
- [15] J.M. Nugent, K.S.V. Santhanam, A. Rubio, P.M. Ajayan, *Nano Lett.* 1 (2001) 87-91.
- [16] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii, T. Aida, *Science* 300 (2003) 2072-2075.

#### **4.2. Coiled carbon nanotubes combined with ionic liquid: a new soft material for SPE**





Anal Bioanal Chem 404 (2012) 903–907

ANALYTICAL &  
BIOANALYTICAL  
CHEMISTRY

### **Coiled carbon nanotubes combined with ionic liquid: a new soft material for SPE**

M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel

*Department of Analytical Chemistry, University of Córdoba, Campus de Rabanales, E-14071 Córdoba, Spain*

**For the first time a soft material formed from coiled carbon nanotubes and 1-hexyl 3-methylimidazolium hexafluorophosphate has been used as sorbent material. The soft material has high stability as well as a high capacity to adsorb analytes. In this work we propose using a natural cotton fiber impregnated with the soft material to miniaturize the system. The system was tested for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in spiked river water samples. The absolute recovery ranged between 97.5 and 105.5 %, demonstrating the usefulness of the soft material. The limit of detection ranged from 2.5 to 6.1  $\mu\text{g/L}$  and the precision expressed as the relative standard deviation for the analysis of five consecutive analyses ranged between 2.5 and 5.8 %.**



## 1. Introduction

The discovery of carbon nanotubes (CNTs) was the beginning of nanotechnology based on tubular molecules. Their peculiarities together with their exceptional optical and electronic properties led to considerable progress of nanotechnology in both academic research and industrial applications. In addition, in recent years, thanks to the properties and geometry of carbon, a large number of allotropic carbon nanoparticles have excited interest, such as nanodiamonds, fullerenes, carbon nanohorns, and carbon nanofibers [1, 2]. Although all of these nanoparticles have been used from the analytical point of view, fullerenes and CNTs are the most widely used. Nowadays, increasing interest exists in graphene nanosheets and their properties.

The term “carbon nanotubes” (CNTs) refers to a large number of related nanoparticles. There are different types of CNTs and they can be classified geometrically according to different criteria. Taking into account the numbers of layers in the wall, we can differentiate three groups: single-walled CNTs (one layer), double-walled CNTs (two layers), and multiwalled CNTs (comprising more than two layers of concentric cylindrical shells of graphene sheets arranged coaxially around a central core). On the other hand, according to their structure, we can define linear CNTs, bamboo CNTs, and coiled CNTs.

The coiled CNTs were first predicted to exist in the early 1990s by Itoh et al. [3–5] and Dunlap [6] and were experimentally observed in 1994 by Zhang et al. [7]. Chemical vapor deposition is the most frequent method used

for synthesis. In addition to their diameter and length tube, coiled CNTs are characterized by coil pitch, which describes the distance between adjacent corresponding points along the axis of the helix. The coil or helix is due to the incorporation of pentagons and heptagons in the hexagonal carbon sheet of a CNT. If the incorporation of such defects is periodic, then a regular coiled structure is obtained [8]. Theoretical computer simulations demonstrated that coiled nanotubes are energetically and thermodynamically stable [9]. Coiled nanotubes are of importance not only in the study of basic science; they also possess great potential for applications in nanocomposites, nanoelectronic devices, and nanoelectromechanical systems [10]. One interesting property of coiled nanotubes is that the conduction of electricity through them will generate an inductive magnetic field, unlike straight nanotubes. From the point of view of analytical chemistry, coiled nanotubes have not been exploited yet. It is clear that the particular shape of coiled CNTs as well as the presence of pentagons and heptagons will produce characteristic properties different from those of linear CNTs.

Bearing in mind that carbon-based materials have excellent adsorption and sieving properties for a wide range of organic and inorganic species [11], coiled CNTs should also have excellent adsorption capabilities. In addition to adsorption by the nanotube wall, coiled nanotubes can accommodate molecules in their cavity. CNTs combined with ionic liquid yield a new soft material with clear advantages to perform sample preconcentration. This soft material has been used in different applications [12], but one of the main fields of application is electrochemistry [13]. In previous work, we synthesized a gel or soft material with an ionic liquid (1-hexyl 3-

methylimidazolium hexafluorophosphate, Hmim PF<sub>6</sub>) and multiwalled CNTs [14]. In this work, we studied the sorptive potential of coiled CNTs combined with ionic liquids using polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) as target analytes. To demonstrate the usefulness of the proposed system, we applied it to the determination of PAHs in water samples. To the best of our knowledge, the application of soft material based on coiled CNTs as a sorbent for solid-phase microextraction has not been reported in the literature.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Reagents and standards

The PAHs employed as analytes were acenaphthene (purity 99%), naphthalene (purity 99% or greater for gas chromatography, GC), phenanthrene (purity 97% or greater for high performance-liquid chromatography, HPLC), benzo [a] pyrene (purity greater than 98%, HPLC), pyrene (purity 99% or greater, GC), and perylene (purity 99% or greater, GC) from Fluka (Spain) and benz[a]anthracene (purity 98% or greater, GC/HPLC), fluoranthene (purity 99%), and fluorene (purity 99%) from Aldrich (Spain). The coiled CNTs (multiwalled CNTs) were supplied by Microphase (purity 90-98 % by volume).

The ionic liquid used to produce the soft material was Hmim PF<sub>6</sub>, which was purchased from Merck (Spain) and was used as received. The solvents used were hexane and methanol from Panreac (Spain) and acetonitrile for luminescence from Fluka Analytical. Purified water (18 mΩ) was obtained from a Millipore Milli-Q water purification system.

## 2.2. Instrumentation

Absorption and fluorescence spectra were measured with a PTI QuantaMaster™ spectrofluorometer (Photon Technology International) equipped with a 75-W Xenon short arc lamp and a model 814 photomultiplier detection system. The program FeliX32 was used for fluorescence data collection and analysis, and also controlled the whole instrument. The excitation and emission slit widths were both 3 nm. All optical measurements were conducted in quartz microcuvettes (10-mm light path, from Hellma) at room temperature under ambient conditions.

Transmission electron microscopy experiments were performed with a Philips CM-10 transmission electron microscope, with a resolution of 0.5 nm (point) and 0.34 nm (line). Samples were prepared by placing one drop of a dilute solution of coiled CNTs suspended in methanol onto a Formvar carbon film on 400-mesh copper grids.

Raman spectra were measured with a confocal Raman microscope (alpha500 R) equipped with a frequency doubled Nd:YAG laser with 532 nm excitation. For the analysis using the confocal Raman microscope, a Witec UHTS 300 spectrometer and a DU970N-BV (electron-multiplying CCD) (16  $\mu\text{m}$   $\times$  16  $\mu\text{m}$  pixel size, 1,600  $\times$  200 pixels) camera were additionally connected to the system. Two different objectives were used, 100 $\times$ /1.25,  $\infty$ / 0.17, working distance 0.18 mm and 20 $\times$ /0.4,  $\infty$ / 0.17, working distance 3.8 mm. The program WITec Project Plus was used for advanced data evaluation for confocal Raman microscopy.

### 2.3. Preparation of the microextraction unit

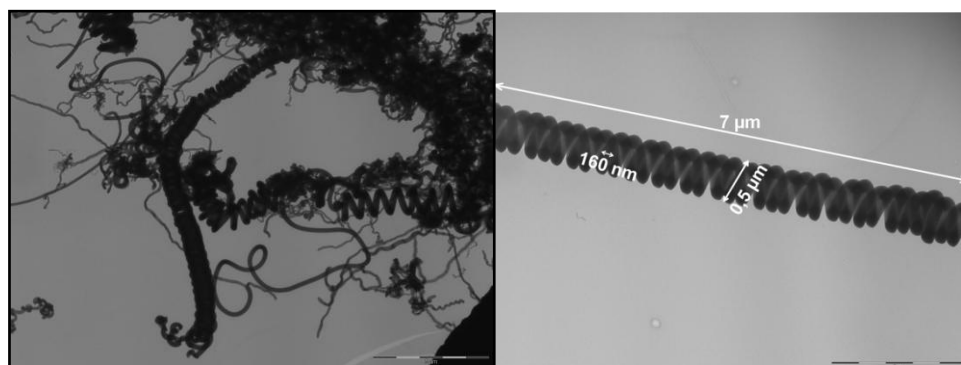
The preconcentration unit was prepared by impregnating a natural cotton fiber with the soft material. The fiber had a diameter of 0.8 mm and an effective length of 10 mm, and it was stiffened with a nylon thread of 0.4 mm. The soft material was prepared by mixing 17 mg of coiled CNTs with 100  $\mu\text{L}$  of Hmim PF<sub>6</sub>. The suspension formed was then ground in an agate mortar with a pestle. After that the suspension turned viscous, affording a soft material like a gel. To impregnate the cotton fiber with the soft material, the fiber was immersed in the gel and excess gel was removed and the surface was carefully smoothed with the weighing paper.

### 2.4. Determination of PAHs from river water

River water samples were collected and preserved in polyethylene bottles until analysis. For analysis, the cotton fiber containing the soft material was immersed in 4-5 ml of samples to perform analyte preconcentration for 10-15 min. Afterwards, the fiber was washed with water and dried at room temperature. Finally 300  $\mu\text{L}$  of acetonitrile was added to the microcuvette and the fiber was immersed in it to perform the elution of the analytes (5 min). After this time, the fluorescence was measured.

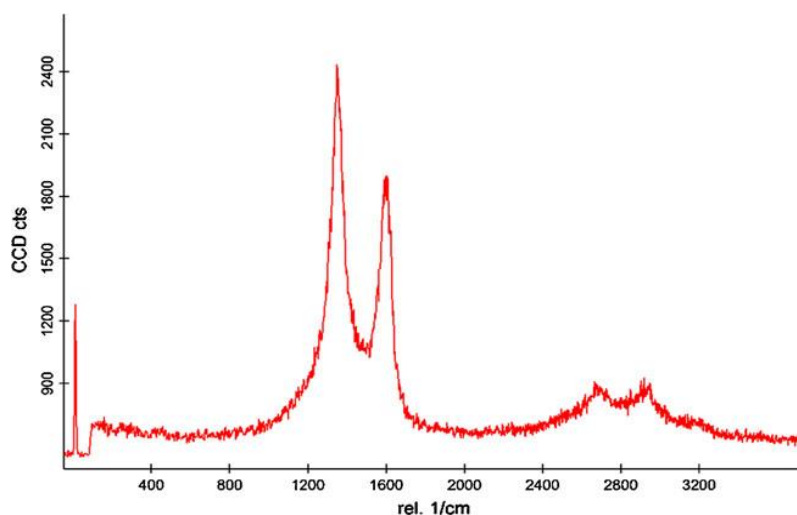
## 3. Results and discussion

The main aspects studied related to the formation and stability of the soft material as well as its use to form a microextraction unit to perform simple preconcentration and elution are presented in the following paragraphs.



**Figure 1.** Transmission electron microscope images of coiled carbon nanotubes.

Figure 1 shows a transmission electron microscope image of the coiled CNTs used in this work. As can be seen, the material consists of a mixture of coiled CNTs. Figure 1 also shows the coil diameter and the coil pitch for the most abundant coiled CNT. The energy dispersive X-ray analysis shows the absence of catalyst residues at the end of CNTs. Figure 2 shows the Raman spectrum with a characteristic G band ( $1.600 \text{ cm}^{-1}$ ), which comprises several tangential modes due to stretching vibrations of the nanotube sidewall C–C bonds, and a D band ( $1.354 \text{ cm}^{-1}$ ), which is assigned to disordered carbon. The intense D band is consistent with the presence of pentagons and heptagons in the sidewall of the nanotube. From the bandwidth ratio of the G and D bands, the absence of important amounts of amorphous carbon as well as important amounts of linear CNTs can be confirmed.



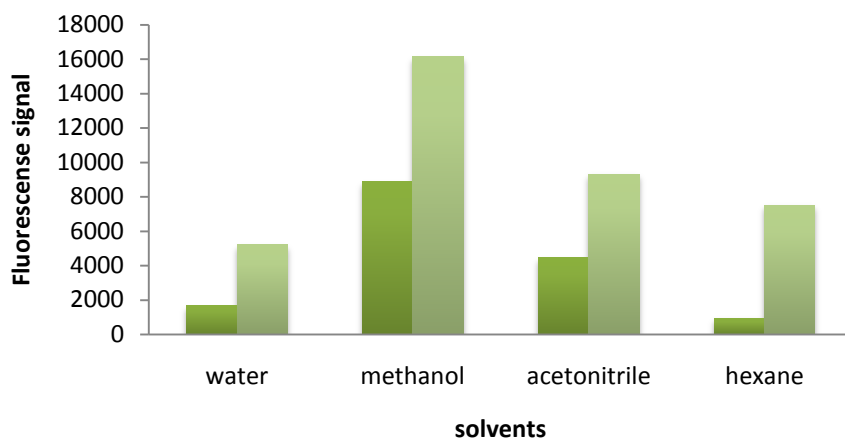
**Figure 2.** Raman spectrum of coiled carbon nanotubes.

Imidazolium-ion-based ionic liquids may interact with the  $\pi$ -electronic surface of single-walled CNTs through cation- $\pi$  and/or  $\pi$ - $\pi$  interactions. Upon grinding with the critical gel concentration, the suspension turned viscous, affording a gel. In the case of single-walled CNTs, the critical gel concentrations typically range from 0.5 to 1 %. In addition to single-walled CNTs, the formation of gel or soft material with multiwalled CNTs has also been described. To the best of our knowledge, this is the first time that a soft material has been formed with coiled CNTs. In our case, the soft material was studied in the range from 3.5 % to 16 % (w/w). The critical gel concentration or formation of the gel was produced at a concentration of 11.7 %. The soft material was obtained by grinding the mixture in a mortar; ultrasonic radiation was not effective for such a purpose. The gel has a viscosity that

makes possible its direct impregnation on natural cotton fibers. To provide stiffness, a nylon thread was inserted inside the cotton fiber. Finally, the cotton fibers impregnated with the soft material were smoothed manually similarly to the process used in electrochemistry with a paste electrode.

One important characteristic of the soft material is the integrity of the system thanks to the strong binding between the CNT and the ionic liquid. In fact, in the soft material it was not possible to observe the bands of the ionic liquid in the Raman spectrum. This was attributed to the strong interaction or binding between the coiled CNT and the ionic liquid. This strong interaction also affects the solubility of the ionic liquid. A simple test was performed to study the integrity of the gel based on the solubility of the ionic liquid in different solvents. The native fluorescence of the ionic liquid was selected as a characteristic parameter related to the solubility. Hmim PF<sub>6</sub> is an ionic liquid with low solubility in water. As can be seen in Fig. 3, the amount of ionic liquid solubilized in the presence of coiled CNTs dramatically decreased for all the solvents studied. In the case of hexane, the amount of ionic liquid solubilized was negligible. This experiment demonstrated the high affinity and strong binding between the coiled CNT and the ionic liquid, but also demonstrated that it is possible to elute the analytes and preserve the integrity of the gel. We selected this ionic liquid on the basis of its solubility in water and its chemical nature (Fig. 3), i.e., its strong interaction with CNTs. Furthermore, Hmim PF<sub>6</sub> is suited to forming gels with CNTs and it has been widely used.

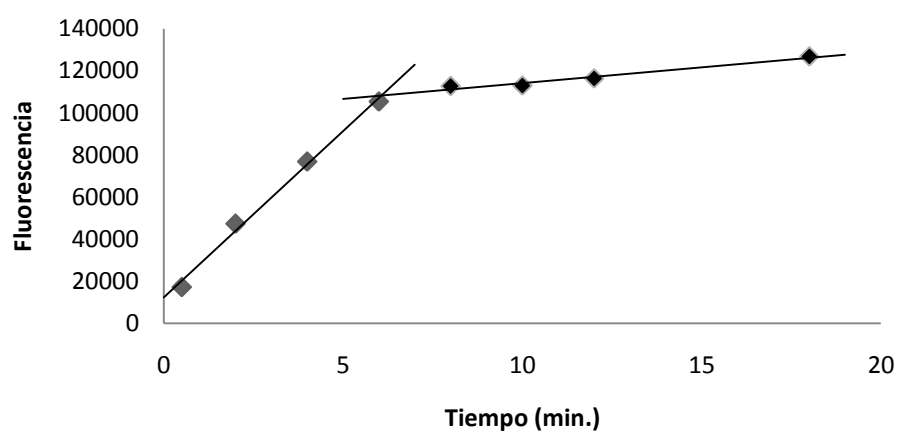




**Figure 3.** Study of solubility of ionic liquid from the soft material with different solvents.

To study the capacity of the soft material to preconcentrate analytes, PAHs were selected as target analytes. For preconcentration, the cotton fiber containing the soft material was added to 5 mL of aqueous standard solution. After preconcentration, the analytes were eluted with acetonitrile because hexane only provided a partial elution of analytes. The low amount of ionic liquid solubilized in acetonitrile does not affect the measurement of the analyte by fluorescence. As an example, Fig. 4 shows the isotherm obtained for benz[a]anthracene. All the analytes exhibited a similar interaction. As can be seen, two regions can be distinguished. The first, linear range was mainly attributed to an adsorption mechanism; the second range was attributed to an adsorption and absorption mechanism. These results were confirmed by the elution time. Samples in the first range were eluted in a few minutes, whereas

samples in the second range needed a long time, between 10 and 18 min, to achieve a quantitative elution of the analytes.



**Figure 4.** Isotherm of benz[a]anthracene. The experiment was conducted with 5 mL of samples and 150  $\mu\text{g/L}$  analyte.

In previous work, we studied the characteristic of a soft material based on multiwalled CNTs. If we compare the soft-material obtained with multiwalled CNTs or with coiled CNTs, the following conclusions can be drawn: (1) the critical gelification concentration is higher for coiled CNTs (but both soft materials exhibit similar stability), (2) both nanotubes form gel able to perform quantitative preconcentration of the analytes, (3) in both cases adsorption and absorption can be distinguished in all cases, and (4) the soft material produced from coiled CNTs has faster sorption and elution kinetics.

Because the object of this work was to demonstrate the usefulness of the soft material to perform the preconcentration of analytes, the PAHs were analyzed by fluorescence. In addition, the use of fluorescence helps to demonstrate the absence of interference from the native fluorescence of the ionic liquid. Table 1 shows the recovery and the precision obtained for the determination of PAHs in fortified river water samples. River water samples were obtained from Guadalquivir (Spain). For the recovery study, river samples were fortified at a concentration similar to the limit of quantification and were analyzed following the recommended procedure. As can be seen, good absolute recovery and precision were obtained. The loading capacity of the soft material was calculated from the analysis of spiked samples using an external calibration graph. The loading capacity ranged from 29 to 32 %.

In addition to the analysis of spiked samples, the reproducibility when using the same fiber in consecutive analysis as well as the reproducibility between fibers was studied. The analysis of ten consecutive analyses using the same fiber resulted in a variation of results of 3.8 %. In general, it is recommended to change the fiber after 15 analyses. Between analyses the fiber was washed with water and dried in air. The results of the analysis of ten aliquots of a sample using ten new fibers showed a variation of only 4.7 %.

**Table 1.** Analysis of spiked samples and analytical features

Analytes	Added ( $\mu\text{g/L}$ )	Found ( $\mu\text{g/L}$ )	Recovery (%)	RSD (%)	LOD ( $\mu\text{g/L}$ )
Acenaphthene	12.0	12.1	100.8	2.5	3.4
Benz[a] anthracene	12.0	11.8	98.3	3.6	4.1
Benz[a] pyrene	20.0	19.7	98.5	4.1	6.3
Phenanthrene	20.0	20.6	103.0	3.8	5.9
Fluorene	12.0	12.2	101.6	3.9	3.8
Perylene	12.0	11.7	97.5	4.6	3.5
Fluoranthene	20.0	21.1	105.5	5.8	6.1
Naphtalene	10.0	9.9	99.0	4.3	2.7
Pyrene	10.0	10.3	103.0	4.9	2.5

*RSD* relative standard deviation, *LOD* limit of detection

#### 4. Conclusions

It has been demonstrated that coiled CNTs are a good alternative to prepare soft material with excellent stability and properties to perform the preconcentration and purification of analytes such as PAHs from complex matrices. The reproducibility of the system is remarkable using both the same fiber and different fibers.

## References

- [1] Jiang G, Zheng Q (2005) *J Appl Polym Sci* 97:2182–2185.
- [2] Dai H (2002) *Surf Sci* 500:218–241.
- [3] Itoh S, Ihara S, Kitakami J (1993) *Phys Rev B* 47:1703–1704.
- [4] Itoh S, Ihara S, Kitakami J (1993) *Phys Rev B* 48:5643–5647.
- [5] Itoh S, Ihara S (1993) *Phys Rev B* 48:8323–8328.
- [6] Dunlap BI (1992) *Phys Rev B* 46:1933–1936.
- [7] Zhang XB, Zhang XF, Bernaerts D, Van Tendeloo G, Amelinckx S, Van Landuyt J, Ivanov V, Nagy JB, Lambin P, Lucas AA (1994) *Europhys Lett* 27:141–146.
- [8] Amelinckx S, Zhang XB, Bernaerts D, Zhang XF, Ivanov V, Nagy JB (1994) *Science* 265:635–639.
- [9] Zhong-can O-Y, Zhao-Bin S, Wang C-L (1997) *Phys Rev Lett* 78:4055–4058.
- [10] Zhang Z, He P, Sun Z, Feng T, Chen Y, Li H, Tay B (2010) *Appl Surf Sci* 256:4417–4422.
- [11] Pyrynska K (2007) *Anal Sci* 23:631–638.
- [12] Fukushima T, Aida T (2007) *Chemistry* 13:5048–5058.
- [13] Shiddiky MJA, Torriero AAJ (2011) *Biosens Bioelectron* 26:1775–1787.
- [14] Polo-Luque ML, Simonet BM, Valcárcel M (2012) (in press).

**4.3. Solid-phase extraction of nitrophenols in water by using a combination of carbon nanotubes with an ionic liquid coupled in-line to CE**

---



Electrophoresis 34 (2013) 304-308



WILEY-VCH

ELECTROPHORESIS

**Solid-phase extraction of nitrophenols in water by using a combination of carbon nanotubes with an ionic liquid coupled in-line to CE**

M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel

*Department of Analytical Chemistry, University of Córdoba, Campus de Rabanales, E-14071 Córdoba, Spain*

This paper describes the combined use of carbon nanotubes and an ionic liquid directly coupled in-line to commercial CE equipment for sample treatment. The extraction unit operates as a spin column to preconcentrate the analytes. The extraction unit is inserted into the sample vial. The elution is performed in-line, placing the vial on the carousel of the CE equipment. The joint use of carbon nanotubes and ionic liquids as sorbent is based on the high adsorption capacity of these materials, which makes them highly suitable for microextraction purposes. The LOQ of analytes were within the range of 0.65–0.83  $\mu\text{g/L}$  with a RSD of less than 7%. The values of recovery range between 90 and 112%. The absolute recovery obtained from samples containing 1  $\mu\text{g/L}$  of analytes was 38%.



## 1. Introduction

2-Nitrophenol (2-NP) and its isomers (NPs) have been widely used in the production of pesticides, and also as insecticides and herbicides [1] appearing in the environment [2]. They can pose serious risks on human health due to their high toxicity and low degradability by the environment. For that, they are included on the US Environmental Protection Agency List of Priority Pollutants [3]. As a result, their separation and determination have become common in environmental analysis [4–6]. The extremely low concentrations at which NPs are normally found in water require using a sample preconcentration step to improve the sensitivity [2, 7–9].

At present, CE is one of the most widely used techniques in separation science in spite of its low sensitivity. Solid phase extraction (SPE) and solid phase microextraction (SPME) are effective choices for overcoming the poor detection limits of CE, with which they can be combined in various ways, namely: off-line, at-line, on-line, and in-line.

The design of in-line and on-line SPE-CE systems was reviewed in references [10–13]. In-line SPE-CE systems completely integrate the preconcentration (SPE) step into the CE system presenting advantages over on-line and at-line coupled systems.

Based on the foregoing, and bearing in mind that multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) are widely used for removing various organic compounds [14–16] and that ionic liquids and carbon nanotubes act synergistically to improve the preconcentration of analytes [17], in this work

we used these mixed materials for SPE coupled in-line to CE. The specific aim of this work was to accomplish the in-line preconcentration of three nitrophenols in water samples by SPE with a mixed sorbent consisting of MWNTs and an ionic liquid (Hmim PF<sub>6</sub>) coupled to CE. The SPE sorbent was directly incorporated into the CE equipment via a special sample vial in order to simplify the sample treatment. The proposed interface is simple enough for routine laboratory work.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Reagents and standards

The analytes were 3-nitrophenol, 2-nitrophenol, and 2,4-dinitrophenol (95% purity, Sigma-Aldrich, Spain). Standard stock solutions were prepared in methanol and working solutions by dilution with purified water (18 MΩ) from a Milli-Q apparatus (Millipore, Bedford, MA, USA).

Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> from Sigma-Aldrich (Madrid, Spain) was used as BGE. HPLC-grade methanol (Panreac Química, S.A., Spain) was used to prepare both the BGE and the eluent; potassium hydroxide (Merck, Germany) to adjust the eluent pH and sodium hydroxide (Panreac Química) to condition the capillary.

MWNTs 1–10 μm long and 5–20 nm in outer diameter from Bayer and the ionic liquid 1-hexyl 3-methylimidazolium hexafluorophosphate from Merck were used to prepare the sorbent for sample preconcentration.

## 2.2. Instrumentation

CE was performed on a Beckman Coulter (Palo Alto, CA, USA) P/ACE MDQ instrument equipped with an on-column UV detector and a DAD. The instrumental setup was governed, and data acquired and processed, by using the software 32 Karat.

## 2.3. Operating conditions

The uncoated fused-silica capillaries used (50  $\mu\text{m}$  ID, 375mm OD) were supplied by Beckman (Fullerton, CA, USA). Each new capillary was initially conditioned with 1M HCl (5 min), Milli-Q water (1 min), 0.1 M NaOH (10 min), and Milli-Q water (5 min), in this sequence. Each day, the capillary in use was conditioned with 0.5 M sodium hydroxide (5 min), water (5 min), and running buffer (5min). Between runs, the capillary was rinsed with sodium hydroxide (3 min), water (3 min), and BGE (3 min). All conditioning steps were performed at 20 psi.

The optimum BGE was found to consist of 25 mM  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  in a 90–10% water–methanol mixture at pH 9. The capillary cartridge was kept at 25  $^{\circ}\text{C}$  throughout. Samples were kept at ambient temperature in the autosampler and injected in the hydrodynamic mode at 0.5 psi for 5 s. Tests were carried out in the positive polarity mode, using a detection wavelength of 200 nm, a constant voltage of 30 kV, and an overimposed pressure of 50 psi in both vials in order to avoid current interruptions due to evaporation of the organic solvent via the Joule effect during analysis. The current was around 35  $\mu\text{A}$  in all runs.

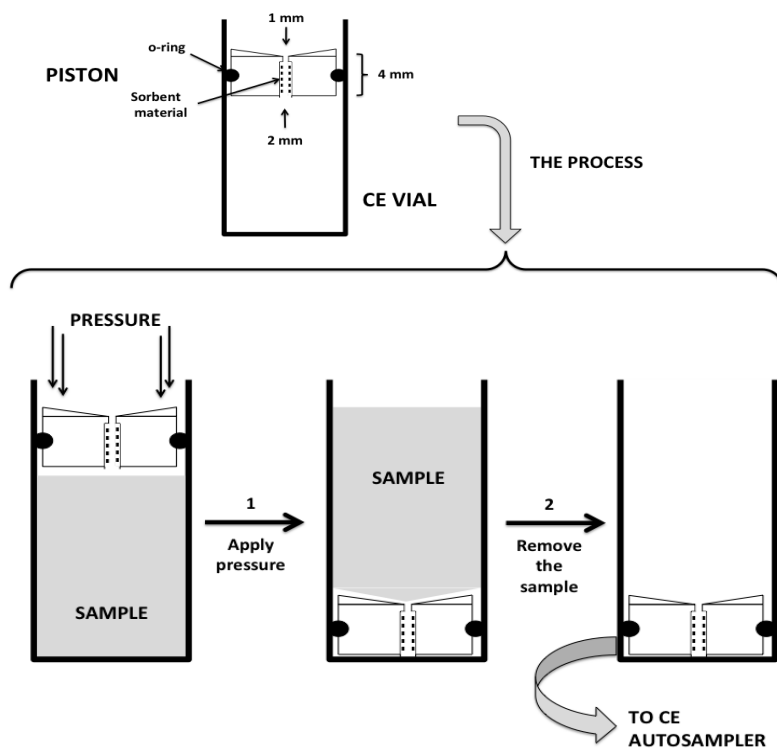
#### **2.4. Preparation of the sorbent material**

The soft material was prepared by mixing 15 mg of MWNTs with 300  $\mu\text{L}$  of IL. The suspension formed was then grinding in an agate mortar with a pestle. After that the suspension turned viscous, affording a soft material such as a gel.

#### **2.4. Preparation of the integrated system**

The sample treatment used can be viewed as a modified version of treatment made with a spin column. Figure 1 depicts its operational principle. Briefly, the sample-handling unit works as a piston moving inside the vial. The unit has a channel of 1 mm in diameter in its central portion. The adsorptive material (a gel) is placed on the channel wall. Through this channel, the sample first and the eluent then are circulated to perform preconcentration and elution, respectively. For preconcentration, a volume of 400–600  $\mu\text{L}$  of sample is placed in the CE vial and the preconcentration unit as a whole is then positioned in the vial over the sample. Mechanical pressure applied to the preconcentration unit goes down the vial and causes the sample to pass through the unit channel. The velocity down the preconcentration unit governs the preconcentration rate of the analytes. At the end of the preconcentration process, the sample is over the preconcentration unit and is then discarded (see Fig. 1). Then, the system is placed on the CE autosampler for elution and automatic injection. This involves filling the CE capillary with eluent (methanolic KOH). Then, the vial with the preconcentration unit is inserted in the inlet and a pressure of 50 psi applied to the outlet for 15 s in

order to introduce the eluent into the channel of the preconcentration unit. Finally, the capillary is washed and conditioned with buffer, and a pressure of 0.5 psi is applied to the inlet for 15 s in order to have the preconcentration unit introduce the eluent into the CE capillary.



**Figure 1.** Dimensions on the in-vial microtreatment unit system and position in the autosampler for CE analysis.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Electrophoretic conditions

The composition and concentration of the BGE plays a central role. It must ensure an appropriate electrophoretic behavior in each individual analyte. In this work, we examined various types of buffers on the separation efficiency and found  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  to be the most suitable BGE for the intended purpose. The effect of the  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  concentration over the range of 25-75 mM. Increasing the concentration decreased resolution between analyte peaks; this led us to adopt a concentration of 25 mM as optimal. The effect of the addition of methanol to BGE was also studied for greater compatibility with the sample, which was prepared in 100% methanol. Based on the results, a 10% proportion of methanol in the BGE provided the best CE medium in terms of current stability, sample compatibility, and sensitivity. The effect of pH on peak shape and migration times for the analytes was then studied. The optimum resolution was achieved at pH 9. The applied electrical field strength was fixed to the highest applied voltage yielding an acceptable current (35  $\mu\text{A}$ ).

Regarding sample volume, under the optimum CE conditions, it was impossible to feed sample for more than 5 s at 0.5 psi without losing resolution or peak symmetry.

### 3.2. In-line preconcentration unit

The original idea for the new design of the in-vial preconcentration unit was to use the pressure system of the CE equipment to raise and lower the unit up and down the vial. However, the upper and lower position of the unit in the vial was incompatible with the length and position of the capillary and electrode. For simplicity, and bearing in mind that the primary aim was to facilitate the use of this procedure in routine laboratories, we chose to preconcentrate the sample outside the CE equipment. Elution was performed in-line and then the eluent was introduced into the capillary.

Initially, the channel diameter was adjusted to receive a commercial C<sub>18</sub> spin-column. Because particle size and packing density in a spin column are two critical variables, they were adjusted for optimal movement of the preconcentration unit through the vial. Using an o-ring afforded uniform movement of the unit. The next step involved modifying the system to integrate the gel. Because the sample should not flow through the gel, the gel was applied to the channel wall similarly as in so-called “solid-phase microextraction in a tube.” One of the main difficulties was to ensure efficient interaction of the gel with the channel wall and hence stability in the former. Various materials including teflon, methacrylate, vinyl ester, and epoxy resins were assayed for this purpose. The best results were obtained with thermostable epoxy resin. Also, an inner wall made of sand was used for improved interaction with the gel. The length of the unit was chosen to be 4 mm as a compromise between the amount of gel used and the dimensions of the unit to be coupled in the vial.

The preconcentration rate has a critical effect on the preconcentration efficiency. A time of 20 s was selected to preconcentrate samples. The unit was moved by applying a constant pressure at the top of the unit and centrifuging it at 1500 rpm for 5 min. The precision was better than 7% in both cases. The absolute recovery thus obtained from samples containing 1  $\mu\text{g/L}$  concentrations of the analytes was 38%.

### 3.3. Analytical figures of merit and analytical applications

Table 1 shows the analytical figures of merit of the proposed method. As can be seen, the precision was better than 4.5% (expressed as RSD). Calibration graphs were obtained by injecting standard solutions of the analytes from the acceptor solution or the eluate. Each point in the calibration graph represents the average of three independent peak area measurements.

The analytical potential was demonstrated by determining the nitrophenols in real river water samples obtained from Guadalquivir effluents. Since no positive real samples were found, spiked samples were analysed. The sample pH and ionic strength were found to have no effect on the analyte extraction efficiency. Analyses were performed on 600  $\mu\text{L}$  volumes of sample.

Recoveries for the analysis of six samples at three concentration level were excellent and the amounts of analytes extracted very similar to those added in all cases - the paired *t*-test revealed the absence of significant differences at  $p = 0.05$  between the concentrations added and those found. Recoveries ranged from 93.6 to 112% and the precision for the analysis of



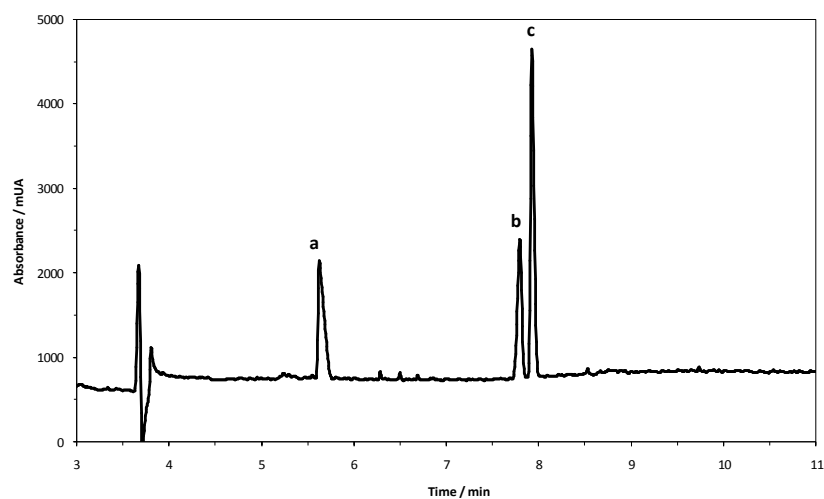
three consecutive measurements from 5.9 to 7.3%. Figure 2 shows a typical electropherogram obtained for a spiked river water sample analysed with the proposed method.

**Table 1.** Figures of merit of the determination of nitrophenols

Analyte	$y = a+bx^a)$	$Sy/x$	$R^2$	RSD <sup>b)</sup> (area)	RSD <sup>b)</sup> (time)	LOD $\mu\text{g/L}$	LOQ $\mu\text{g/L}$
3-NP	$1009.4 x - 170.7$	84.1	0.998	5.8	4.5	0.25	0.75
2-NP	$1662.2 x + 128.9$	$\frac{155.1}{1}$	0.998	6.3	5.2	0.28	0.83
2,4-diNP	$841.9 x - 98.6$	61.7	0.997	6.7	4.9	0.22	0.65

a) Calibration equation was obtained for eight concentration levels.

b)  $n=3$ .



**Figure 2.** Electropherogram for a spiked water sample containing a  $10 \mu\text{g/L}$  concentration of each analyte. Peaks: (a) 3-nitrophenol, (b) 2,4-dinitrophenol, and (c) 2-nitrophenol.

#### 4. Conclusions

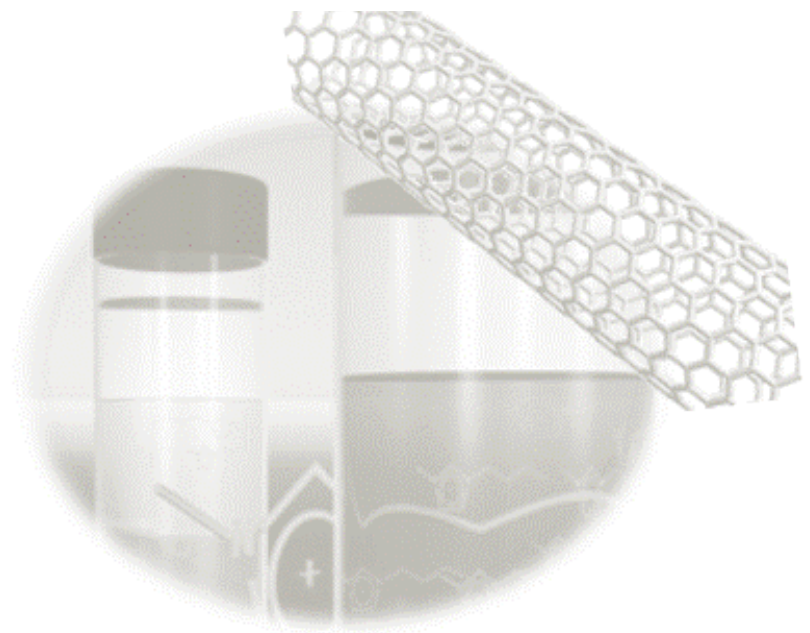
An in-line micro-SPE-CE unit based on a piston inserted in the sample vial is for the first time reported. The device affords sample treatment and introduction into the capillary in the vial itself, thereby, avoiding the need for filtering and sample handling. The proposed system has three salient features, namely: (i) it can be directly used with commercial CE equipment; (ii) it exhibits good analytical performance; and (iii) it is quite economical. In addition, using a combination of soft materials such as an ionic liquid and carbon nanotubes provides good analytical performance.

#### References

- [1] Lin, S. H., Juang, R. S., *J. Environ. Manage.* 2009, *90*, 1336–1349.
- [2] Guan, W., Han, Ch., Wang, X., Zou, X., Pan, J., Huo, P., Li, Ch., *J. Sep. Sci.* 2012, *35*, 490–497.
- [3] US Environmental Protection Agency, Nitrophenols, Ambient Water Quality Criteria, USEPA, Washington DC, 1980.
- [4] Morales, S., Cela, R., *J. Chromatogr. A* 2000, *896*, 95–104.
- [5] Guo, X., Wang, Z., Zhou, S., *Talanta* 2004, *64*, 135–139.
- [6] Sanagi, M. M., Miskam, M., Wan Ibrahim, W. A., Hermawan, D., Aboul-Enein, H. Y., *J. Sep. Sci.* 2010, *33*, 2131–2139.
- [7] Jaber, F., Schummer, C., Al Chami, J., Mirabel, P., Millet, M., *Anal. Bioanal. Chem.* 2007, *387*, 2527–2535.
- [8] Feng, Q. Z., Zhao, L. X., Lin, J.M., *Anal. Chim. Acta* 2009, *650*, 70–76.
- [9] Padilla-Sánchez, J. A., Plaza-Bolaños, P., Romero- González, R., Barco-Bonilla, N., Martínez-Vidal, J. L., Garrido-Frenich, A., *Talanta* 2011, *85*, 2397–2404.

- [10] Tempels, F. W. A., Underberg, W. J. M., Somsen, G. W., de Jong, G. J., *Electrophoresis* 2008, 29, 108–128.
- [11] Puig, P., Borrull, F., Calull, M., Aguilar, C., *Trends Anal. Chem.* 2007, 26, 664–678.
- [12] Puig, P., Borrull, F., Calull, M., Aguilar, C., *Anal. Chim. Acta* 2008, 616, 1–18.
- [13] Ramautar, R., Somsen, G. W., de Jong, G. J., *Electrophoresis* 2010, 31, 44–54.
- [14] Cai, Y., Jiang, G., Liu, J., Zhou, Q., *Anal. Chem.* 2003, 75, 2517–2521.
- [15] Cai, Y., Jiang, G., Liu, J., Zhou, Q., *Anal. Chim. Acta* 2003, 494, 149–156.
- [16] Cai, Y. Q., Cai, Y. E., Mou, S. F., Lu, Y. Q., *J. Chromatogr. A* 2005, 1081, 245–247.
- [17] Polo-Luque, M. L., Simonet, B. M., Valcárcel, M., *Anal. Bioanal. Chem.* 2012, 404, 903–907.

# Empleo de otras Combinaciones LI-CNTs





Una de las propiedades químicas más importantes de los CNTs es su elevada área superficial altamente hidrofóbica que les confiere una alta capacidad para adsorber diversos compuestos orgánicos en su superficie. Es por esta razón por lo que han sido ampliamente utilizados como sorbentes en extracción en fase sólida. Sin embargo, la alta tendencia a la agregación que presentan estos materiales afecta negativamente a la adsorción reduciendo notablemente su superficie activa. Además, cuando esta agregación tiene lugar en los cartuchos de SPE provoca problemas de sobrepresión que disminuyen la eficacia del proceso.

Partiendo de estos antecedentes en el apartado 5.1. de esta Memoria se propone la mejora de las propiedades intrínsecas de los nanotubos de carbono (SWNTs y MWNTs) mediante el empleo del líquido iónico Hmim PF<sub>6</sub> como agente dispersante de los mismos. Los CNTs totalmente dispersados se emplearon para sintetizar un sorbente híbrido mediante su combinación con un sorbente comercial de C<sub>18</sub>. Dicho sorbente híbrido presenta una mayor capacidad de adsorción que el sorbente comercial C<sub>18</sub> ó los nanotubos, empaquetados directamente en cartuchos de SPE. Además se observa una disminución de los problemas de sobrepresión mencionados anteriormente. Mediante el empaquetado en cartuchos de SPE de tan sólo 20 mg del sorbente sintetizado fue posible la determinación (mediante EC) de tres sulfonamidas en diferentes muestras de leche, con límites de detección inferiores a los establecidos por la regulación europea [1].

En los últimos años, los líquidos iónicos han cobrado un interés especial y debido a ello su empleo en diferentes áreas se ha disparado. El interés despertado por los LIs es en gran parte debido a su consideración como “disolventes verdes” atendiendo a algunas de sus características tales como escasa o nula volatilidad, no inflamables y fácilmente reciclables. Sin embargo, teniendo en cuenta que los LIs son compuestos químicos y por tanto extraños en el medio ambiente, es probable que en un futuro próximo se conviertan en contaminantes emergentes, principalmente los derivados del ión imidazolio (catión muy voluminoso y altamente aromático), ya que son los más empleados. Por esta razón es interesante el desarrollo de procedimientos analíticos para su detección y control.

Así, en el apartado 5.2. del presente Capítulo se proponen un método miniaturizado y automatizado para llevar a cabo la preconcentración de niveles traza de líquidos iónicos (imidazolio y piridinio) en muestras de agua de río y la optimización de un método electroforético para su posterior determinación y cuantificación. La extracción de los LIs se llevó a cabo con el empleo de MEPS (microextracción por sorbentes empaquetados) de sílica conectados a un sistema en flujo. También se emplearon filtros modificados con nanotubos de carbono para eliminar las potenciales interferencias orgánicas presentes en el agua.

[1] Establishment of Maximum Residue Levels of Veterinary Medical Products in Foodstuffs of Animals Origin, Council Regulation No. 237790 of EEC.

**5.1. Solid phase extraction-capillary electrophoresis determination of sulfonamide residues in milk samples by using C18-carbon nanotubes as hybrid sorbent material**

---







Submitted to Analyst



**Solid phase extraction-capillary electrophoresis determination  
of sulphonamide residues in milk samples by use of C<sub>18</sub>-  
Carbon nanotubes as hybrid sorbent material**

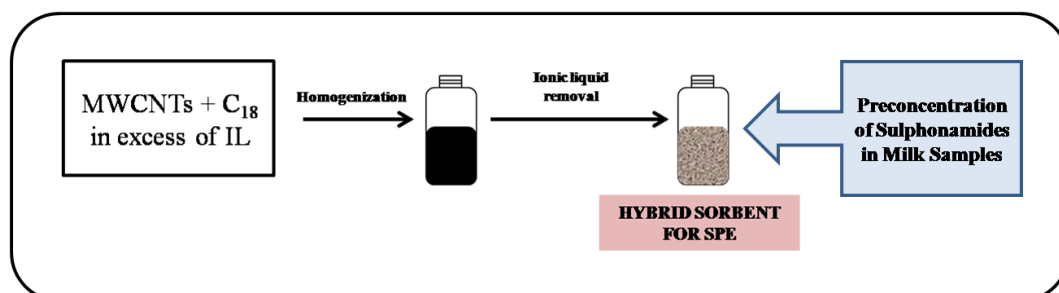
M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel

*Department of Analytical Chemistry, University of Córdoba, Campus de Rabanales, E-14071 Córdoba, Spain*

The exceptional sorption capabilities of carbon nanotubes were used to preconcentrate trace sulphonamides from milk samples. To this end, single walled carbon nanotubes (SWNTs) and multi walled carbon nanotubes (MWNTs) dispersed in the ionic liquid 1-hexyl 3-methylimidazolium hexafluorophosphate were retained on a C<sub>18</sub> stationary phase to obtain a hybrid material in a simple manner. In this approach ionic liquids are an excellent alternative to improve the dispersion of CNTs, without chemical modification or the use of solid substances or organic solvent. MWNTs provided better results than SWNTs. Carbon nanotubes retained in the C<sub>18</sub> sorbent matrix were found to confer aromatic character, increasing its preconcentration capacity as a result. The conventional C<sub>18</sub> stationary phase played a twofold role: as a support to retain carbon nanotubes in the cartridge and as a medium to prevent their aggregation. The modified

MWNTs/C<sub>18</sub> and SWNTs/C<sub>18</sub> materials were used to preconcentrate residual sulphonamides (SAs) in milk samples for their determination at concentrations as low as 0.03–0.069 mg·L<sup>-1</sup> by capillary electrophoresis. Analyte recoveries from spiked samples ranged from 103.2 to 98.8 % and precision, as RSD, from 8.2 to 5.4 %.

### Graphical Abstract



## 1. Introduction

Few materials have aroused as much scientific interest as carbon nanotubes (CNTs), which have gathered an impressive list of superlatives ever since their discovery in 1991 [1]. CNTs are recognized as the ultimate carbon fibres and the strongest of all materials known; also, they are thermally conductive and possess excellent electrical properties and outstanding field emission properties. CNTs were initially the providence of scientists interested in their unique physical properties, but in recent years the focus has increasingly been placed on their chemical properties. Analytical Chemistry is among the sciences with the highest potential to exploit the chemical advantages of carbon nanotubes judging by the number of CNT-based sensors, biosensors, nanoprobes and solid phase extraction devices currently available [2–4].

One of the most important chemical properties of CNTs is their highly developed hydrophobic surface, which facilitates strong adsorption of certain compounds. Their sorption mechanism usually involves weak interactions of the  $\pi$ - $\pi$  stacking, electrostatic, van der Waals or hydrophobic type. They have been used in Analytical Chemistry to attach small molecules or even biochemically active molecules onto their surface with a view to developing various detection devices (microelectrodes), and also to preconcentrating trace analytes. For example, Long et al. found multi-walled carbon nanotubes to provide a more efficient sorbent for dioxin removal than activated carbon [5]. MWNTs have also been used to remove other organic compounds such as bisphenol A, 4-*n*-nonylphenol and 4-*tert*-octylphenol [6], and various

phthalate esters [7] and chlorophenols [8], from water samples, typically by using an amount of 0.3–0.5 g of MWNTs packed in a solid phase extraction minicolumn.

MWNTs have also been used to preconcentrate trace metal ions [9] and determine trace rare earth metals [10]. Efficient preconcentration was possible with only 30 mg of MWNTs. Batch adsorption studies have revealed that SWNTs in suspension or solubilized by chemical modification can absorb and retain 1,2-dichlorobenzene and trihalomethanes [11, 12]. Also, a minicolumn packed with MWNTs was successfully used to preconcentrate organometallic compounds of lead, mercury and tin [13].

Another analytical use of CNTs based on their surface properties is as matrices for matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry (MALDI-TOF-MS) [14], where the nanotubes act by trapping the analytes on their surface and serving as energy receptacles for laser radiation. Other analytical application of CNTs is microtrap preconcentration of volatile organic compounds (VOCs). A typical microtrap consists of CNTs self-assembled on the inside walls of a steel capillary, which thus acts as a nanoconcentrator and an injector for gas chromatography [15].

Additionally, CNTs could be effectively assembled on the surface of  $C_{18}$  based on the strong hydrophobic interaction between MWNTs and  $C_{18}$ . Guo et al. employed a MWNTs/ $C_{18}$  composite into a carbon paste microelectrode. For that, they mixed the suitable proportion of  $C_{18}$  and acid treated MWNTs dispersed in ethanol with ultrasonic agitation [16]. The discovery of

imidazolium-ion-based ionic liquids as a new class of dispersants for CNTs by Fukushima et al. [17] has led to a new strategy to disperse CNTs by themselves, affording readily processable gelatinous substances. The purpose of this work was to assess the sorption capabilities of a CNTs/C<sub>18</sub> hybrid material for preconcentrating aromatic compounds such as sulphonamides from milk. MWNTs/C<sub>18</sub> and SWNTs/C<sub>18</sub> hybrid materials have been prepared by using the Hmim PF<sub>6</sub> ionic liquid as medium for the complete dispersion of CNTs. The method validated involved clean-up and preconcentration procedures, based on protein precipitation followed by SPE, prior to CE analysis. The ensuing analytical method was validated by application to spiked real milk samples.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Chemicals

Sulphamethazine, sulphadiazine and sulphathiazole were purchased from Sigma (Barcelona, Spain). A mixture of the three SAs and individual standard stock solutions containing a 100 mg·L<sup>-1</sup> concentration of each compound were prepared by dissolution in methanol and stored at 4 °C. Standard working-strength solutions were prepared on a daily basis by dilution of the stock standards with Milli-Q water (18 MΩ) from a Millipore (Bedford, MA, USA) purifying system.

HPLC-grade methanol and hydrochloric acid (35%) were obtained from Panreac (Barcelona, Spain) and sodium hydroxide was supplied by Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Multi walled carbon nanotubes (110-170 nm

Ø) were purchased from Mer Corporation (Arizona, USA) and single walled carbon nanotubes (< 2 nm Ø) from NTP Ltd. (China). The ionic liquid (Hmim PF<sub>6</sub>) was purchased in purity higher than 99% from Merck (Darmstadt, Germany). Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> and NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> used to prepare the background electrolyte (BGE) were from Sigma–Aldrich (St. Louis, MO, USA). Finally, the C<sub>18</sub> sorbent was extracted from cartridges commercially available from Waters Corporation (Milford, USA).

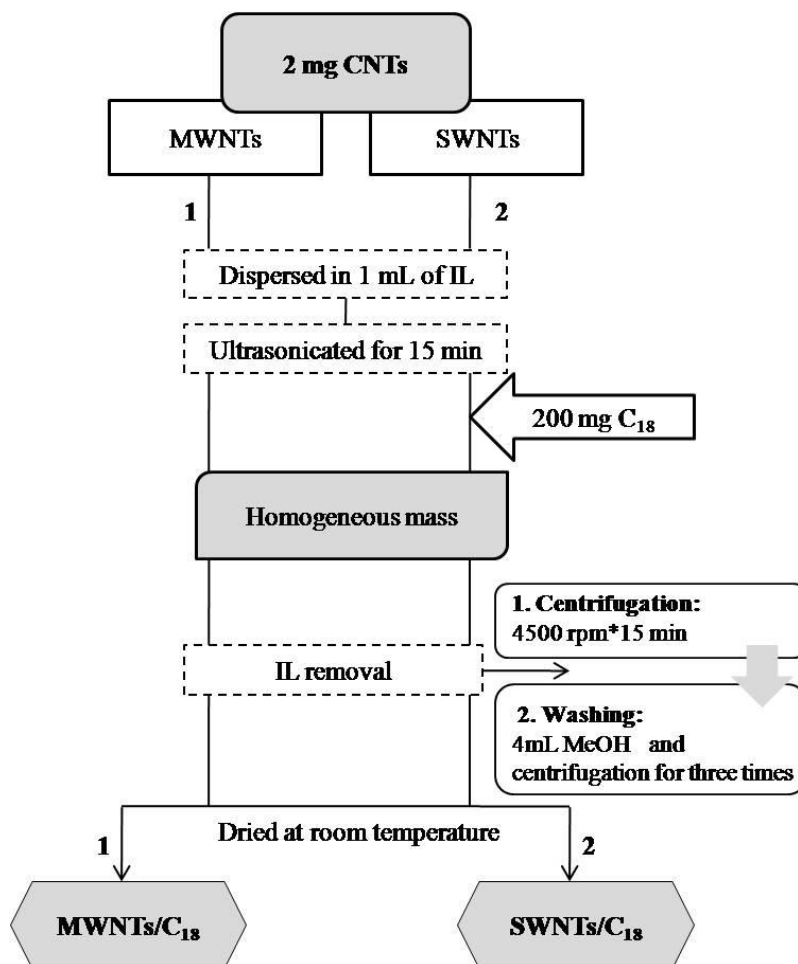
## 2.2. Equipment

Capillary electrophoresis was performed on a Beckman Coulter (Palo Alto, CA, USA) P/ACE MDQ instrument equipped with an on-column UV detector and a diode array detector (DAD). The instrumental setup was governed, and data acquired and processed, by using the software 32 Karat.

## 2.3. Preparation of the CNTs/C<sub>18</sub> hybrid sorbent material

An amount of 2 mg of carbon nanotubes (SWNTs or MWNTs) was moulderred by hand with the minimum amount of IL (Hmim PF<sub>6</sub>) until a homogenous mixture was obtained. Then, proportions of IL were successively added with continuous moulderred up to 1 mL. The system was ultrasonicated at 60Hz in a bath for 15 min to ensure the absence of aggregates. Then, 200 mg of C<sub>18</sub> sorbent material was added and mixed with the moulder to obtain a homogenous mass. This was followed by centrifugation at 4500 rpm for 15 min to remove the excess of IL. The solid was then washed with methanol three times to remove IL completely, with resuspension in 4 mL of methanol and centrifugation between washings.

Finally, the modified sorbent was allowed to dry at room temperature. To preconcentrate the analytes, an amount of 20 mg of the hybrid sorbent material was packed into empty SPE cartridges 6 mm in diameter. This provided two sorbents designated MWNTs/C<sub>18</sub> and SWNTs/C<sub>18</sub>. Figure 1 shows a representative diagram of the process to obtain the hybrid sorbent.



**Figure 1.** Diagram of the process to obtain the hybrid sorbents materials: (1) MWNTs/C<sub>18</sub> and (2) SWNTs/C<sub>18</sub>.



We also prepared a different sorbent by directly mixing C<sub>18</sub> and MWNTs in the absence of IL so that the MWCNTs would lie atop the C<sub>18</sub> sorbent material (C<sub>18</sub>+MWNTs). The preconcentration capacity of this sorbent was compared with that of the hybrid sorbent (MWNTs/C<sub>18</sub>).

#### 2.4. General procedure

We used a sample treatment similar to that reported by Santos et al. [18] but optimized for our working conditions. Thus, a volume of 1 mL of milk spiked with the analytes was mixed with 1 mL of a 6M HCl aqueous solution and the mixture was left in contact for 1 hour and then was centrifugated at 13500 rpm for 15 min. Next, the supernatant, previously filtered, was loaded into 20 mg MWNTs/C<sub>18</sub> or SWNTs/C<sub>18</sub> cartridges previously activated with 2 mL of methanol plus 2 mL of water. Then, the cartridges were cleaned with 0.5 mL of water and dried by gently flowing air through them. Finally, the analytes were eluted by passing 100 µL of eluent.

#### 2.5. CE operating conditions

The uncoated fused-silica capillary (75 µm I.D., 375 mm O.D.) used was supplied by Beckman (Fullerton, CA, USA). A detection wavelength of 265 nm and a thermostated experimental temperature of 20 °C were used throughout. Separation was accomplished by simultaneously using an applied voltage of 15 kV and an overimposed pressure of 20 psi on both vials in order to avoid the current interruption due to the evaporation of the organic solvent present in the sample. Samples were injected in the hydrodynamic mode under a pressure of 0.5 psi for 10 s. The capillary was sequentially rinsed with

1 M HCl, 0.1 M NaOH and ultrapure water for 5 min each prior to use, and conditioned by passing 0.1 M NaOH for 3 min, ultrapure water for 2 min and running buffer for 5 min between runs. All conditioning steps were performed at 20 psi. The optimum buffer was found to consist of 45 mM  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$  at pH 7.3.

### 3. Results and discussion

The determination of residual sulphonamides in milk samples is of a high interest because these antibiotics have been deemed emergent contaminants. However, the capabilities of capillary electrophoresis fall short of the requirements for their direct determination in milk samples. In this work, we assessed the ability of MWNTs in dispersed form and retained on a  $\text{C}_{18}$  matrix as alternatives to classical sorbent materials for preconcentrating trace sulphonamides. To this end, the chemical and instrumental variables involved were optimized as described below.

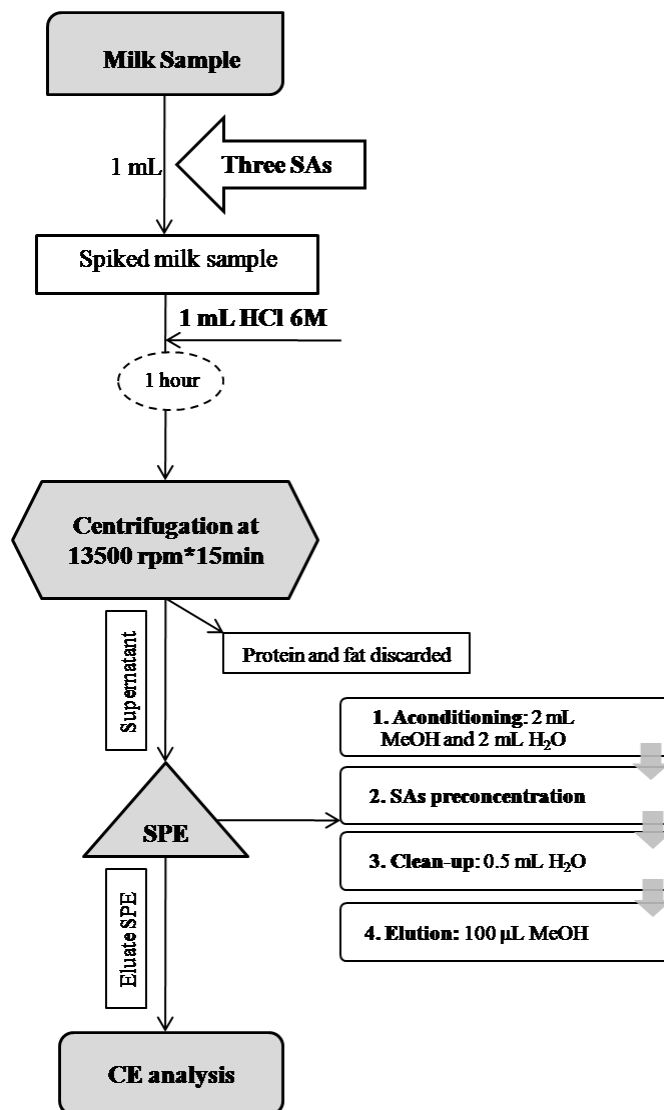
#### 3.1. Chemical and instrumental CE variables

The running buffer employed was that also used by Lara F.J. et al. [19] consisting of an aqueous solution of 45 mM  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$  at pH 7.3. It was prepared by dissolving 177 mg of  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  and 457 mg of  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  in 100 mL of Milli-Q water without further pH adjustment. Employing this buffer lower migration times and higher sensitivity were obtained.

The effect of the instrumental parameters affecting migration times (*viz.* capillary temperature and applied voltage) was also examined. Raising the temperature from 15 to 35 °C resulted in poorer resolution, so 20 °C was adopted. The influence of the applied voltage was examined over the range 5–20 kV; based on the results, 15 kV was chosen as optimal. In order to improve sensitivity, volume sample injection was also studied. The compounds were introduced into the capillary for 5 to 15 s at 0.5 psi. Working in the recommended CE conditions, it was found that introducing 10 s of sample provide best results in terms of sensitivity of SAs considered.

### **3.2. Milk samples pretreatment**

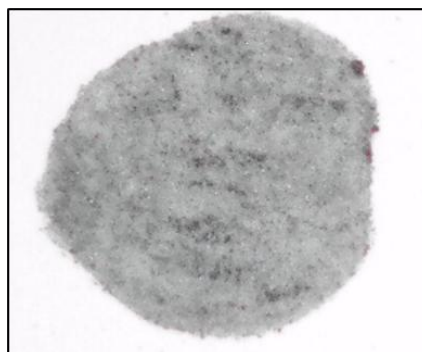
Because the milk matrix contains several compounds, mainly proteins and lactose, the success of the extraction procedure depended on the effective deproteinization. Direct preconcentration without any deproteinization stage resulted unsuccessful due to cartridge collapse. In the present work, a simple protein precipitation was performed using 1 mL of 6 M HCl. The mixture was left for 1 hour at room temperature in order to favor the total interaction between the SAs and milk sample. Then, the sample was centrifuged (13500 rpm for 15 min) to remove precipitated proteins and the fatty material in the sample. Finally, the supernatant was filtered through a 0.45 µm membrane filter of nylon to obtaining a clear solution. Milk sample clean-up and extraction of SAs from milk samples using SPE is shown in figure 2.



**Figure 2.** Diagram of the sequence of sample clean-up and extraction of SAs from milk samples.

### 3.3. Preconcentration and purification of samples

An amount of 2–20 mg of carbon nanotubes was added to 200 mg of C<sub>18</sub> sorbent material to study the effect of the amount of CNTs. Using more than 6 mg of CNTs was discarded because the resulting material was not homogeneous, it exhibited carbon nanotube aggregates under the microscope. Modified sorbents containing 2, 4 or 6 mg of CNTs were studied as potential sorbents. Based on the results, a small amount of CNTs was enough to ensure quantitative retention of the sulphonamides. In general, increasing the amount of CNTs decreased retention of the analytes. We examined the distribution of carbon nanotubes in the C<sub>18</sub> sorbent to assess the aromaticity or hydrophobicity of the hybrid sorbent. The solid was characterized by confocal Raman spectroscopy. To this end, 10 × 10 μm Raman images were recorded with a 100×/1.25, ∞/0.17, WD 0.18 mm objective. The images revealed homogenous distribution of the nanotubes in the solid. Based on the Raman spectrum, CNTs spanned 95% of its surface. Despite their homogenous distribution, carbon nanotubes formed small aggregates 0.5–5 μm in size that occupied approximately 0.2% of the total surface. Therefore, although the nanotubes accounted for only 1 % of the sorbent weight, they spanned more than 95% of its active surface. A photograph of the optimum hybrid sorbent (with MWNTs) is shown in figure 3. As can be seen the resulting material is homogeneous, showing a fine grey texture.



**Figure 3.** Photograph of the hybrid sorbent material obtained with 2 mg MWNTs and 200 mg of C<sub>18</sub>.

Preliminary tests showed that packing CNTs in cartridges resulted in high overpressure in the system. It was therefore necessary to determine the optimum cartridge dimensions and their effect on the flow rate. Very thin cartridges (2–5 mm) resulted in high pressures and even collapsed after 10–15 determinations. These problems were avoided by using cartridges with an inner diameter of 6 mm, which afforded constancy in the flow rate even after several runs.

Once the optimum cartridge dimensions and amount of CNTs were determined, the influence of the sample pH and eluent composition was studied in greater detail. The effect of the sample pH was studied by adding HCl at a variable concentration from 1.5 to 6 M. The best results were obtained with 6 M HCl, which ensured that the sulphonamides were in neutral form and hence capable of interacting with the sorbent as well as enables

sample deproteinization. Methanol and acetonitrile were assessed as eluents, methanol proved the better. In order to make the sample more compatible with the electrophoretic method, eluent was used in combination with ammonia (60% MeOH/39% H<sub>2</sub>O/1% NH<sub>3</sub> by volume) as described Lara F.J. et al. [19]. The volume of eluent was studied in the interval 50-150 µL and it was concluded that quantitative elution can be carried out in only 100 µL. Posterior elutions did not result in quantifiable signals. Recoveries obtained approaching 100% at the 95% confidence level for analytes concentrations over the range 0.5–4.5 mg·L<sup>-1</sup>.

### 3.4. Analytical features and applications

Table 1 compares the analytical features of the proposed method (preconcentration included) using MWNTs/C<sub>18</sub> and SWNTs/C<sub>18</sub> as sorbent. As can be seen, the detection limit (LOD) ranged from 0.03 to 0.069 mg·L<sup>-1</sup> and the quantitation limit (LOQ) from 0.099 to 0.23 mg·L<sup>-1</sup>. The precision, as RSD, was better than 6.4%. Calibration graphs exhibited good correlation for the three analytes, with coefficients exceeding 0.994 in all cases. SWNTs/C<sub>18</sub> led to poorer precision and sensitivity owing to the low recoveries obtained. Taking into account that the maximum residue limits (MRL) established by European regulation is 100 µg of total SAs·kg<sup>-1</sup> in edible animal tissues, including milk [20], this hybrid sorbent is suitable for the determination of SAs.

**Table 1.** Figures of merit of the determination of three sulphonamides by using the proposed method with MWNTs/C<sub>18</sub> and SWNTs/C<sub>18</sub> hybrid sorbent.

Analytes	LOD (mg·L <sup>-1</sup> )	LOQ (mg·L <sup>-1</sup> )	RSD <sup>a</sup> (%)	Recovery <sup>b</sup> (%)
<b>MWNTs/C<sub>18</sub></b>				
Sulphamethazine	0.069	0.23	5.5	97.8–101.8
Sulphadiazine	0.041	0.136	6.4	98.0–102.3
Sulphathiazole	0.030	0.099	5.4	99.1–101.7
<b>SWNTs/C<sub>18</sub></b>				
Sulphamethazine	0.103	0.383	7.2	59.8–65.8
Sulphadiazine	0.058	0.235	6.9	55.2–70.2
Sulphathiazole	0.048	0.174	6.2	67.3–71.3

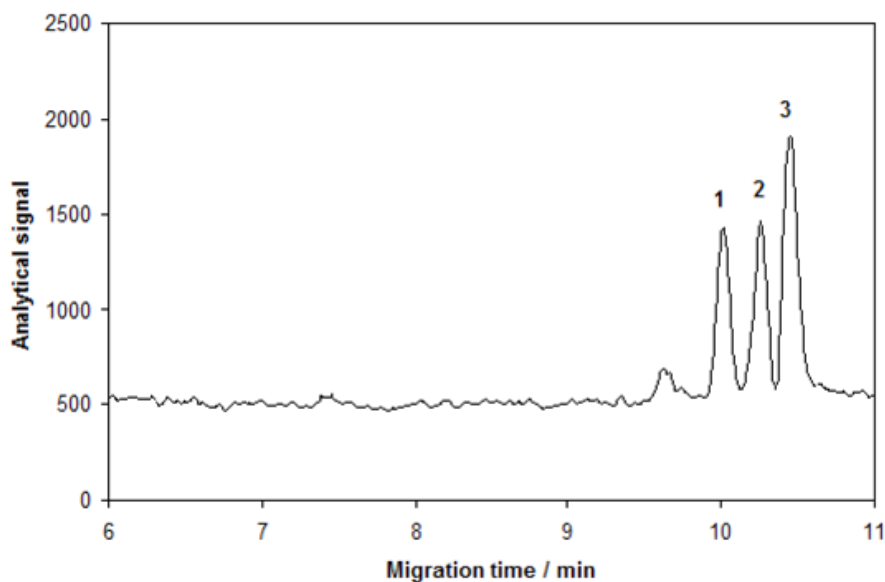
<sup>a</sup> Mean of 6 measurements

<sup>b</sup> Corresponding to standards containing 0.5, 1.5, 3 and 4.5 mg·L<sup>-1</sup>

Detecting antibiotics in real samples is known to be a difficult task owing to their typically low concentrations and the presence of many interferents in the matrix. In addition to sensitivity problems, direct injections of concentrated samples led to irreproducible migration times that made accurate quantitation of the analytes impossible. The analysis of commercial milk samples revealed the absence of sulphonamide residues. Therefore, demonstrating the analytical potential and accuracy of the proposed method required using spiked samples for preconcentration with MWNTs/C<sub>18</sub> and



subsequent electrophoretic determination. Figure 4 shows the electropherogram for a real sample spiked with a  $0.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  concentration of each sulphonamide and Table 2 the analytical results. As can be seen, recoveries ranged from 98.8 to 103.2 % and the precision, as RSD, in 5 consecutive analyses from 8.2 to 5.4 %.

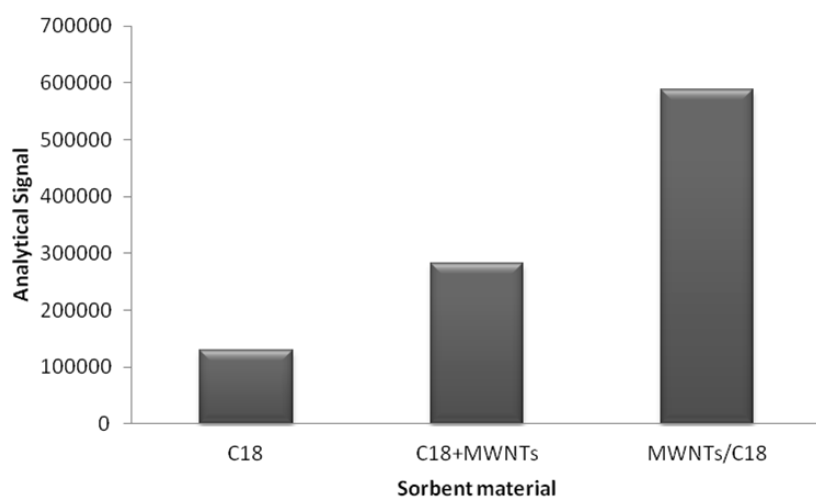


**Figure 4.** Typical electropherogram for a mixture containing a  $0.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  concentration of each sulphonamide. Peaks: (1) Sulphamethazine, (2) Sulphadiazine, (3) Sulphathiazole.

**Table 2.** Analysis of spiked milk samples by using the proposed method with MWNTs/C<sub>18</sub> as sorbent material.

<b>Analytes</b>	<b>Added (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Found (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Recovery (%)</b>	<b>RSD<sup>a</sup> (%)</b>
<b>Sample 1</b>				
Sulphamethazine	0.25	0.247	98.8	5.9
Sulphadiazine	0.25	0.254	101.6	8.2
Sulphathiazole	0.25	0.248	99.2	6.5
<b>Sample 2</b>				
Sulphamethazine	0.3	0.298	99.3	6.8
Sulphadiazine	0.3	0.304	101.4	7.2
Sulphathiazole	0.3	0.299	99.7	6.1
<b>Sample 3</b>				
Sulphamethazine	0.5	0.516	103.2	7.6
Sulphadiazine	0.5	0.498	99.6	8.0
Sulphathiazole	0.5	0.496	99.2	6.5
<b>Sample 4</b>				
Sulphamethazine	0.8	0.803	100.4	5.4
Sulphadiazine	0.8	0.82	102.5	6.4
Sulphathiazole	0.8	0.799	99.9	5.9
<b>Sample 5</b>				
Sulphamethazine	1	0.989	98.9	7.0
Sulphadiazine	1	0.993	99.3	7.4
Sulphathiazole	1	0.1004	100.4	8.2

A cartridge packed with 20 mg of C<sub>18</sub> and another containing 2 mg of MWNTs atop the C<sub>18</sub> sorbent material provided less efficient in preconcentrating the sulphonamides than the proposed hybrid material. Can be observed from Figure 5, preconcentration was five times poorer with the conventional materials. It should be noted that using the recommended working conditions afforded quantitative preconcentration of the sulphonamides at concentrations throughout the studied range.



**Figure 5.** Comparison of the sorption capabilities of commercial C<sub>18</sub>, C<sub>18</sub>+MWNTs (two material layers with MWNTs atop commercial C<sub>18</sub>) and the MWNTs/C<sub>18</sub> hybrid sorbent.

#### 4. Conclusions

In this paper has been demonstrated the usefulness of MWNTs/C<sub>18</sub> as an alternative hybrid sorbent material for preconcentrating residual sulphonamides from milk samples. The sorption capabilities of MWNTs/C<sub>18</sub> clearly surpass those of SWNTs/C<sub>18</sub>. This allows one to use small amounts of MWNTs, which suggests the possibility of purifying analytes by molecular interaction rather than classical sorbent-surface-analyte interactions.

The main contributions of this work are the following: i) the usefulness of ionic liquid to disperse CNTs as an alternative to traditional organic solvent; ii) the synthesis of homogeneous CNTs/C<sub>18</sub> corroborated by Raman where the spectrum of the carbon nanotubes was detected in the 95% of the surface; iii) the performance of CNTs/C<sub>18</sub> as hybrid sorbent material employed in solid phase extraction; iv) the determination of analytes of interest such as sulphonamides.

#### References

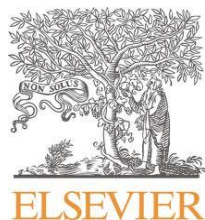
- [1] S. Iijima, *Nature*, 1991, **354**, 56–58.
- [2] A. Merkoci, *Microchim. Acta*, 2006, **152**, 157–174.
- [3] M. Trojanowicz, *Trends Anal. Chem.*, 2006, **25**, 480–489.
- [4] M. Valcárcel, B.M. Simonet, S. Cárdenas, B. Suárez, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, **382**, 1783–1790.
- [5] R.Q. Long, R.T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 2058–2059.
- [6] Y. Cai, G. Jiang, J. Liu, Q. Zhou, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 2517–2521.
- [7] Y. Cai, G. Jiang, J. Liu, Q. Zhou, *Anal. Chim. Acta*, 2003, **494**, 149–156.
- [8] Y. Cai, Y. Cai, S. Mou, Y. Lu, *J. Chromatogr. A*, 2005, **1081**, 245–247.

- [9] P. Liang, Y Liu, L. Guo, J Zeng, H.B. Lu, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19**, 1489–1492.
- [10] P. Liang, Y Liu, L. Guo, *Spectrochim. Acta B*, 2005, **60**, 125–129.
- [11] S.B. Fagan, A.G. Souza Filho, J.O.G. Lima, J. Mendes Filho, O.P. Ferreira, I.O. Mazali, O.L. Alves, M.S. Dresselhaus, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1285–1288.
- [12] C.S. Lu, Y.L. Chung, K.F. Chang, *Water Res.*, 2005, **39**, 1183–1189.
- [13] J. Muñoz, M. Gallego, M. Valcárcel, *Anal. Chem.*, 2005, **77**, 5389–5395.
- [14] C.S Pan, S.Y. Xu, H.F. Zou, Z. Guo, Y. Zhang, B.C. Guo, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2005, **16**, 263–270.
- [15] C. Saridara, R. Brukh, Z. Iqbal, S. Mitra, *Anal. Chem.*, 2005, **77**, 1183–1187.
- [16] Z. Guo, Y. Xue, X. Zheng, *J. Electroanal. Chem.*, 2009, **625**, 47–52.
- [17] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii, T. Aida, *Science*, 2003, **300**, 2072–2074.
- [18] B. Santos, A. Lista, B.M. Simonet, A. Ríos, M. Valcárcel, *Electrophoresis*, 2005, **26**, 1567–1575.
- [19] F.J. Lara, A.M. García-Campaña, Ch. Neusüss, F. Alés-Barrero, *J. Chromatogr. A*, 2009, **1216**, 3372–3379.
- [20] Establishment of Maximum Residue Levels of Veterinary Medical Products in Foodstuffs of Animals Origin, *Council Regulation No. 237790 of EEC*.

**5.2. Combination of carbon nanotubes modified filters with microextraction by packed sorbent for the NACE analysis of trace levels of ionic liquids in river water samples**

---





Talanta 89 (2012) 124-128



**Combination of carbon nanotubes modified filters with  
microextraction by packed sorbent for the NACE analysis of  
trace levels of ionic liquids in river water samples**

M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel

*Department of Analytical Chemistry, University of Córdoba, Campus de Rabanales, E-14071 Córdoba, Spain*

**This paper reports for the first time the use of microextraction by packed sorbents in combination with capillary electrophoresis (CE) for carry out the preconcentration and determination of three characteristics cations of ionic liquids in river water. Before analysis a carbon nanotubes modified filter was used to remove potential organic interferences from the samples. The system was automated by connecting the syringe–microextraction by packed sorbents (MEPS) assembly to a syringe pump and interfacing it to a computer. After preconcentration, analytes were determined by NACE. The limits of quantification of analytes were of  $0.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  from only 5 mL of sample with an RSD of less than 7%. The values of recovery range between 85 and 97%.**



## 1. Introduction

Ionic liquids (ILs) are molten salts formed of organic cations and inorganic or organic anions, some of which can be liquid at room temperature. As a rule, any salt with melting point below 100 °C is considered to be IL [1]. Although ILs exist since 1914, they were not exploited at large scale until 2000. The main advantage of ionic liquids is that they are a new class of solvents by their non-molecular nature [2]. Furthermore, ILs have interesting physical and chemical properties like high electrical conductivity, tunable solubility and miscibility, high thermal stability and a wide range of viscosities [3–8].

Ionic liquids have attracted more and more attention over the last few years. This is due to the fact that they have been promoted as “green” solvents (although more recent data demonstrate that there are issues with this claim). Due to the increase of the use of ionic liquids, in the future they can be emergent pollutants, for this reason the study of ILs becomes necessary in the environment. If we attend to the ionic liquids properties, such as no measurable vapor pressure and easy recycling, we can consider them as green solvents, therefore their step to the environment is minor than the common organic solvents. However, if we attend to their definition as chemical compound and therefore not native, we cannot consider them like “green”; since their accidental discharge into the environment is considered like pollution. In addition, the majority of the most useful ionic liquids in chemistry, they have in their structure a cation based on the imidazolium ion, which is an aromatic compound, and therefore very pollutant.

In recent years, several emerging application areas have been described in the literature. These show IL as novel media for electrochemistry, biological studies, as medium for enzyme catalysis and solvents for sample preparation (extraction process) [9, 10]. CE has been proved to be a reliable, simple, and with excellent analytical performance parameters in separations of cations such as alkyl and aryl imidazolium IL cations [11]. Stepnowski and Mroziak [12] investigated the chromatographic behavior of eight different ILs with a strong cation exchanger stationary phase.

Stepnowski reports the first published routine SPE method for pre-concentrating room-temperature ionic liquids in environmental water samples [13]. The method is simple and selective and is thought to be applicable to imidazolium ionic liquids. The extraction and isolation of room temperature ionic liquid (RTIL) residues in a number of plants, seeds and soils has been also described [14].

We propose a miniaturized method for pre-concentrating ionic liquids which can be applied to imidazolium and pyridinium ionic liquids. Consequently, the aim of this work is carry out the preconcentration of ionic liquids in river water by using MEPS (microextraction by packed sorbents system) and their determination by CE analysis. To best of our knowledge, the use of MEPS to preconcentrate ionic liquids in river water has not been previously reported in the literature.

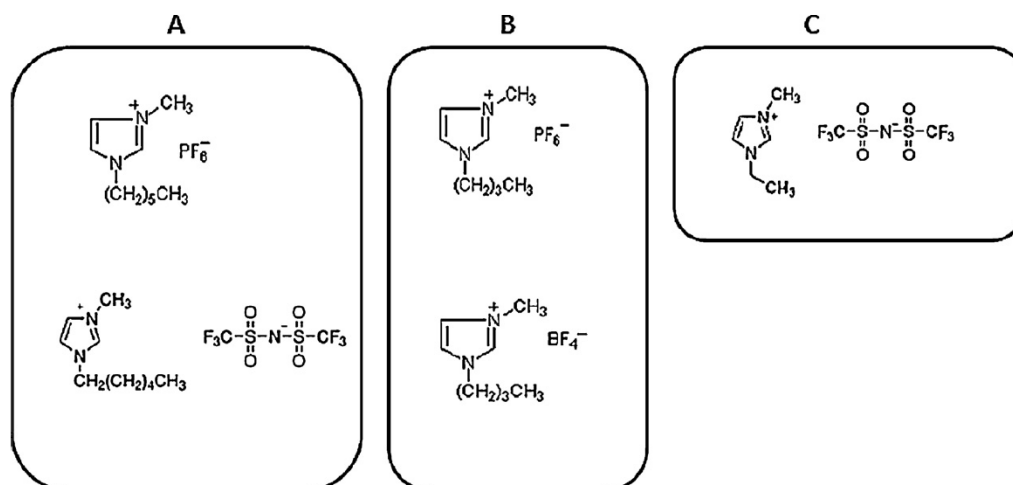
## 2. Materials and methods

### 2.1. Reagents and standards

The analytes studied were Hmim PF<sub>6</sub> (1-hexyl 3-methylimidazolium hexafluorophosphate), Hmim Im (1-hexyl 3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide), Bmim PF<sub>6</sub> (1-buthyl 3-methylimidazolium hexafluorophosphate), Bmim BF<sub>4</sub> (1-buthyl 3-methylimidazolium tetrafluoroborate) and Emp Im (1-ethyl 3-methylpyridinium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide) > 99% were purchased from MERCK (Darmstadt, Germany). The characteristic cation structures of the ionic liquids (target analytes) are shown in Fig. 1. A mixture of five ILs and individual standard stock solutions containing a 1000 mg·L<sup>-1</sup> concentration of each compound was prepared by dissolution in methanol. Working solutions of the ILs were made by using purified water (18 MΩ) from a Milli-Q water purified system (Millipore, Bedford, MA, USA).

Ammonium acetate, formic acid (Sigma–Aldrich) and HPLC grade methanol (Panreac Quimica, S.A., Barcelona, Spain) were used to prepare the BGE and eluent. Potassium hydroxide (Merck, Darmstadt, Germany) was used for capillary conditioning.

Multi-walled carbon nanotubes (5–20 nm outer diameter and length 1–10 μm) from Bayer and Triton X-100 (Fluka) were used to prepare the carbon nanotubes modified filters for the sample clean up stage.



**Figure 1.** Structures of 5 ionic liquids. (A) Ionic liquids with HMIM cations, (B) ionic liquids with BMIM cations and (C) ionic liquid with EMP cation.

## 2.2. Instrumentation

Capillary electrophoresis was performed on a Beckman Coulter (Palo Alto, CA, USA) P/ACE MDQ instrument equipped with an on column diode array detector (DAD). The instrumental setup was controlled, and data acquired and processed using a 32 Karat software.

## 2.3. Instrumental operation conditions

The uncoated fused-silica capillaries used (50  $\mu\text{m}$  I.D., 375 mm O.D.) were supplied by Beckman (Fullerton, CA). Each new capillary was initially conditioned with 1 M HCl (5 min), 0.1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH (10 min) and Milli-Q

water (5 min), in this sequence. Each day, the capillary in use was conditioned with  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  potassium hydroxide (5 min), methanol (5 min) and running buffer (10 min). Between runs, the capillary was rinsed with potassium hydroxide (5 min), methanol (5 min) and BGE (5 min). All conditioning steps were performed at 20 psi.

The optimum BGE was found to consist of  $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ammonium acetate in methanol. The capillary cartridge was kept at  $20^\circ \text{C}$ . Samples were kept at ambient temperature in the autosampler and injected in the hydrodynamic mode at 0.5 psi for 15 s. Tests were carried out in the positive polarity mode, using a detection wavelength of 210 nm, a constant voltage of 10 kV and an over imposed pressure of 50 psi in both vials in order to avoid the current interruption due to the evaporation of the organic solvent during analysis due to Joule effect. The current was around  $20 \mu\text{A}$  in all analysis.

## 2.4. Analytical procedure

Automatic setup was performed with a microextraction by packed sorbents system (MEPS) (SGE Analytical Science); each cartridge contain  $\approx 4 \text{ mg}$  of silica, the cartridge volume is  $8 \mu\text{L}$ , the particle size is  $45 \mu\text{m}$  and a pore size of  $60 \text{ \AA}$ . The system was automated by connecting the syringe–MEPS assembly to a syringe pump (Cavro) that was controlled via a computer running the software Sagittarius 3.0, which was obtained from the working group on Chemical Analysis and Vibrational Spectroscopy of the Vienna University of Technology, Austria.  $5 \text{ mL}$  of sample was passed through the MEPS in 8 min. Finally, analyte elution was performed by

passing through the MEPS a volume of 250  $\mu\text{L}$  methanol containing 5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ammonium acetate and a 0.2% formic acid. Elution flow rate was 0.25  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

The MEPS system was conditioned with methanol first and then water prior to first use. In addition, it was washed with sodium hydroxide 0.1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  and water after each run in order to regenerate the sorbents and to improve the precision.

The sample treatment was carried out following the above described procedure. To improve the preconcentration and to prevent possible matrix effects, a previous clean up stage was carried out by filtering the river water before carrying out the preconcentration process. River water samples come from different effluents of river Guadalquivir. For this purpose the use of carbon nanotubes modified filters was recommended. Modified filters were obtained from commercially available nylon filters (25 mm, 0.45  $\mu\text{m}$ ). For modification, 5 mL of a solution – containing 1.34  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  MWCNTs dispersed with 0.5% Triton X-100 and ultrasonication (50 W, 60 Hz, 20 min) – were passed through the filters by vacuum suction. Finally, the excess of surfactant was removed from the filters with 10 mL methanol and 5 mL water with the aim of removing the surfactant.

### 3. Results and discussion

The study of variables affecting the preconcentration and determination of analytes as well as the analytical features of the analysis of spiked samples are discussed in this section.

### 3.1. Electrophoretic conditions

Ionic liquids have a high affinity to be adsorbed on the capillary wall surface. In relation with this fact several publications exist, where ionic liquids are used as modifiers of the wall of the capillary to improve the electrophoretic separation of some analytes [15, 16]. For this reason we selected a silica MEPS to carry out the pre-concentration of ionic liquids. Moreover NACE analysis was chosen in order to compatibilize the pre-concentration step with electrophoretic separation. In order to avoid problems due to analyte adsorption, methanol was selected as a media to carry out the CE separation. Using methanol as a solvent, several acid and basic buffers (citric acid and ammonium acetate) were investigated to check the non-aqueous electrophoretic separation of the analytes. We selected these buffers in order to obtain an appropriate electroosmotic flow and appropriate electrophoretic resolution. When citric acid was used as BGE, in general, a poor sensitivity and resolution was observed. Controversy, when the BGE was based in ammonium acetate at basic pH the sensitivity was satisfactory. It became crucial to determine the influence of the BGE's conditions like type of dissolvent, ionic strength and pH on ionic liquid migration times. The BGE composition is known to affect CE analyses, so we studied the effect of the addition of acetonitrile and water to the BGE. Based on the results, a 100% volume of methanol provided the best CE system in terms of CE-current stability and sensitivity.

The effect of the concentration of ammonium acetate was studied in the range from 50 to 150 mmol·L<sup>-1</sup>. As the concentration of the buffer increased

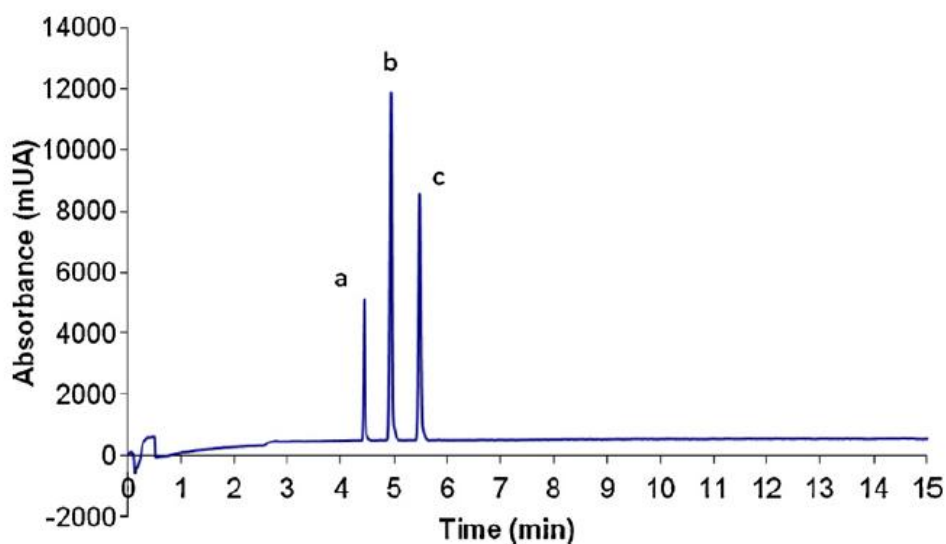
from 50 to 100 mmol·L<sup>-1</sup>, the resolution of separated peaks of the analyzed compounds increased, so, considering these results, the concentration of 100 mmol·L<sup>-1</sup> was finally recommended. In addition, we studied the effect of the pH on peak shape and migration times of analytes. pHa was studied in the range 6.5–9.0. The best resolution was obtained at pHa 7.7. Therefore such value was chosen as the optimal one for separating the mixture of ionic liquids under study.

The dependence of the migration velocities of the analytes on the applied electrical field strength was also examined. As expected, the migration time decreased with increasing separation voltage. Owing to the Joule heat generation effect in the BGE (100% methanol), which is a function of the applied field strength, molar conductivity of electrolyte and its concentration, the highest applied voltage which provide an acceptable current (22 μA) was 10 kV.

In order to improve sensitivity, volume sample injection was also studied. The compounds were hydrodynamically introduced into the capillary for 5–15 s at 0.5 psi. Working in the recommended CE conditions, it was possible to introduce 15 s of sample without lose of resolution or peak symmetry. Fig. 2 presents an electropherogram of the mixture of 3 ionic liquid cations under optimized conditions. In the electropherogram we only observe three picks corresponding to three cations studied, since we selected 2 ILs with the cation Bmim<sup>+</sup>, two with Hmim<sup>+</sup> and one with Emp<sup>+</sup>. From the



reported results it must be conclude that anions do not affect the CE separation of the cations even in the case of the most insoluble salts.



**Figure 2.** Electropherogram of the standard mixture of ionic liquids obtained under selected optimum conditions. Running BGE,  $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ammonium acetate buffer, pHa 7.7; temperature,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ; separation voltage, 10 kV; injection, 15 s. (a)  $\text{Emp}^+$ , (b)  $\text{Bmim}^+$ , (c)  $\text{Hmim}^+$ .

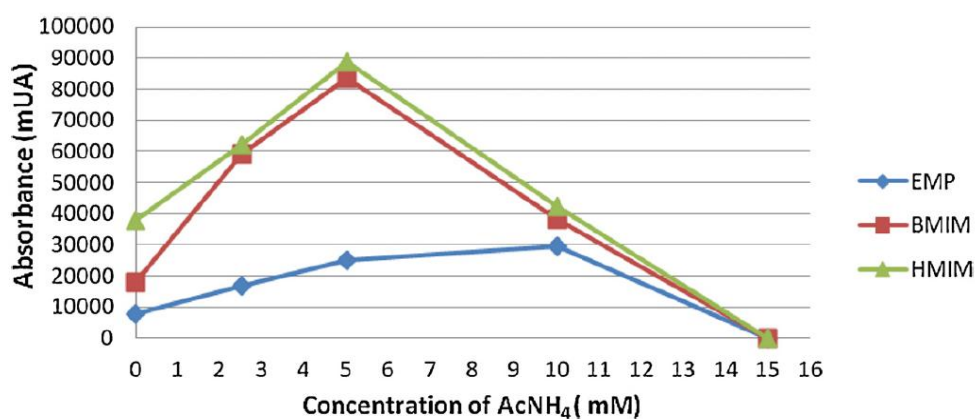
### 3.2. IL preconcentration with MEPS

The variables studied in the MEPS preconcentration step included type and volume of eluent, flow rate of preconcentration and volume of sample. These variables were evaluated by using an aqueous standard solution containing the five ionic liquids at a final concentration of  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

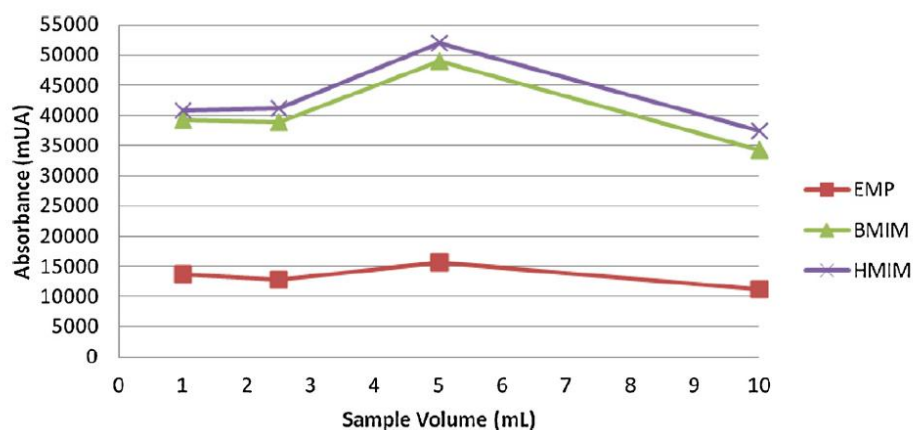
Two different organic solvents were evaluated as eluent, namely: methanol and acetonitrile. These eluents were selected on the base of the solubility of ionic liquids and in order to avoid the interaction between the ionic liquids and the silanol groups of the stationary phase. In this way, it is important to remark that preconcentration was higher than  $C_{18}$  when using silica as sorbent. Elution yield was better with methanol than acetonitrile. However, it was not quantitative. In order to improve the elution the effect to add a salt such as ammonium acetate in the methanol as eluent was tested. The salt concentrations were evaluated within the interval  $0\text{--}15\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . In general, elution yield increases when increase the concentration of the salt. However, higher concentration of salt in the sample results in non-symmetrical peaks in the CE separation (Fig. 3). Based on the results a concentration of  $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  was fixed as the optimum concentration, and the effect of adding an acid such as formic acid which has a low effect on the ionic strength of the system was studied. The effect of formic acid was evaluated in the range from 0 to 1% (v/v). Finally, 0.2% formic acid was recommended to ensure quantitative elution of the analytes and to assure the analyses by CE. Considering these studies, we selected  $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{AcNH}_4$  and 0.2% formic acid in methanol as eluent.

The volume of eluent was studied in the interval  $0.1\text{--}0.5\text{ mL}$  and it was concluded that quantitative elution can be carried out in only  $250\text{ }\mu\text{L}$ . The sample volume was optimized within the interval  $1\text{--}10\text{ mL}$  of aqueous standards containing in all cases  $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  of each ionic liquid. It was observed that volumes higher than  $5\text{ mL}$  produced a decrease in the peak

areas, and therefore, it was fixed as the breakthrough volume (Fig. 4). We also examined the influence of the flow rate of sample which was studied over the range 5–1000  $\mu\text{L s}^{-1}$ ; based on the results, the best sensitivity was achieved with 100  $\mu\text{L s}^{-1}$ .



**Figure 3.** Effect of the concentration of ammonium acetate in the methanol as eluent.



**Figure 4.** Optimization of the sample volume.

As it has been indicated, ILs were preconcentrated on MEPS of silica. MEPS containing C<sub>18</sub> were not efficient to preconcentrate the ILs. ILs presents a high tendency to interact with carbon nanotubes, therefore the use of carbon nanotubes modified filters to preconcentrate the ILs was also tested. Using the carbon nanotubes provided by Bayer, it was observed that ILs were not retained in the filter. Contrary, other organic compounds were preconcentrated as it is well described in the literature [17,18]. Therefore, the use of modified filters was proposed to remove potential interference from the matrix before preconcentration. It must be point out that microextraction techniques, such as MEPS, are limited for the rapid saturation of the sorbents. The effect of the filters to remove organic compounds in part was observed in terms of a higher stability of the background line of the electropherogram of real samples. Syringe and support of the filters was of polyethylene in order to avoid the non-desired adsorption of the analytes.

### 3.3. Analytical figures of merit

Table 1 shows the analytical figures of merit of the proposed method. The studies were made for individual cations and a mixture of the three cations. No effect of the presence of anions was observed. The RSD values for migration times were under 2% in method. The RSD values for peak areas were under 7% in method and samples. The values of recovery range between 85 and 97% (see Table 2).

**Table 1.** Figures of merit of the analytes following the recommended procedure.

Analyte	Slope $\pm$ S	$S_{y/x}$	$R^2$	LOQ (ppb)	RSD (%)
Emp <sup>+</sup>	38517 $\pm$ 1887	571	0.9905	20	3.5
Bmim <sup>+</sup>	32051 $\pm$ 1909	1727	0.986	30	2.0
Hmim <sup>+</sup>	35323 $\pm$ 1128	828	0.997	25	3.8

**Table 2.** Precision and recovery values of the analysis of spiked samples. Samples 1–5 means that they come from different effluents of river Guadalquivir.

Samples	Analyte	Add concentration ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Found concentration ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recoveries (%)	RSD (%)
#1	Emp <sup>+</sup>	40	35	88	5.3
#2	Bmim <sup>+</sup>	54	42-48	85-88	7
#3	Bmim <sup>+</sup>	320	305-310	95-97	4
#4	Hmim <sup>+</sup>	320	300-304	94-95	4.5
	Emim <sup>+</sup>	110	99-102	90-92	-
#5	Bmim <sup>+</sup>	350	330-340	94-97	-
	Hmim <sup>+</sup>	280	250-270	89-96	-

#### 4. Concluding remarks

The usefulness of silica-MEPS to preconcentrate ionic liquids has been demonstrated. In addition it has been proposed the use of a carbon nanotubes modified filter to remove potential organic interference from the sample. The method, which is rapid and simple can be used to monitor the presence of ILs in environmental water samples as well as to perform environmental and toxicological studies in order to establish the real effect of IL on environment.

#### References

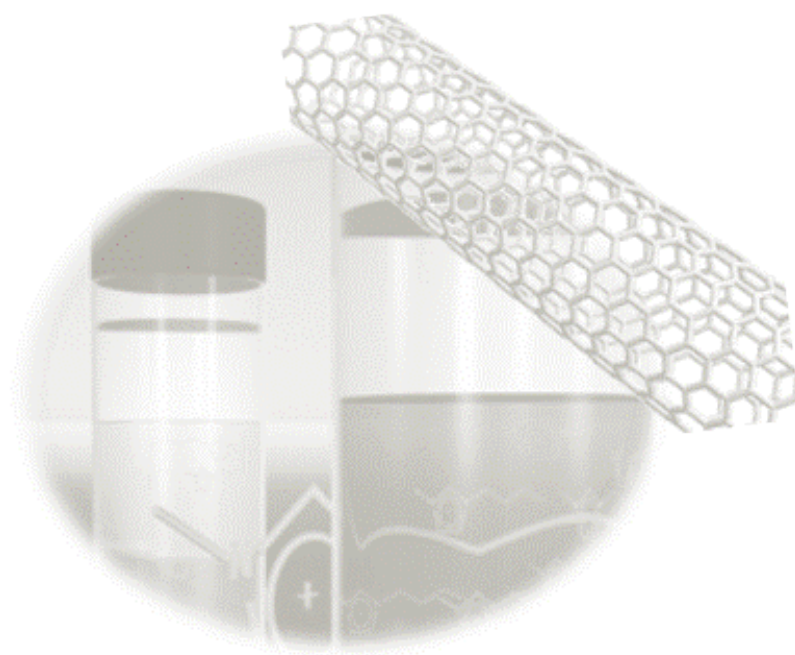
- [1] J.L. Anderson, D.W. Armstrong, G.T. Wei, *Anal. Chem.* 78 (2006) 2892-2902.
- [2] G. Fitzwater, W. Geissler, R. Moulton, N.V. Plechkowa, A. Robertson, K.R. Seddon, J. Swindall, K. Wan Joo, *Ionic liquids: Sources of Innovation*, Report Q002, QUILL, Belfast, 2005.
- [3] R.D. Roger, K.R. Seddon (Eds.), *Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry*, American Chemical Society, Washington, USA, 2002.
- [4] R.D. Roger, K.R. Seddon (Eds.), *Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects*, American Chemical Society, Washington, USA, 2003.
- [5] R.D. Roger, K.R. Seddon (Eds.), *Ionic Liquids IIIA: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities: Properties and Structure*, American Chemical Society, Washington, USA, 2002.
- [6] K.R. Seddon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 68 (1997) 351–356.
- [7] D.R. MacFarlane, M. Forsyth, P.C. Howlett, J.M. Pringle, J. Sun, G. Annat, W. Neil, E.I. Izgorodina, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 1165–1173.
- [8] N.V. Plechkova, K.R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 123–150.
- [9] M. Tian, H. Yan, K.H. Row, *Anal. Lett.* 43 (2010) 110–118.

- [10] N. Fontanals, S. Ronka, F. Borrull, A.W. Trochimczuk, R.M. Marce, *Talanta* 80 (2009) 250–256.
- [11] M.J. Markuszewski, P. Stepnowski, M.P. Marszałł, *Electrophoresis* 25 (2004) 3450–3454.
- [12] P. Stepnowski, W. Mroziak, *J. Sep. Sci.* 28 (2005) 149–154.
- [13] P. Stepnowski, *Anal. Bioanal. Chem.* 381 (2005) 189–193.
- [14] J. Nichthauser, W. Mroziak, A. Markowska, P. Stepnowski, *Chemosphere* 74, (2009) 515–521.
- [15] M. Borissova, M. Koel, M. Kaljurand, *ACS Symp. Ser.* 975 (2007) 35–46.
- [16] Y. Tian, R. Feng, L.P. Liao, H.L. Liu, H. Chen, Z.R. Zeng, *Electrophoresis* 29 (2008) 3153–3159.
- [17] K. Pyrzyńska, A. Stafiej, M. Biesaga, *Microchim. Acta* 159 (2007) 293–298.
- [18] H. Katsumata, H. Kojima, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, *Microchem. J.* 96 (2010) 348–351.



## Capítulo 6

# Resultados y Discusión







Este Capítulo expone y concluye los resultados obtenidos a lo largo del período experimental de la presente Tesis, los cuales pueden englobarse en dos grandes apartados:

- Geles basados en la combinación de LI y CNTs, describiéndose su preparación, caracterización y empleo como herramientas analíticas en sistemas SPE y SPME de tratamiento de muestra.
- Otras combinaciones LI-CNTs, describiéndose sus principales aplicaciones y ventajas.

Para abordar la discusión de los resultados de forma más clara y sencilla, los apartados anteriores se desglosan en diferentes subapartados.

### **6.1. Formación y caracterización de geles**

#### Formación de geles mediante combinación de LI y CNTs

Tal y como se indicó al principio de esta Memoria, uno de los objetivos principales de la presente Tesis doctoral es la obtención de geles a partir de la combinación de nanotubos de carbono con líquido iónico. La información sobre este tipo de geles recogida en la bibliografía no describe, en la mayoría de los casos, la proporción LI/CNTs adecuada para la obtención de los mismos. En cuanto a la forma de obtenerlos podemos encontrar dos procedimientos, mediante mezcla en un mortero o mediante la aplicación de ondas de ultrasonidos a la mezcla.

Los geles descritos en esta Memoria se obtuvieron mediante la mezcla manual de nanotubos de carbono y líquido iónico en un mortero, hasta obtener una mezcla homogénea. Por lo general, 10-15 min fueron suficientes para lograr la formación del gel. Experimentalmente se ha observado como la formación del gel presenta una cinética rápida, siendo el tiempo indicado el necesario para homogenizar correctamente la mezcla y romper los agregados de nanotubos de carbono. La formación de los geles se atribuye al establecimiento de interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los nanotubos de carbono y el catión del líquido iónico, las cuales provocan una reordenación de los nanotubos en el seno del líquido iónico, de forma que se refuerzan dichas interacciones y se estabiliza el nuevo sistema formado. Por ello, se estudiaron nanotubos de carbono de pared simple y de pared múltiple, y un líquido iónico derivado de imidazolio. Para explotar las propiedades de los geles, seleccionamos el LI (Hmim PF<sub>6</sub>) principalmente por ser un LI muy común en la preparación de geles, así como por su pureza y coste. Estos materiales tienen un aspecto gelatinoso, son de fácil manejo y muy estables, por lo que conservan muy bien sus propiedades físicas. En nuestro caso no llevamos a cabo la preparación de los geles por ultrasonidos debido a que observamos la pérdida de la integridad del gel (previamente preparado) al ser sometido a ultrasonidos. Así mismo, se estudió la reproducibilidad en la preparación de diferentes geles, obteniendo un valor del 4-5% para 5 geles preparados en mortero con la adecuada relación LI/CNTs. Ese valor indica la idoneidad de los geles para llevar a cabo preconcentraciones cuantitativas.

Es importante remarcar que no todas las relaciones LI/CNTs conducen a la formación de geles. Para formar el gel es necesario tener una concentración mínima de nanotubos de carbono en el gel, esta concentración es lo que denominamos concentración crítica de gelificación. Sobrepasada esta concentración, y a partir de un determinado valor, experimentalmente se observa que se pierde la integridad del gel apareciendo agregados. Todos los trabajos descritos en esta memoria se han hecho con geles formados teniendo en cuenta la CCG. Esta concentración crítica depende mayoritariamente de las características y propiedades del nanotubo de carbono empleado, tales como número de capas, dimensiones y pureza. También dependen de la temperatura, si bien en el marco de esta Tesis Doctoral todos los trabajos de han realizado a temperatura ambiente. En el siguiente apartado de la presente sección se describe como obtener la concentración crítica de gelificación.

Con todos los nanotubos de carbono ensayados se obtuvo el gel, incluyendo nanotubos de carbono de pared múltiple, de pared simple y coil. En la tabla 1 se resumen los diferentes geles desarrollados a lo largo de la investigación, mostrándose para cada uno de ellos los valores de CCG. Tal y como se puede observar, la mayoría de los geles con CNTs multicapa presentan valores más bajos de CCG. El grado de funcionalización química, concretamente un 2.5% de hidroxilación o un 1.6% de carboxilación, únicamente produjo ligeras diferencias en la CCG. Los CNTs 7 (alineados), que en principio deberían presentar una mayor facilidad a la dispersión, mostraron un comportamiento similar al resto. Los CNTs 2 son los que experimentalmente permiten una formación del gel más rápida, los cuales se caracterizan por ser bastante rígidos y lineales. Los CNTs 3 son los que

presentan una menor CCG, y además, comparados con otros presentan un contenido residual de catalizador más elevado, concretamente aluminio.

**Tabla 1.** Concentración crítica gelificación (CCG) de los diferentes geles descritos.

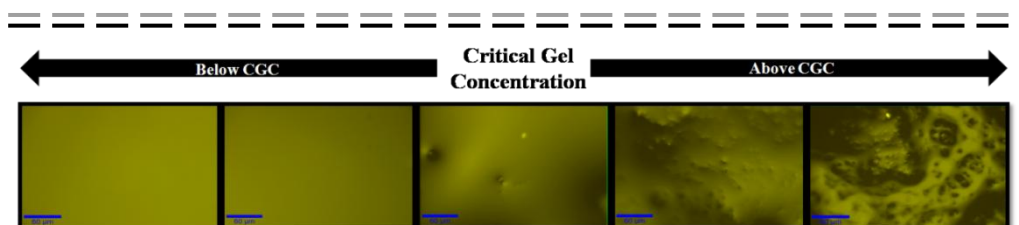
LI	CNTs	Características	CCG (%wt)	
Hmim PF <sub>6</sub>	MWNTs	1	5-20 nm/1-10 μm	3,7
		2	110-170 nm/2 μm	4,4
		3	9,5 nm/1,5 μm	1,9
		4	10-30 nm/10-30 μm	3
		5	10-30 nm/10-30 μm 2.5% OH	2,6
		6	10-30 nm/10-30 μm 1.6% COOH	3,7
		7	10-20 nm/5-15 μm	2,6
	SWNTs	8	coil	11,7
		9	< 2 nm/5-15 μm	7,5

Los geles formados se guardaban cerrados en crisoles de porcelana y eran estables en las concentraciones de trabajo ya que con el paso del tiempo no se apreciaba la separación de fases. Además, es importante remarcar que el gel una vez formado era estable incluso sometándolo a etapas de centrifugación, es decir, no se observaba separación del LI por aplicación de la fuerza centrífuga.

### Caracterización de geles y determinación de la concentración crítica de gelificación

Formar los geles, trabajando a la concentración crítica de gelificación, es imprescindible para asegurar la estabilidad y reproducibilidad del gel así como sus excelentes propiedades y el efecto sinérgico de los CNTs y el LI, de ahí el esfuerzo para determinarla.

La concentración crítica de gelificación mencionada anteriormente tradicionalmente se determina mediante medidas reológicas, estudiando el cambio de propiedades de las mezclas LI/CNTs. Experimentalmente, cuando la concentración de nanotubos es inferior a la concentración crítica, se observa la presencia de dos fases, una fase enriquecida de CNTs-LI y una segunda fase de LI en exceso. Una vez alcanzada la CCG se observa la desaparición de la segunda fase. La figura 1 muestra imágenes de microscopía óptica obtenidas a 20 aumentos. Estas ilustran el proceso de gelificación a partir de CNTs 1. Se observa que a medida que la concentración de nanotubos de carbono es superior a la CCG, se forma una estructura porosa que más adelante da lugar a la formación de agregados de nanotubos.

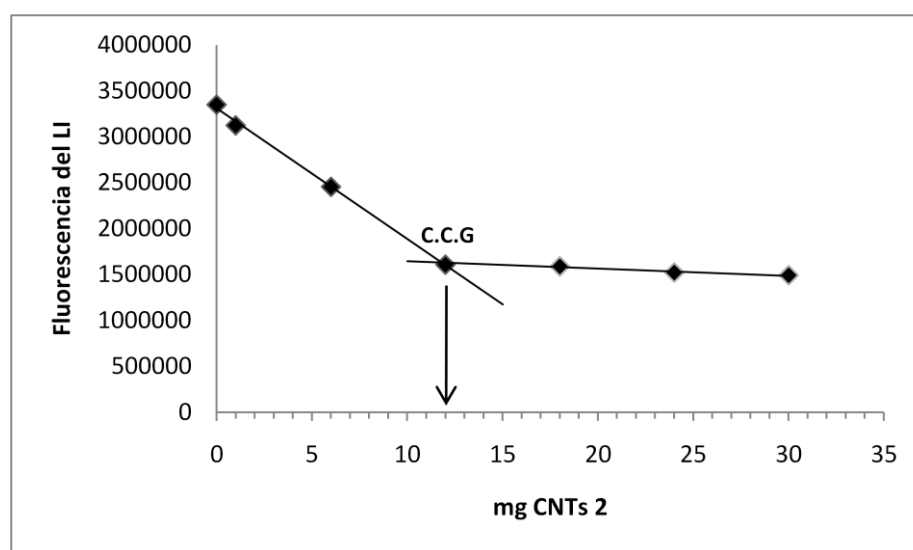


**Figura 1.** Proceso de gelificación para CNTs 1.

Alternativamente, en esta Memoria se propone un método de determinación de la CCG basado en el estudio de la distinta solubilidad en disolventes orgánicos que presenta el LI libre y el LI integrado en el gel.

Una de las principales características de los geles es la integridad de la mezcla gracias a la fuerte unión establecida entre los nanotubos de carbono y el líquido iónico. Esta interacción afecta directamente a la solubilidad del LI, lo cual es un aspecto crucial, teniendo en cuenta la posterior aplicación de los geles en procesos de preconcentración/elución. Puesto que la solubilidad del LI que forma parte del gel es diferente a la solubilidad del LI puro, se selecciona dicha propiedad para identificar la CCG. Cabe indicar que el Hmim PF<sub>6</sub>, si bien se clasifica como LI insoluble en agua y en un amplio rango de disolventes orgánicos, en el fondo presenta una cierta solubilidad. La forma empleada para evaluar la solubilización es la medida directa de la fluorescencia nativa del LI solubilizado en el disolvente.

A modo de ejemplo en la Figura 2 se muestra la evolución de la fluorescencia del LI a medida que aumenta la concentración de nanotubos 2. Lo que se observa es una disminución drástica de la fluorescencia y por tanto de la solubilidad del LI a pequeñas concentraciones de CNTs, alcanzada la CCG se observa que la fluorescencia o solubilidad se mantiene prácticamente constante.



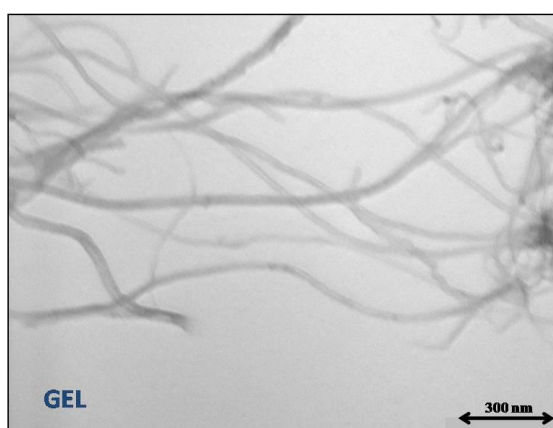
**Figura 2.** Evolución de la fluorescencia del LI

Si comparamos este método con el clásico de propiedades reológicas para determinar la CCG, si bien es un método aproximado que proporciona un valor con un cierto error, es más simple, rápido y puede efectuarse con cantidades de muestra muy inferiores a las necesarias para un reómetro.

La drástica disminución de la solubilidad en presencia de cantidades pequeñas de nanotubos demuestra la alta interacción y estabilidad química que existe entre el LI y los CNTs, muy superior a la solvatación en el disolvente. Algunos autores establecen que los nanotubos de carbono en el gel se ordenan estableciendo interacciones con las paredes exteriores tipo CNT-LI-CNT. Ello en parte explicaría la elevada estabilidad de los CNTs en



el gel. La figura 3 muestra la ordenación preferencial de los nanotubos en el seno del LI una vez formado el gel.



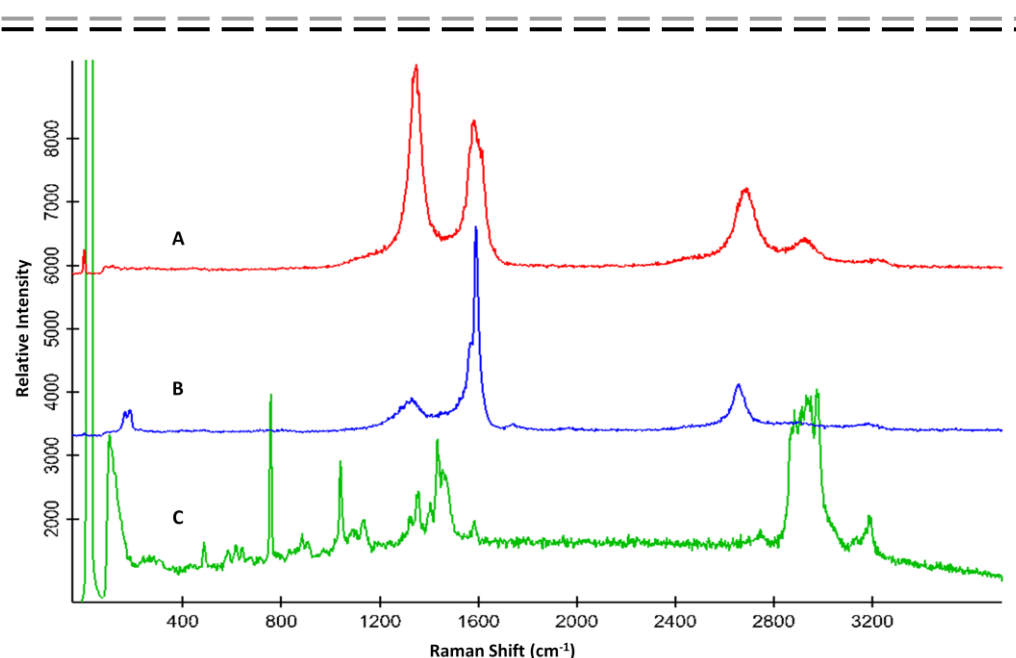
**Figura 3.** Imagen TEM de un gel LI/CNTs

Para determinar las interacciones CNTs-LI así como la evolución de los espectros a lo largo del proceso de formación del gel se decidió efectuar medidas Raman de los geles y de mezclas LI-CNTs con concentraciones variables de nanotubos de carbono. Para ello se prepararon varias mezclas en diferentes proporciones LI/CNTs con cuatro tipos de nanotubos diferentes (tres MWNTs y un SWNTs) en el rango de concentración de 1 a 40 mg de CNTs en 200  $\mu$ L de LI Hmim PF<sub>6</sub>.

Las distintas mezclas, así como los geles (trabajando con la CCG) se formaron mediante agitación manual durante aprox. 15 minutos en un mortero. Tal y como se ha indicado anteriormente, sólo la mezcla con la

adecuada proporción LI/CNTs tenía textura de gel, mientras que las mezclas con cantidades bajas de CNTs eran muy líquidas o con agregados en el caso de las que tenían mayores cantidades de nanotubo.

Como referencia para poder establecer diferencias entre los espectros de los CNTs y LI puros y los obtenidos con el gel y las diferentes mezclas, en la figura 4 se muestran los espectros individuales de ambos materiales.

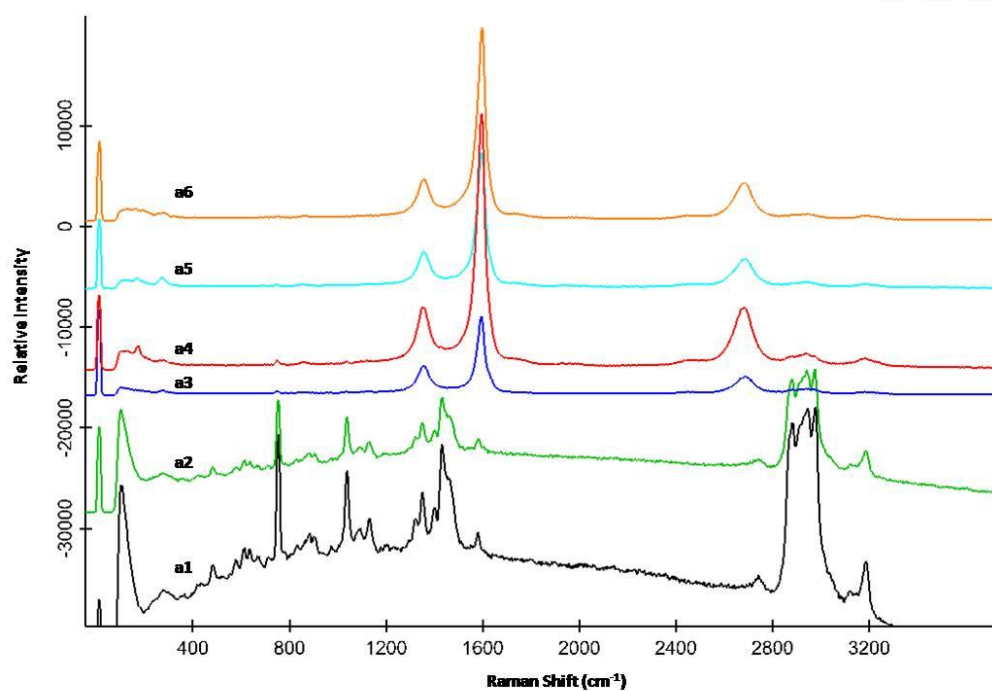


**Figura 4.** Espectros Raman de: A) CNTs 1, B) SWNTs y C) LI (Hmim PF<sub>6</sub>).

En los espectros correspondientes a los CNTs se observan las bandas características de este tipo de material como son: la banda D  $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ , la banda G entre  $1400\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  y el sobretono de la banda D (G' ente  $2500\text{--}$

2800  $\text{cm}^{-1}$ ). En el caso de los SWNTs (espectro B) también podemos observar los modos de respiración radial (RBM) entre 100–300  $\text{cm}^{-1}$ . Mientras que en el espectro Raman del LI aparecen varias bandas siendo la más significativa la correspondiente al anión  $\text{PF}_6^-$  en torno a 750  $\text{cm}^{-1}$ .

A continuación, en la figura 5, se muestran a modo de ejemplo los espectros Raman obtenidos para cada una de las mezclas de SWNTs en LI.



**Figura 5.** Espectros Raman obtenidos para diferentes mezclas SWNTs/LI en el rango de concentraciones de CNTs de 1-40 mg en 200  $\mu\text{L}$  de LI: a1) 1 mg, a2) 5 mg, a3) 10 mg, a4) 20 mg (CCG), a5) 30 mg y a6) 40 mg.

Como puede verse en la figura 5, en los espectros de las mezclas formadas con concentraciones de SWNTs superiores a la CCG, tales como a5 y a6, las bandas predominantes son las bandas características de los CNTs puros, siendo estas G, D, G' y RBM. Por otro lado, en los espectros Raman de las mezclas con bajas concentraciones de SWNTs se observa una disminución en las bandas típicas de los nanotubos y un aumento en las bandas del LI. Además, en este caso, se aprecia un aumento en la línea de base debido a la fluorescencia del líquido iónico.

El espectro de la mezcla óptima (a4 en la figura 5), correspondiente al gel, es el resultado de la combinación de las principales bandas de ambos componentes, siendo posible distinguir las bandas típicas de los SWNTs (D, G y G'), aunque menos intensas que el espectro del sólido, y una pequeña banda a  $750\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al anión  $\text{PF}_6^-$  del líquido iónico. Además, se aprecia un pequeño desplazamiento del orden de  $8\text{ a }12\text{ cm}^{-1}$  en las bandas de los nanotubos de carbono. Esta misma tendencia descrita para los espectros correspondientes a diferentes mezclas SWNTs/LI se observa para el resto de CNTs estudiados.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto podemos comprobar la integridad del gel gracias a las fuertes interacciones establecidas entre LI y CNTs, de manera que el espectro obtenido del mismo es una combinación de las bandas más importantes de ambos materiales de forma individual, lo cual era de esperar partiendo de la base de que el gel es un sistema donde intervienen dos componentes.

Así mismo, se calculó la relación entre las intensidades de las bandas D y G para cada gel estudiado, para ello se tomó el valor de la altura de pico de cada banda después de restarle la línea de base, tal y como puede verse en la tabla 2.

**Tabla 2.**  $I_D/I_G$  obtenidos para la mezcla CNTs/LI óptima para todos los nanotubos estudiados.

	Concentración de CNTs (mg)	$I_D/I_G$		Concentración de CNTs (mg)	$I_D/I_G$
<b>CNTs 1</b>	10	1.4	<b>CNTs 2</b>	12	0.14
<b>CNTs 4</b>	8	0.7	<b>SWNTs</b>	20	0.3

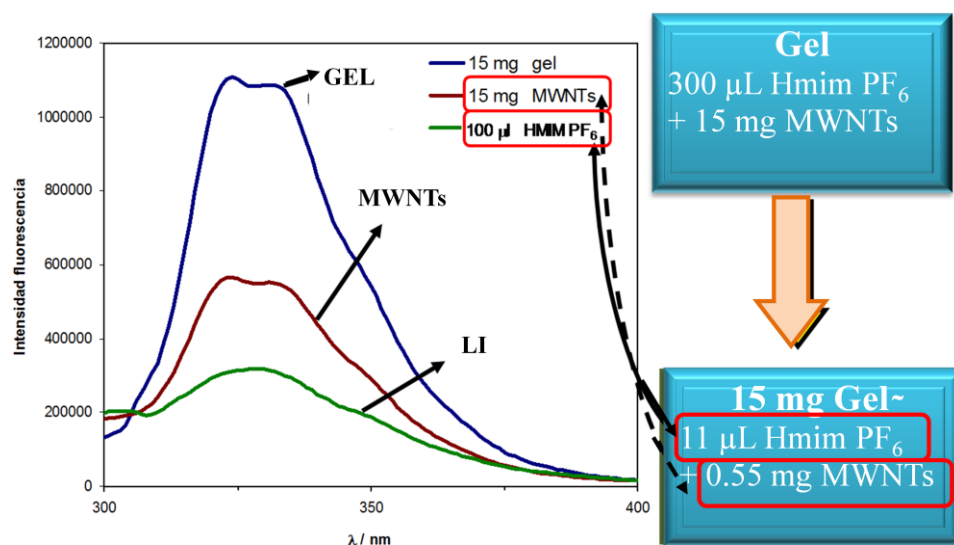
Como se puede observar en el caso de los CNTs 1 la intensidad de la banda D es más alta que la correspondiente a la banda G, dando como resultado un valor de la relación mayor que 1. Sin embargo, en el caso de los otros CNTs la proporción disminuye hasta valores  $\leq 0.8$ . Las diferencias entre los diferentes geles estudiados se pueden atribuir a la diferente capacidad de dispersión de líquido iónico para cada tipo de nanotubo.

Anteriormente hemos hablado de una propiedad de los geles que es la solubilidad del LI. Otra de las propiedades interesantes de estos materiales es su capacidad para adsorber y absorber compuestos orgánicos. Ambas propiedades son las que nos permitirán, desde un punto de vista analítico, el empleo de estos geles como sorbentes para efectuar etapas de extracción en fase sólida.

Por una parte, es ampliamente conocida la capacidad de los nanotubos de carbono para absorber principalmente compuestos orgánicos apolares. Por otra parte, también es conocida la capacidad de los líquidos iónicos para solubilizar y extraer compuestos orgánicos. En los últimos años este hecho ha propiciado el desarrollo de muchas técnicas de microextracción. Cabe esperar por tanto que el gel formado por ambos materiales presente también excelentes propiedades y características para adsorber y absorber compuestos orgánicos. Experimentalmente, empleando el gel como sorbente, se ha observado una mayor capacidad de preconcentración a la prevista, resultado que atribuimos al efecto sinérgico que se establece en el gel entre el LI y los CNTs.

Como puede verse en la figura 6, la capacidad de ad/absorción de 15 mg del gel es mayor que la demostrada por 15 mg de MWNTs y 100  $\mu$ L de LI por separado. Sin embargo, los 15 mg de gel empleados sólo contienen 0.55 mg de MWNTs y 11  $\mu$ L de LI. Este estudio se realizó tomando como analito modelo el Naftaleno, aunque se obtuvo el mismo efecto para los demás PAHs analizados.

Este efecto sinérgico lo hemos atribuido al efecto positivo que tiene la orientación preferencial de los nanotubos de carbono en la estructura del gel, tal y como puede verse en la figura 3, ofreciendo de esta manera una mayor superficie activa para llevar a cabo procesos de extracción.



**Figura 6.** Extracción de Naftaleno con diferentes sorbentes.

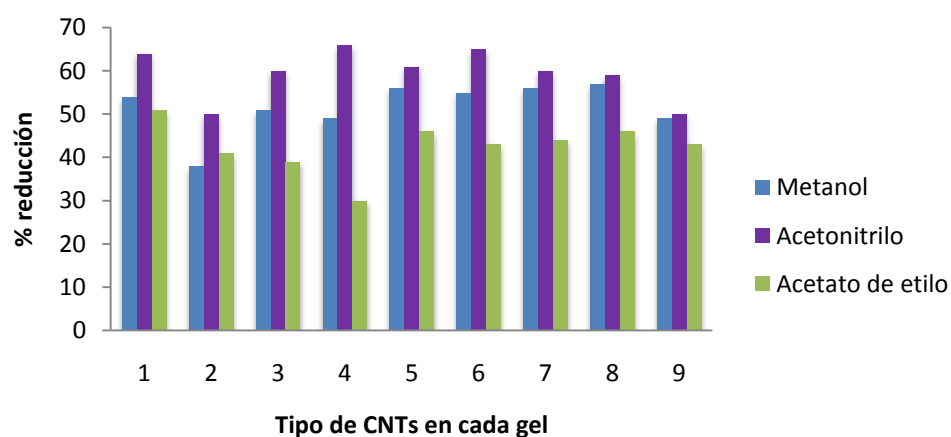
### Comparativa entre geles formados a partir de diferentes tipos de CNTs

De los resultados presentados hasta el momento se deduce que distintos geles van a presentar diferentes propiedades. Así pues, los obtenidos a partir del mismo líquido iónico ( $\text{Hmim PF}_6$ ) y diferentes nanotubos de carbono muestran diferentes solubilidades, CCG y obviamente diferente capacidad de ad/absorber compuestos orgánicos. Con estas observaciones se pretende comparar las propiedades de los geles formados e intentar relacionarlas con las características de los CNTs que forman parte de los mismos.

En la tabla 1 se resumen las concentraciones críticas de gelificación. Es importante destacar que a pesar de presentar diferentes valores de CCG, fue posible obtener el gel con todos los CNTs empleados. Se ha observado que cuanto mayor es el contenido de impurezas presentes en los nanotubos de carbono, mas difícil es obtener el gel. En general, los nanotubos de carbono de pared múltiple presentaron CCG claramente inferiores a los nanotubos de pared simple y la mezcla coil de nanotubos.

Con el fin de estudiar la integridad y estabilidad de los geles desarrollados se llevó a cabo un estudio para evaluar la integridad de los mismos en contacto con varios disolventes orgánicos como metanol, acetonitrilo, acetato de etilo y hexano). Para ello seleccionamos como parámetro analítico la cantidad de LI disuelta en el disolvente, después de haber estado el gel 5 minutos en contacto con el mismo. La figura 7 representa los porcentajes de reducción de la cantidad de LI que pasa al disolvente para cada gel estudiado. Los porcentajes se calcularon en relación al blanco del líquido iónico (señal del LI en ausencia de CNTs) en cada disolvente. El contenido de LI solubilizado fue calculado determinando la concentración del catión imidazolio en cada uno de los medios mediante electroforesis capilar con detección UV-Vis. Los resultados para el hexano no se representan en la gráfica ya que son inferiores al LOD del método de análisis y por tanto se consideran despreciables.





**Figura 7.** Porcentajes de reducción de la cantidad de LI solubilizado en diferentes disolventes para los geles formados a partir de CNTs de 1-9.

En todos los casos se observó como el gel mantenía su integridad, ya que en ninguna situación llegó a disolverse o desagregarse, sino que simplemente se observaron cambios en la solubilidad del LI. En los tres disolventes ensayados se redujo la solubilidad del LI de todos los geles estudiados. Dicha reducción fue mayor en los disolventes más polares como el metanol y el acetonitrilo, donde con la mayoría de los geles la reducción obtenida fue superior al 50%. Dado que los mayores porcentajes de reducción observados, en los tres disolventes considerados, correspondían al gel formado con CNTs 1, concluimos que estos nanotubos presentan una mayor interacción con el LI y por tanto dan lugar a un gel más estable.

Otro aspecto a tener en cuenta es la capacidad de estos geles para preconcentrar compuestos o analitos orgánicos apolares, para ello se tomaron como analitos modelo los hidrocarburos aromáticos policíclicos. En este sentido, los nanotubos de carbono de pared múltiple son los que proporcionan mejores resultados. Comparativamente hablando, los geles de nanotubos de carbono de pared múltiple presentan persé una mayor capacidad de preconcentración. Ello es atribuido a su estabilidad y a que al estar formados por un mayor número de capas, ofrecen una mayor superficie activa para llevar a cabo procesos de adsorción y absorción. Todos los geles tienen una cinética de extracción compuesta por dos regiones, una primera de adsorción y otra de absorción, siendo este proceso más lento que el primero. Los geles de nanotubos de carbono 1, 2, 3 y 8 son los que aportan mayores valores de preconcentración. En todos lo geles estudiados se observa el efecto sinérgico descrito anteriormente.

En general, los geles presentan propiedades para ad/absorber con capacidades superiores a las capacidades de muchos sorbentes comerciales. Una de sus principales limitaciones es la cinética de estos procesos, ya que en general son relativamente lentos. Es importante indicar que se tratan de equilibrios en los que los procesos son reversibles y que pueden desplazarse hacia un sentido del equilibrio introduciendo una fuente de agitación o bien aumentando las concentraciones. Gracias a las propiedades y estabilidad de estos geles, es posible emplearlos para preconcentrar analitos de muestras acuosas y gaseosas.

## 6.2. Simplificación de las etapas de tratamiento de muestra mediante el empleo de geles LI/CNTs

El tratamiento de muestra es una de las etapas más críticas de las diferentes fases que engloban el proceso analítico. La determinación de un porcentaje muy alto de analitos, en diferentes matrices, implica una etapa previa de tratamiento de muestra. Las necesidades actuales de los laboratorios de rutina están encaminadas a incorporar sistemas de tratamiento de muestra que sean robustos y de bajo coste, y que impliquen el uso de pequeños volúmenes de muestra y reactivos, especialmente disolventes orgánicos. Además es importante que posibiliten su fácil automatización y acoplamiento a sistemas analíticos de separación, tanto cromatográficos como electroforéticos, así como a sistemas espectrométricos de detección, tanto atómicos como moleculares.

En esta Tesis Doctoral se presentan diferentes contribuciones analíticas centradas en la simplificación y miniaturización de unidades de tratamiento de muestra, a través del estudio y empleo de geles LI/CNTs como sistemas para realizar etapas de extracción en fase sólida.

Tal y como se indicó anteriormente, los nanotubos de carbono poseen, gracias a su estructura química, una elevada capacidad para extraer y absorber compuestos orgánicos. Por otro lado, los líquidos iónicos son disolventes con una elevada capacidad para extraer y solubilizar una alta variedad de analitos. Es por esto por lo que la combinación de ambos, tal como describimos en la

sección anterior, presenta un interesante efecto sinérgico que exalta las propiedades sortivas del material.

En los siguientes apartados se presenta una visión general de los diferentes analitos y matrices en los que se han empleado los geles para hacer mejoras en el tratamiento de muestra, las estrategias para simplificar y miniaturizar las unidades de tratamiento y por último las estrategias diseñadas para el acoplamiento de las unidades a equipos comerciales de electroforesis capilar.

#### Geles LI/CNT como sorbentes para extracción en fase sólida

Las principales características que propician el empleo de los geles como material sorbente pueden resumirse en los siguientes puntos:

- 1) Elevada integridad del gel gracias a la cual mantienen su estructura al ponerse en contacto con sistemas acuosos y/o orgánicos. Recordemos que esta integridad incluso conducía a una disminución de la solubilidad del LI. Esta característica permite que el gel pueda permanecer en contacto con muestras líquidas, y por tanto posibilitar la extracción y preconcentración de analitos, así como la posterior elución de los analitos de forma selectiva mediante el empleo del disolvente adecuado.
- 2) Presentan una gran capacidad para extraer grandes cantidades de analito. En el gel, no sólo se observan procesos de adsorción superficial sino también procesos de absorción o difusión del analito en el seno del gel.

3) Las cantidades de gel utilizadas son pequeñas, por tanto el coste es asequible, así como la fácil formación y manipulación de los mismos.

4) Como se presentará posteriormente, son sistemas muy versátiles que permiten una fácil miniaturización y automatización.

Todas estas características hacen que los geles sean un excelente material candidato a actuar como sorbente en etapas de extracción en fase sólida. A continuación se presentan los diferentes tipos de analitos y muestras tratados con este nuevo sorbente, con objeto de demostrar su potencial analítico.

En el marco de esta Tesis, las matrices abordadas fueron de interés medioambiental. Debido a su importancia, los trabajos se focalizaron en agua de río, siendo estudiados, por simple localización geográfica, el Río Guadalquivir (región de Andalucía) y sus afluentes.

Con respecto a los analitos, se estudiaron dos familias de contaminantes: hidrocarburos aromáticos policíclicos y nitrofenoles. Ambas familias de compuestos están catalogadas como sustancias de alta toxicidad y baja degradabilidad en el medio ambiente, por lo que la agencia de protección ambiental estadounidense (EPA) junto con otras organizaciones gubernamentales de Europa y de diferentes países los han incluido en la lista de contaminantes prioritarios.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) estudiados fueron: acenapteno, antraceno, benzo(a)pireno, benz(a)antraceno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, naftaleno, perileno y pireno. Los PAHs son una familia

de compuestos muy importantes por su prevalencia y presencia en el medio ambiente, cuyo origen puede ser natural como las erupciones volcánicas o incendios naturales o mayoritariamente antropogénico procedente de las calefacciones domésticas, emisiones de vehículos, etc. Los PAHs pueden entrar en contacto con las aguas superficiales a través de las descargas de plantas industriales y de tratamiento de aguas residuales. Estos compuestos son ampliamente conocidos por su potente carácter mutagénico y cancerígeno de ahí la gran necesidad de llevar a cabo su determinación y extracción. Éstos se seleccionaron como analito modelo para estudiar el potencial sorbente de los geles por ser apolares y presentar una estructura aromática susceptible de interaccionar con los nanotubos de carbono y con el grupo imidazol del Hmim PF<sub>6</sub>. Además, sus características fluorescentes se aprovecharon para llevar a cabo su determinación mediante detección fluorimétrica.

Los nitrofenoles analizados fueron: 2-nitrofenol, 3-nitrofenol y 2,4-dinitrofenol. Estos compuestos han sido ampliamente utilizados en la producción de pesticidas, así como insecticidas y herbicidas. Durante el proceso de aplicación de los mismos se produce su vertido al medio ambiente, contaminando ríos y aguas subterráneas. Dada su alta toxicidad y baja degradabilidad en el medio es importante su extracción y determinación. Además de por representar un posible daño para la salud humana, se seleccionaron estos analitos por su carácter aromático, lo que los hace susceptibles de interaccionar con el gel.

### Diseño y miniaturización de las unidades de preconcentración

A grandes rasgos, los sistemas de tratamiento de muestra implican una etapa de preconcentración de los analitos de la matriz y una etapa de elución. Los sistemas de preconcentración más usados a día de hoy son extracción en fase sólida (SPE) y extracción en fase líquida (LLE). De estas dos, posiblemente la técnica de SPE sea la más empleada dada su gran robustez, sensibilidad y versatilidad, así como el empleo de volúmenes de disolventes orgánicos claramente inferiores.

Si miramos la evolución de la técnica SPE a lo largo de estos últimos años, no hay duda que ha tendido hacia la miniaturización. Comercialmente se han desarrollado los denominados microsistemas de SPE que incluyen desde las fibras desarrolladas por Pawliszyn a principios de los años 90, la modalidad en tubo, extracción por barra agitada “stir bar” o la microextracción por sorbentes empaquetados “MEPS”. Todos estos sistemas miniaturizados presentan la característica común no solo de reducir tiempo de análisis y volúmenes de muestras y reactivos, alcanzando elevados niveles de preconcentración, sino que además presentan un fácil acoplamiento a equipos instrumentales. Por tanto, para facilitar la transferencia a los laboratorios de rutina desde el punto de vista del desarrollo de herramientas analíticas, tan importante son el desarrollo y caracterización de nuevos materiales sorbentes como su miniaturización.

Si examinamos los sistemas miniaturizados descritos hasta el momento en la bibliografía, éstos se basan en el empaquetamiento de partículas

sorbentes o el recubrimiento (con materiales sorbentes) de fibras (por ejemplo nylon) o paredes de capilares. Para abordar la miniaturización empleando como sorbentes los geles desarrollados, hemos seleccionado como estrategia el recubrimiento de fibras con el nuevo material.

Una evaluación previa de diferentes fibras naturales y poliméricas claramente demostró que las fibras de algodón permitían reproducir de forma muy simple y rápida la fabricación de las unidades de microextracción. Fibras poliméricas de nylon o polipropileno se descartaron debido a la dificultad o a la baja afinidad de estos materiales a interactuar con los geles.

A continuación se presentan los microsistemas desarrollados basados en el empleo de fibras de algodón. Para obtener la inmovilización física de los geles sobre la fibra de algodón fue suficiente con impregnar las fibras con los geles, utilizando papel satinado para su distribución y homogenización, procedimiento similar al utilizado tradicionalmente en electroquímica para pulir la superficie de los electrodos de aceite y grafito.

El primero de los sistemas miniaturizados desarrollados se basa en la modificación de bastones de algodón. La ventaja de este sistema, además de su simplicidad, es que permite obtener una gran área de adsorción, disminuyendo los tiempos de extracción y efectuar la etapa de elución en un volumen de tan solo 1 mL.

El segundo de los sistemas se miniaturizó todavía más, disminuyendo la cantidad de material sorbente necesaria para su preparación. Para ello se intercambió la fibra de nylon de un sistema tradicional de SPME por una fibra



de algodón natural. Esta mayor miniaturización permite disminuir aún más los volúmenes de muestra y fundamentalmente los volúmenes de elución. Si bien estas técnicas de micropreconcentración no permiten alcanzar elevados porcentajes de extracción, sí permiten alcanzar pequeños límites de detección.

#### Acoplamiento/integración a equipos comerciales de electroforesis capilar

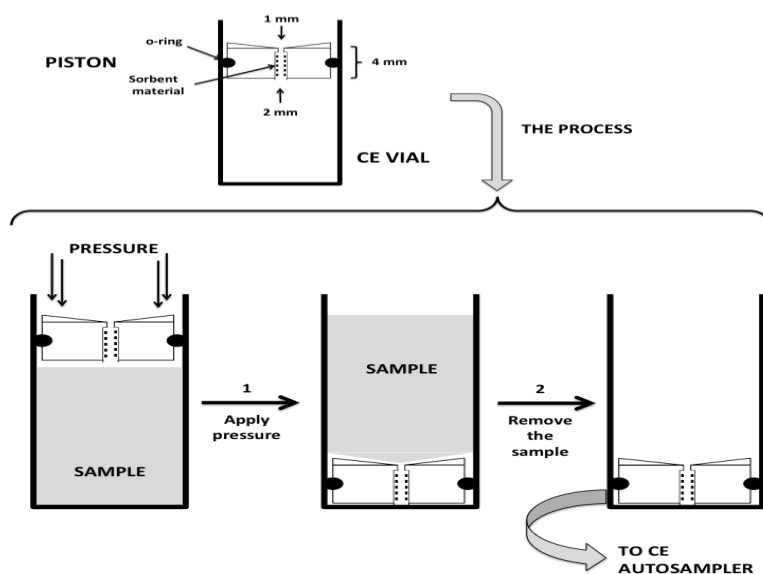
Como se ha comentado anteriormente, es tan importante desarrollar unidades miniaturizadas de preconcentración como el desarrollar procedimientos de acoplamiento de las mismas a equipos instrumentales. En el caso de los sistemas cromatográficos, el acoplamiento a un cromatógrafo de gases (CG) puede efectuarse con relativa facilidad con el diseño de una interface que permita la desorción térmica de los analitos, ya que tanto LIs como CNTs presentan una alta estabilidad térmica. En el caso de un cromatógrafo de líquidos (CL) la estrategia a seguir sería similar a la empleada para los sistemas de microextracción en fase líquida en fibra, es decir, con las respectivas mejoras industriales, el sistema de microextracción sobre fibras de algodón descrito en el apartado anterior podría acoplarse con relativa facilidad a una interface de desorción térmica y a una interface de elución química, tanto estática como dinámica, acoplada a un CL. Por ello uno de los trabajos experimentales desarrollados se centró en el acoplamiento a equipos de electroforesis capilar (EC), que entrañan una cierta dificultad puesto que debe compaginarse el acoplamiento con los pequeños volúmenes típicamente usados en EC, el modo discontinuo de funcionamiento de los equipos y la aplicación de voltajes elevados.

Los acoplamientos de unidades de tratamiento de muestra a equipos de EC pueden efectuarse de forma at-line, on-line e in-line, o bien integradas en el equipo. En los últimos años, el grupo de investigación en el seno del cual se ha desarrollado la presente Tesis, ha centrado sus esfuerzos en el empleo de unidades integradas, por pensar que son la mejor vía de introducción al mercado real de los laboratorios de rutina. Las unidades integradas coinciden o pueden interpretarse como acoplamiento in-line cuando se efectúan en el vial de muestra.

Pensando en la versatilidad del sistema y en la posibilidad de analizar un número elevado de muestras, se optó por la opción de integrar la unidad de tratamiento en el vial de muestra, puesto que permite tratar diversas muestras en paralelo. A este respecto debe considerarse que la etapa de tratamiento de muestra suele involucrar la participación constante del analista, mientras que la etapa de elución, separación y detección electroforética se efectúan de forma automática, bajo la supervisión de éste. Interesa por tanto tener la opción de procesar un número elevado de muestras en paralelo.

El sistema desarrollado y propuesto es el que se muestra en la fotografía de la figura 8. El sistema puede considerarse como una variación o modalidad de la SPME en tubo, así pues, consta de un paso tubular cuya pared se recubre con el gel, por el cual pasa la muestra, preconcentrándose así los analitos. Para la etapa de elución, el vial de muestra se sitúa en el carro de muestras del equipo de EC, de forma que el disolvente seleccionado como eluyente se introduce de forma automática (a través del capilar) en la cavidad donde se

encuentra el gel con los analitos preconcentrados, los cuales, una vez eluidos, van a ser determinados mediante un método electroforético optimizado.



**Figura 8.** Integración del gel en el sistema miniaturizado desarrollado.

Tras diversas pruebas, el sistema se fabricó con resina epoxídica, puesto que se observó que ésta ofrecía una mayor interacción y estabilidad con el gel, descartándose así el uso de polipropileno, teflón y viniléster. Otra característica interesante del sistema, para evitar la manipulación y transferencia de muestras o eluidos, es que todas las etapas se efectúan en el mismo vial. Como se aprecia en la figura 8, el sistema presenta un junta tórica lateral que permite el desplazamiento a lo largo del vial de muestra comercial a modo de émbolo de jeringa. La etapa de preconcentración se realizó de la siguiente forma:

Se sitúa el émbolo o unidad de microextracción en la parte superior del vial (conteniendo la muestra) y se desplaza hasta el fondo. Este movimiento obliga a la muestra a pasar a través del gel desde la zona inferior a la zona superior del vial electroforético, permitiendo la preconcentración y extracción de los analitos. En este momento se desecha la solución que queda arriba del vial y en caso necesario, por temas de complejidad de la matriz, se efectuaría una etapa de limpieza. La unidad de extracción conteniendo los analitos se sitúa directamente en el carrusel de portamuestras del equipo comercial, para así efectuar la elución de los analitos y la introducción del eluido en el capilar electroforético para su posterior determinación. Para ello, basta con programar adecuadamente el sistema electroforético: dispensación de volúmenes controlados de disolvente de elución en la unidad de microextracción, acondicionamiento del capilar adecuándolo al tiempo mínimo de elución requerido y por último, la introducción de muestra en el sistema electroforético por cualquiera de los métodos convencionales.

### **6.3. Otras aplicaciones de la combinación LI-CNTs**

#### Empleo de líquidos iónicos para dispersar CNTs y obtener materiales híbridos para SPE

Los nanotubos de carbono, debido a la cavidad interna que presentan son materiales ideales para almacenar diversos compuestos y sustancias químicas. Una de las propiedades químicas más importantes de los CNTs es su gran área superficial, altamente hidrofóbica, que les confiere una elevada capacidad para adsorber diversos compuestos orgánicos, en particular con

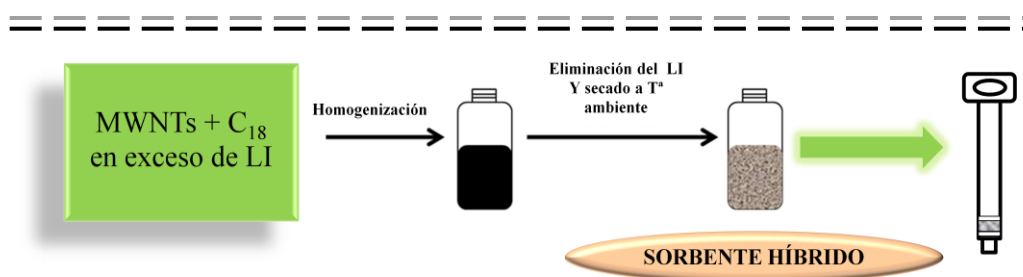
aquellos que contienen anillos de benceno. En estudios recientes los nanotubos de carbono han sido utilizados como sorbentes en SPE para extraer determinadas sustancias tales como pesticidas, antibióticos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, etc. También existen estudios donde los CNTs se emplean para extraer compuestos inorgánicos como lo son las sales metálicas.

El fuerte carácter hidrofóbico de los nanotubos de carbono combinado con su alta flexibilidad permiten establecer fuertes interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre ellos aumentando las posibilidades de unión y empaquetamiento de los mismos, generándose una agregación espontánea entre los CNTs. En ciertos casos dicha agregación puede significar un efecto positivo, propiciando la interacción de los analitos en los intersticios de los agregados cuando éstos son de poco tamaño. Sin embargo, este efecto es difícil de controlar y reproducir, principalmente debido a su espontaneidad. En la mayoría de los casos, esta tendencia a la agregación supone una gran desventaja, ya que afecta negativamente a la adsorción mediante la reducción de la superficie activa de los CNTs, lo cual limita en muchos casos su aplicación. Además, cuando esta agregación tiene lugar en los cartuchos o columnas de SPE, esta tendencia puede aumentar la presión en los sistemas de flujo. Por todo lo descrito anteriormente, es importante encontrar un método para lograr la dispersión total de los CNTs.

Nuestros esfuerzos para aumentar la reproducibilidad del sistema se han encaminado en el desarrollo de un sorbente sólido que permita efectuar SPE en columna, donde los nanotubos de carbono presenten la máxima dispersión posible. Por este motivo, se seleccionó el sorbente C<sub>18</sub> comercial combinado

con CNTs dispersos como nuevo sorbente para SPE, donde se mejoran las características hidrofóbicas provenientes de las cadenas alquílicas del C<sub>18</sub> con las aromáticas de los CNTs, consiguiendo la adsorción de analitos tanto alquílicos como aromáticos con nuestro nuevo material.

Este material híbrido CNTs/C<sub>18</sub> se propone como alternativa a los sorbentes clásicos, así como evaluar el empleo del LI (Hmim PF<sub>6</sub>) como agente dispersante de CNTs. El proceso mediante el que se obtiene el nuevo material es simple y rápido y tal y como puede verse en la figura 9 consta de los siguientes pasos: (i) dispersión de los CNTs en el LI; (ii) mezcla de la dispersión CNTs-LI con el C<sub>18</sub>; (iii) eliminación del LI mediante sucesivas etapas de lavado con metanol y centrifugación; (iv) secado del sorbente a T<sup>a</sup> ambiente. Se prepararon dos sorbentes diferentes empleando SWNTs y MWNTs y el procedimiento descrito anteriormente.



**Figura 9.** Procedimiento de preparación del sorbente híbrido C<sub>18</sub>/CNTs.

El material híbrido obtenido es totalmente homogéneo donde los CNTs, que representan sólo un 1% del peso, están presentes en más del 95% de la superficie activa del sorbente, presentando por tanto una distribución

homogénea en el sólido, con la presencia de pequeños agregados, que representan tan sólo un 0.2% de la superficie total.

El sorbente híbrido sintetizado se empleó para la determinación de sulfonamidas en muestras de leche. Las sulfonamidas (SAs) son fármacos ampliamente utilizados para prevenir y controlar enfermedades respiratorias y gastrointestinales en la práctica veterinaria. Debido a su amplio espectro de actividad y su bajo coste, en muchas ocasiones se aplican sin respetar las recomendaciones de seguridad. Cuando se hace un uso inadecuado y abusivo de estos antibióticos, los residuos no deseados pueden permanecer en los tejidos animales y algunos fluidos, tales como la leche. Estos residuos representan un riesgo importante para la salud pública, por lo que es necesario desarrollar métodos para su determinación.

En esta Tesis se propone el empleo de un sorbente alternativo para llevar a cabo la preconcentración de tres sulfonamidas en diferentes muestras de leche comerciales. Se observó que 20 mg del material híbrido empaquetados en cartuchos de SPE fueron suficientes para preconcentrar las SAs de la leche previamente sometida a un proceso de desnaturalización con ácido para eliminar las proteínas y la grasa. Los mejores resultados se obtuvieron con el sorbente formado con MWNTs, obteniéndose valores de recuperación de muestras fortificadas entre 98.6% y 103.2%.

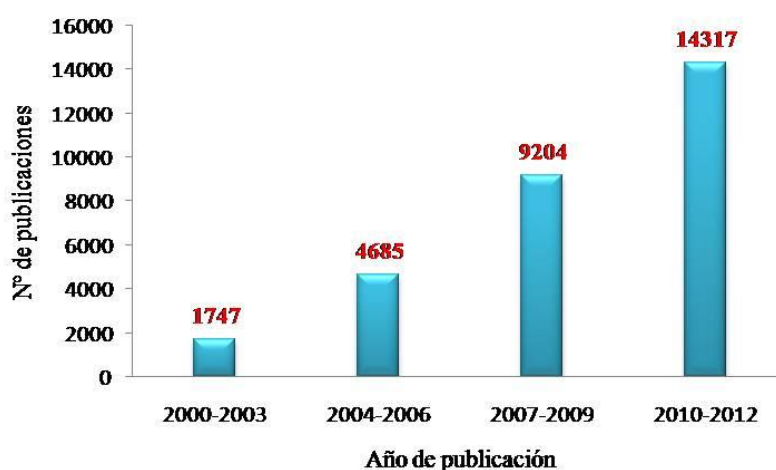
La capacidad sorbente de este material se comparó con la proporcionada por separado por el C<sub>18</sub>, CNTs agregados y una mezcla de LI-CNTs (sin

dispersar en LI), obteniéndose valores significativamente superiores con el empleo del nuevo material.

Una ventaja del nuevo material con respecto a los sorbentes sólidos convencionales como directamente empaquetados en cartuchos de SPE, es que disminuye los problemas de sobrepresión que aparecen a lo largo del proceso SPE tras sucesivas extracciones.

#### Determinación de líquidos iónicos

En los últimos años, los líquidos iónicos han cobrado un interés especial y debido a ello su empleo en diferentes áreas se ha visto disparado, tal y como puede verse en la gráfica de la figura 10. La gráfica se ha confeccionado según los valores proporcionados por SciFinder, estableciendo “ionic liquid” como palabras clave y refinando por años de publicación.



**Figura 10.** Evolución del número de publicaciones sobre líquidos iónicos.



A raíz de su catalogación como “disolventes verdes” debido a sus propiedades, se ha despreciado el posible efecto tóxico que presentan dado su uso creciente de forma exponencial (ver figura 10). En este sentido, los líquidos iónicos se han convertido en contaminantes emergentes, principalmente los derivados del ión imidazolio que son los más empleados hasta la fecha. A lo largo de esta Memoria se han descrito diferentes aplicaciones donde los líquidos iónicos están implicados de una u otra forma.

Pese a que los LI, gracias a su nula volatilidad, evitan la contaminación atmosférica que originan los disolventes orgánicos tradicionales, su relativa solubilidad en fase acuosa puede causar problemas de contaminación de aguas y, por ende, problemas en los seres vivos. De este modo, las únicas vías posibles de exposición se reducen prácticamente al contacto directo con la piel y la ingestión de aguas contaminadas.

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente es importante desarrollar métodos para llevar a cabo la preconcentración y posterior determinación de estos compuestos en muestras de agua. Para ello proponemos el empleo de MEPS (microextracción por sorbentes empaquetados) de sílica para llevar a cabo la preconcentración de los líquidos iónicos (imidazolio y piridinio) conociendo su demostrada afinidad a la sílica. En este sentido, los LIs se han empleado (tal y como podemos ver en la bibliografía) como modificadores de la pared de sílice del capilar electroforético para mejorar la separación de algunos analitos. Con el fin de automatizar el procedimiento de extracción, la etapa de preconcentración se llevó a cabo conectando la aguja del MEPS (donde se encuentra el sorbente) a un sistema de flujo controlado por una

bomba y un ordenador. La etapa de elución se llevó a cabo con la jeringa MEPS, pasando un volumen de 250  $\mu\text{L}$  de metanol.

Para la posterior determinación mediante electroforesis capilar de los LIs se optimizó un método electroforético, desarrollado completamente en medio no acuoso con el fin de compatibilizar la etapa de pre-concentración con la separación electroforética, así como para evitar posibles uniones no deseadas del LI a las paredes de sílice del capilar. Además, la aplicación propuesta demuestra la utilidad de filtros modificados con nanotubos de carbono para eliminar las potenciales interferencias orgánicas presentes en la muestra.

El método propuesto permite preconcentrar niveles traza de líquidos iónicos de tan solo 5 mL de muestra de agua de río, y llevar a cabo una elución cuantitativa de los mismos con 250  $\mu\text{L}$  de eluyente. Estos resultados demuestran que el método, además de rápido y simple, es adecuado para ser utilizado para controlar la presencia de LIs en el medio ambiente.

#### **6.4. Ventajas e inconvenientes del empleo de geles LI/CNTs como sorbentes**

A continuación se enumeran las principales ventajas:

- Son materiales con una elevada estabilidad física, dada su demostrada integridad en diferentes disolventes.
- Posibilidad de combinar un amplio rango de nanotubos de carbono y líquidos iónicos. Es posible formar geles incluso con nanotubos de carbono funcionalizados con hidroxilo o carboxilo.

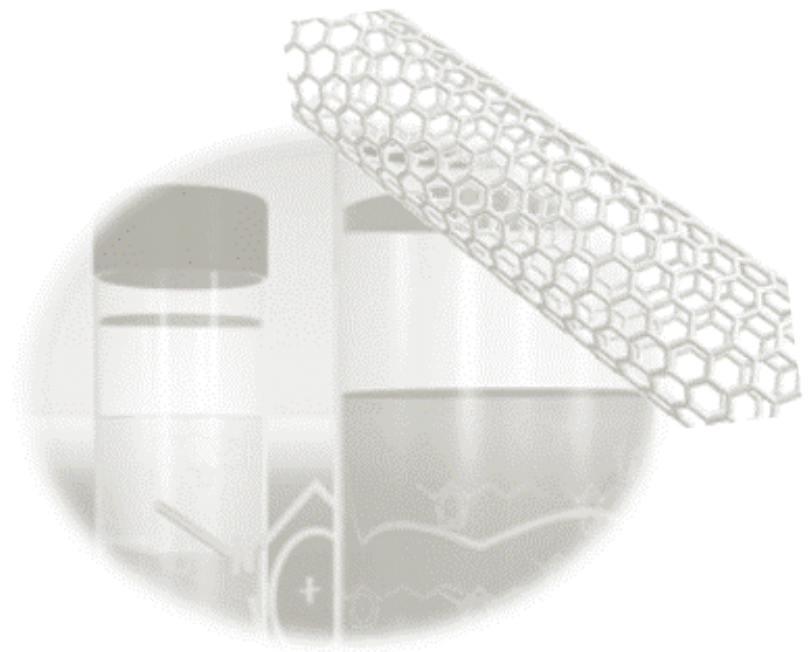
- La síntesis de los geles es simple, rápida y muy reproducible.
- Bajo coste debido a las pequeñas cantidades de CNTs y LI necesarias para la formación de los geles así como para su empleo en las diferentes aplicaciones descritas.
- Efecto sinérgico de las propiedades de los CNTs y LI en el gel.
- Gran capacidad de adsorción y absorción, con una marcada selectividad hacia la preconcentración de compuestos aromáticos.
- Fácil de miniaturizar.
- Posibilidad de acoplamiento a diferentes técnicas instrumentales.

A pesar de las múltiples ventajas encontradas es importante señalar las posibles deficiencias o inconvenientes de estos materiales, que son:

- Necesidad de mezclar manualmente en mortero, ya que no se han conseguido los geles mediante centrifugación o ultrasonidos.
- No todas las nanopartículas de carbono dan lugar a la formación de geles. En ningún caso se obtuvieron geles al mezclar nanodiamantes y fullerenos con líquido iónico.
- Para cada tipo de nanotubo de carbono considerado es necesario determinar y garantizar que se trabaja con la concentración crítica de gelificación.
- Imposibilidad de los geles de empaquetarse directamente en cartuchos convencionales de SPE.
- Deben retenerse en un soporte adecuado, ya que los geles no interactúan con todos los soportes disponibles.
- Presentan cinéticas de extracción relativamente lentas.



# Conclusiones





Las conclusiones de esta Memoria resumen las principales aportaciones derivadas del trabajo realizado a lo largo de los cuatro años en los que se ha desarrollado esta Tesis. A continuación se exponen y relacionan los resultados obtenidos, así como sus limitaciones y futuras líneas de investigación que puedan derivarse de los mismos. Un aspecto importante de este capítulo es hacer un autoanálisis crítico del trabajo desarrollado.

Los resultados obtenidos pueden dividirse en cuatro bloques: formación y caracterización de geles físicos CNT/LI, empleo de geles en unidades de preconcentración, formación de un sorbente híbrido basado en CNTs/C<sub>18</sub> y finalmente control analítico de líquidos iónicos.

- ❖ Se ha demostrado que es posible obtener geles físicos mediante la mezcla en mortero del líquido iónico (1-hexil 3-metilimidazolio hexafluorofosfato) y nanotubos de carbono. Concretamente ha sido posible obtener geles con nanotubos de carbono de pared simple, pared múltiple y de tipo coil.
- ❖ Se ha demostrado como los geles obtenidos presentan una elevada estabilidad química y física. Ello se ha atribuido al establecimiento de fuertes enlaces  $\pi$ - $\pi$  entre los nanotubos de carbono y el líquido iónico.
- ❖ Se ha estudiado el proceso de gelificación mediante fluorescencia y espectroscopia Raman. Se ha propuesto un método alternativo simple y rápido para determinar la concentración crítica de gelificación basada en la medida de la solubilidad del LI en acetonitrilo. La solubilidad del

líquido iónico se estableció midiendo la fluorescencia intrínseca del LI solubilizado.

- ❖ Se ha confirmado la importancia de trabajar a la concentración crítica de gelificación para obtener un gel estable para ser utilizado como sorbente en etapas de SPE.
- ❖ Se ha demostrado que los geles constituidos por CNTs y LI presentan una mayor capacidad de sorción que la correspondiente a la capacidad individual de los nanotubos más la capacidad individual del LI. Esta mayor capacidad se ha atribuido a la especial ordenación que los nanotubos adquieren en el seno del LI generándose un efecto sinérgico de las propiedades de ambos materiales.
- ❖ Mediante el empleo de fibras naturales de algodón se ha demostrado la posibilidad de miniaturizar el proceso de extracción en fase sólida. Las fibras de algodón han mostrado una gran capacidad por retener en su superficie el gel CNTs/LI. La miniaturización del sistema ha llevado al diseño de dos unidades que permiten tratar pequeños volúmenes de muestra y también emplear pequeños volúmenes de eluyente.
- ❖ Se ha desarrollado una nueva modalidad de extracción en fase sólida mediante el acoplamiento en línea del gel a un equipo comercial de electroforesis capilar. También se ha miniaturizado la etapa de preconcentración con un dispositivo que puede localizarse directamente

en el vial de muestras de un equipo de EC comercial. El dispositivo permite tratar hasta 1 mL de muestra y efectuar la elución directamente en el equipo de EC. Se ha demostrado la utilidad de la aplicación para la determinación cuantitativa de tres nitrofenoles de interés ambiental en agua.

- ❖ Se ha sintetizado un material sorbente híbrido para SPE mediante la combinación de nanotubos de carbono de pared múltiple y simple y C<sub>18</sub>, empleando el LI (Hmim PF<sub>6</sub>) como agente dispersante de los CNTs. El nuevo sorbente proporciona mejores valores de preconcentración que sorbentes convencionales. El nuevo sorbente se propone como una alternativa útil para preconcentrar residuos de sulfonamidas de muestras de leche.
- ❖ Se ha propuesto un método de determinación de LIs por electroforesis capilar con detección UV/Vis. Dicho método se ha aplicado a la determinación de LI en muestras acuosas ambientales (concretamente agua de río) y para la caracterización de geles (determinación del LI solubilizado).
- ❖ Se ha demostrado la utilidad de los MEPS de sílica para extraer líquidos iónicos basados en los cationes imidazolio y piridinio mediante un procedimiento semiautomatizado, donde sólo la elución tiene lugar de forma manual.



Tal y como se ha mencionado al principio de este capítulo, resultaría enriquecedor llevar a cabo un análisis de las posibles deficiencias y limitaciones del trabajo experimental presentado con vistas a planificar futuras líneas de investigación. Entre ellas, destacamos:

❖ En cuanto a la formación de los geles, si bien se ha llevado a cabo mediante un procedimiento bastante simple y reproducible (una vez que se adquiere cierta experiencia), sería conveniente hacer esfuerzos encaminados a conseguir la formación del gel mediante sonicación de la mezcla, de forma que implique la mínima o nula manipulación, y den lugar al mismo gel independientemente del analista.

No se ha estudiado la influencia que podría tener en la formación de los geles el empleo de otros LIs diferentes del Hmim PF<sub>6</sub>, evaluándose sus posibles ventajas e inconvenientes así como su idoneidad para participar en los diferentes procesos de extracción descritos.

A la luz de estas limitaciones, el trabajo futuro debería incluir la formación de nuevos geles a partir de la combinación de diferentes CNTs y líquidos iónicos de distinta naturaleza, tales como los LI-NH<sub>2</sub>, los cuales, tal y como se recoge en la introducción de esta Memoria parecen ser una buena opción para tal fin. De esta forma se ampliaría la versatilidad de los geles, permitiendo analizar una mayor diversidad de muestras (al modificar las inherentes propiedades del LI) y analitos.

❖ En cuanto al empleo de los geles como sorbentes, la principal limitación es la disponibilidad de un soporte adecuado para depositar el gel, ya que teniendo en cuenta su textura viscosa (debida al LI), no es posible por ejemplo introducirlos en cartuchos vacíos convencionales de SPE. Sería enriquecedor encontrar soportes diferentes al algodón o la resina epoxídica y que cumplan todos los requisitos necesarios para llevar a cabo los procesos de extracción: deben ser compatibles con la muestra, no interaccionar con los analitos diana y soportar el gel sin que éste pierda su integridad en ninguna etapa del proceso analítico.

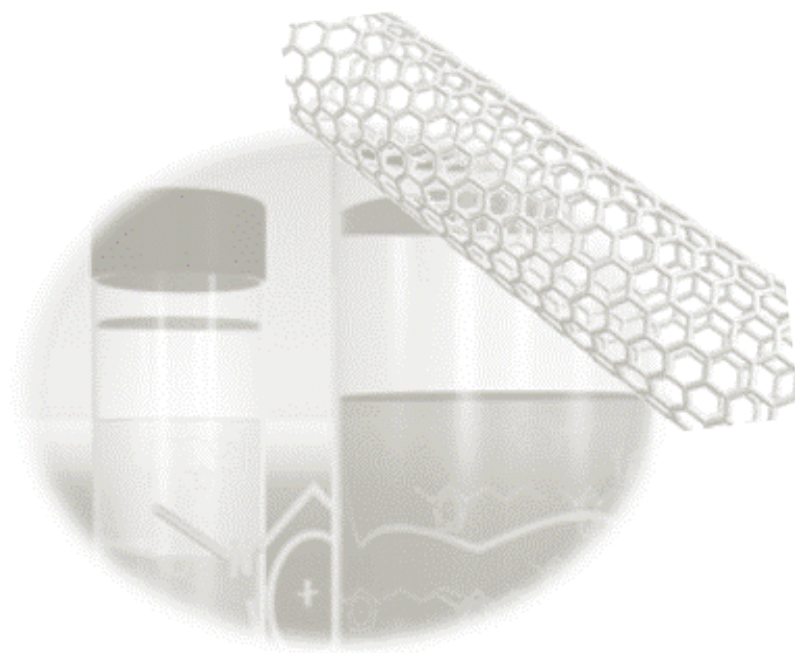
La mejora del acoplamiento en línea desarrollado sería interesante desde el punto de vista de automatizar el proceso de extracción completo, de forma que no requiera manipulación alguna, lo cuál sería una ventaja para su posible aplicación en laboratorios de rutina. Además, se podría desarrollar el acoplamiento del gel a cromatografía de gases, llevándose a cabo una elución térmica de los analitos, siendo esta posible gracias a la elevada estabilidad térmica de ambos componentes que componen el gel. De esta forma sería posible llegar a límites de detección mejores que los obtenidos por EC o fluorescencia.

Finalmente sería muy interesante llevar a cabo cálculos teóricos de los procesos de extracción.

❖ Por último, y considerando la posible toxicidad de los dos componentes del gel en el caso de que éstos entren en contacto con el medio ambiente, es de suma importancia llevar a cabo un estudio detallado de su toxicidad y biodegradabilidad, así como el desarrollo de diferentes métodos para su determinación. Si bien se ha propuesto un método para la determinación de LIs, sería apropiado desarrollar otras alternativas. En el caso de los CNTs, queda como asignatura pendiente avanzar en este sentido, quedando como posible línea de investigación en un futuro.



# **Anexo: Producción Científica**





## **Anexo A. Publicaciones Científicas**





- 1. Combination of carbon nanotubes modified filters with microextraction by packed sorbent for the NACE analysis of trace levels of ionic liquids in river water samples.**

M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcarcel, Talanta 2012, 89, 124-128.

- 2. Coiled carbon nanotubes combined with ionic liquid: a new soft material for SPE.**

M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel, Analytical and Bioanalytical Chemistry 2012, 404, 903-907.

- 3. Solid-phase extraction of nitrophenols in water by using a combination of carbon nanotubes with an ionic liquid coupled in-line to CE.**

M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel, Electrophoresis 2013, 34, 304-308.

- 4. Ionic liquid combined with carbon nanotubes. A soft material for the preconcentration of PAHs.**

M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcarcel, Talanta 2013, 104, 169-172.

- 5. Effect of carbon nanotubes on properties of soft materials based on carbon nanotubes-ionic liquid combinations.**

M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcarcel, Talanta

DOI: 10.1016/j.talanta.2013.02.030.



**6. Functionalization and dispersion of carbon nanotubes in ionic liquids. Fundamentals and analytical application of soft materials.**

M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcarcel, aceptado el 06/03/13 en Trends in Analytical Chemistry.

**7. Solid phase extraction-capillary electrophoresis determination of sulfonamide residues in milk samples by using C<sub>18</sub>-Carbon nanotubes as a hybrid sorbent material.**

M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel, enviado a Analyst.

**8. Simple and fast fluorimetric determination of the critical gel concentration of soft nanomaterials.**

M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcarcel, enviado a Analytica Chimica Acta.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Talanta

Journal homepage: [www.elsevier.com/locate/talanta](http://www.elsevier.com/locate/talanta)

## Combination of carbon nanotubes modified filters with microextraction by packed sorbent for the NACE analysis of trace levels of ionic liquids in river water samples

M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel\*

Department of Analytical Chemistry, University of Córdoba, Campus de Rabanales, E-14071 Córdoba, Spain

### ARTICLE INFO

**Article history:**  
 Received 25 May 2011  
 Received in revised form  
 22 November 2011  
 Accepted 23 November 2011  
 Available online 7 December 2011

**Keywords:**  
 Ionic liquids  
 River water  
 Microextraction by packed sorbent  
 Multi-walled carbon nanotubes  
 Capillary electrophoresis

### ABSTRACT

This paper reports for the first time the use of microextraction by packed sorbents in combination with Capillary electrophoresis (CE) for carry out the preconcentration and determination of three characteristic cations of ionic liquids in river water. Before analysis a carbon nanotubes modified filter was used to remove potential organic interferences from the samples. The system was automated by connecting the syringe-microextraction by packed sorbents (MEPS) assembly to a syringe pump and interfacing it to a computer. After preconcentration, analytes were determined by NACE. The limits of quantification of analytes were of  $0.02 \text{ mg L}^{-1}$  from only 5 mL of sample with an RSD of less than 7%. The values of recovery range between 85 and 97%.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Ionic liquids (ILs) are molten salts formed of organic cations and inorganic or organic anions, some of which can be liquid at room temperature. As a rule, any salt with melting point below  $100^\circ\text{C}$  is considered to be IL [1]. Although ILs exist since 1914, they were not exploited at large scale until 2000. The main advantage of ionic liquids is that they are a new class of solvents by their non-molecular nature [2]. Furthermore, ILs have interesting physical and chemical properties like high electrical conductivity, tunable solubility and miscibility, high thermal stability and a wide range of viscosities [3–8].

Ionic liquids have attracted more and more attention over the last few years. This is due to the fact that they have been promoted as “green” solvents (although more recent data demonstrate that there are issues with this claim). Due to the increase of the use of ionic liquids, in the future they can be emergent pollutants, for this reason the study of ILs becomes necessary in the environment. If we attend to the ionic liquids properties, such as measurable vapor pressure and easy recycling, we can consider them as green

solvents, therefore their step to the environment is minor than the common organic solvents. However, if we attend to his definition as chemical compound and therefore not native, we cannot to consider them like “green”: since their accidental discharge into the environment is considered like pollution. In addition, the majority of the most useful ionic liquids in chemistry, they have in his structure a cation based on the imidazolium ion, which is an aromatic compound, and therefore very pollutant.

In recent years, several emerging application areas have been described in the literature. These show IL as novel media for electrochemistry, biological studies, as medium for enzyme catalysis and solvents for sample preparation (extraction process) [9,10]. CE has been proved to be a reliable, simple, and with excellent analytical performance parameters in separations of cations such as alkyl and aryl imidazolium IL cations [11]. Stepnowski and Mrozik [12] investigated the chromatographic behavior of eight different ILs with a strong cation exchanger stationary phase.

Stepnowski reports the first published routine SPE method for pre-concentrating room-temperature ionic liquids in environmental water samples [13]. The method is simple and selective and is thought to be applicable to imidazolium ionic liquids. The extraction and isolation of room temperature ionic liquid (RTIL) residues in a number of plants, seeds and soils has been also described [14].

We propose a miniaturized method for pre-concentrating ionic liquids which can be applied to imidazolium and pyridinium ionic liquids. Consequently, the aim of this work is carry out the

\* Corresponding author at: Department of Analytical Chemistry, Marie Curie Building (Anexa), Campus de Rabanales, University of Córdoba, E-14014 Córdoba, Spain. Fax: +34 957 218616.  
 E-mail address: [qa1meobj@uco.es](mailto:qa1meobj@uco.es) (M. Valcárcel).

## Coiled carbon nanotubes combined with ionic liquid: a new soft material for SPE

M. L. Polo-Luque · B. M. Simonet · M. Valcárcel

Received: 23 February 2012 / Revised: 22 May 2012 / Accepted: 28 May 2012 / Published online: 17 June 2012  
© Springer-Verlag 2012

**Abstract** For the first time a soft material formed from coiled carbon nanotubes and 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate has been used as sorbent material. The soft material has high stability as well as a high capacity to adsorb analytes. In this work we propose using a natural cotton fiber impregnated with the soft material to miniaturize the system. The system was tested for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in spiked river water samples. The absolute recovery ranged between 97.5 and 105.5 %, demonstrating the usefulness of the soft material. The limit of detection ranged from 2.5 to 6.1 µg/L and the precision expressed as the relative standard deviation for the analysis of five consecutive analyses ranged between 2.5 and 5.8 %.

**Keywords** Soft material · Coiled carbon nanotubes · Polycyclic aromatic hydrocarbons · Solid phase microextraction

### Introduction

The discovery of carbon nanotubes (CNTs) was the beginning of nanotechnology based on tubular molecules. Their peculiarities together with their exceptional optical and electronic properties led to considerable progress of nanotechnology in both academic research and industrial applications. In addition, in recent years, thanks to the properties and geometry of carbon, a large number of allotropic carbon nanoparticles have excited interest, such as nanodiamonds, fullerenes, carbon nanohorns, and carbon nanofibers [1, 2]. Although all of these nanoparticles have been used from the analytical point of view, fullerenes and CNTs are the most widely used. Nowadays, increasing interest exists in graphene nanosheets and their properties.

The term “carbon nanotubes” (CNTs) refers to a large number of related nanoparticles. There are different types of CNTs and they can be classified geometrically according to different criteria. Taking into account the numbers of layers in the wall, we can differentiate three groups: single-walled CNTs (one layer), double-walled CNTs (two layers), and multiwalled CNTs (comprising more than two layers of concentric cylindrical shells of graphene sheets arranged coaxially around a central core). On the other hand, according to their structure, we can define linear CNTs, bamboo CNTs, and coiled CNTs.

The coiled CNTs were first predicted to exist in the early 1990s by Itoh et al. [3–5] and Dunlap [6] and were experimentally observed in 1994 by Zhang et al. [7]. Chemical vapor deposition is the most frequent method used for synthesis. In addition to their diameter and length tube, coiled CNTs are characterized by coil pitch, which describes the distance between adjacent corresponding points along the axis of the helix. The coil or helix is due to the incorporation of pentagons and heptagons in the hexagonal

M. L. Polo-Luque · B. M. Simonet · M. Valcárcel  
Department of Analytical Chemistry, University of Córdoba,  
Campus de Rabanales,  
14071 Córdoba, Spain

M. Valcárcel (✉)  
Department of Analytical Chemistry, University of Córdoba,  
Marie Curie Building (Annex), Campus de Rabanales,  
14014 Córdoba, Spain  
e-mail: qalmeobj@uco.es

M. Valcárcel  
e-mail: qalvacar@uco.es

Mari L. Polo-Luque  
Bartolomé M. Simonet  
Miguel Valcárcel

Department of Analytical  
Chemistry, University of  
Córdoba, Campus de Rabanales,  
Córdoba, Spain

Received July 10, 2012  
Revised August 28, 2012  
Accepted August 29, 2012

## Research Article

# Solid-phase extraction of nitrophenols in water by using a combination of carbon nanotubes with an ionic liquid coupled in-line to CE

This paper describes the combined use of carbon nanotubes and an ionic liquid directly coupled in-line to commercial CE equipment for sample treatment. The extraction unit operates as a spin column to preconcentrate the analytes. The extraction unit is inserted into the sample vial. The elution is performed in-line, placing the vial on the carousel of the CE equipment. The joint use of carbon nanotubes and ionic liquids as sorbent is based on the high adsorption capacity of these materials, which makes them highly suitable for microextraction purposes. The LOQ of analytes were within the range of 0.65–0.83 µg/L with a RSD of less than 7%. The values of recovery range between 90 and 112%. The absolute recovery obtained from samples containing 1 µg/L of analytes was 38%.

### Keywords:

CE / In-line preconcentration / Nitrophenols / Soft materials

DOI 10.1002/elps.201200367

## 1 Introduction

2-Nitrophenol (2-NP) and its isomers (NPs) have been widely used in the production of pesticides, and also as insecticides and herbicides [1] appearing in the environment [2]. They can pose serious risks on human health due to their high toxicity and low degradability by the environment. For that, they are included on the US Environmental Protection Agency List of Priority Pollutants [3]. As a result, their separation and determination have become common in environmental analysis [4–6]. The extremely low concentrations at which NPs are normally found in water require using a sample preconcentration step to improve the sensitivity [2, 7–9].

At present, CE is one of the most widely used techniques in separation science in spite of its low sensitivity. Solid phase extraction (SPE) and solid-phase microextraction (SPME) are effective choices for overcoming the poor detection limits of CE, with which they can be combined in various ways, namely: off-line, at-line, on-line, and in-line.

The design of in-line and on-line SPE-CE systems was reviewed in references [10–13]. In-line SPE-CE systems completely integrate the preconcentration (SPE) step into the CE system presenting advantages over on-line and at-line coupled systems.

Correspondence: Professor Miguel Valcárcel Cases, Department of Analytical Chemistry, Marie Curie Building (Annex), Campus de Rabanales, University of Córdoba, E-14014 Córdoba, Spain  
E-mail: qa1moobj@uco.es  
Fax: +34-957-219616

Abbreviations: MWNT, multi-walled carbon nanotube; NP, nitrophenol

Based on the foregoing, and bearing in mind that multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) are widely used for removing various organic compounds [14–16] and that ionic liquids and carbon nanotubes act synergistically to improve the preconcentration of analytes [17], in this work we used these mixed materials for SPE coupled in-line to CE. The specific aim of this work was to accomplish the in-line preconcentration of three nitrophenols in water samples by SPE with a mixed sorbent consisting of MWNTs and an ionic liquid (HMIMPF<sub>6</sub>) coupled to CE. The SPE sorbent was directly incorporated into the CE equipment via a special sample vial in order to simplify the sample treatment. The proposed interface is simple enough for routine laboratory work.

## 2 Materials and methods

### 2.1 Reagents and standards

The analytes were 3-NP, 2-NP, and 2,4-dinitrophenol (95% purity, Sigma-Aldrich, Spain). Standard stock solutions were prepared in methanol and working solutions by dilution with purified water (18 MΩ) from a Milli-Q apparatus (Millipore, Bedford, MA, USA).

Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> from Sigma-Aldrich (Madrid, Spain) was used as BGE. HPLC-grade methanol (Panreac Química, Spain) was used to prepare both the BGE and the eluent; potassium hydroxide (Merck, Germany) to adjust the eluent pH and sodium hydroxide (Panreac Química) to condition the capillary.

MWNTs 1–10 µm long and 5–20 nm in outer diameter from Bayer and the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Talanta

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/talanta](http://www.elsevier.com/locate/talanta)

## Ionic liquid combined with carbon nanotubes: A soft material for the preconcentration of PAHs

María Lola Polo-Luque, Bartolomé M. Simonet, Miguel Valcárcel\*

Department of Analytical Chemistry, University of Córdoba, E-14071 Córdoba, Spain

### ARTICLE INFO

**Article history:**  
Received 10 July 2012  
Received in revised form  
3 October 2012  
Accepted 7 October 2012  
Available online 8 November 2012

**Keywords:**  
Soft material  
Ionic liquid  
Carbon nanotubes  
Solid phase extraction  
PAHs

### ABSTRACT

The combination of ionic liquids with carbon nanotubes has opened a new possibility of ionic liquids as modifiers for carbon nanotubes. Upon being ground into ionic liquids, carbon nanotube bundles are untangled, and the resultant fine bundles form a network structure. This is due to the possible specific interaction between the imidazolium ion component and the  $\pi$ -electronic nanotube surface. The resultant soft material has a high capacity to adsorb/absorb analytes from samples. In this work, the soft material was prepared by mixing 15 mg of carbon nanotubes with 300  $\mu$ L of IL. The soft material was immobilized on cotton fibers to perform the preconcentration of aromatic compounds such as PAHs from river water samples. The most important fact is the synergic effect between the ionic liquid and the carbon nanotubes which results in a high capacity to preconcentrate analytes. In fact, the sorption capacity of 15 mg of the soft material containing 0.55 mg of MWNT and 11  $\mu$ L of IL is two times higher than the capacity of 15 mg of MWNT and 3.7 times higher than that of 100  $\mu$ L IL.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The discovery of carbon nanotubes (CNTs) [1,2] has stimulated intense research activities, leading to remarkable scientific and technological advances in the development of nanostructured materials. This state-of-the-art carbon form consists of a rolled-up graphene sheet with hexagonally arranged  $sp^2$ -hybridized carbon atoms [3,4], and can be regarded as an ultimate  $\pi$ -electronic architecture. Since CNTs provide extraordinary mechanical, electrical, and thermal properties, numerous potential applications are expected [5]. However, one major drawback is that CNTs are hard to process due to their poor dispersibility. In particular, single-walled CNTs (SWNTs) exist as ropes and bundles [6], which are heavily entangled with each other to form agglomerates. For a better processability of CNTs, many chemical and physical approaches to the modification of the CNT surface have so far been attempted [7,8]. For example, adsorption of organic molecules onto the nanotube surface by means of van der Waals forces and/or  $\pi$ -stacking interactions has been shown to be promising for dispersing CNTs in fluid media, occasionally affording individual nanotubes.

Ionic liquids are characterized by negligible vapor pressure, high chemical and thermal stabilities, high ionic conductivity, and broad electrochemical potential window [9–12]. Due to such unique properties coupled with an ability to dissolve a wide range of organic and inorganic substances, they have drawn increasing attention not only as a new class of electrolytes, but also for recyclable alternatives to conventional organic solvents

for wet processes, including chemical syntheses, catalyses, liquid/liquid extractions, and so forth [13–15].

Compared with chemical approaches through covalent functionalization, such noncovalent approaches are easy to perform and have an additional advantage in that they can avoid disruption of the  $\pi$ -electronic conjugation of the CNTs. Recently, imidazolium-ion-based ionic liquids (Fig. 1) as a new class of dispersants for CNTs have been found [16]. Previously reported dispersants include solid substances that are usable only by the combination with appropriate solvents. In contrast, ionic liquids are fluid at room temperature and able to disperse CNTs by themselves, affording readily processible gelatinous substances. This feature gives a great advantage over the known examples, since one can “design” soft composite materials directly from the resulting gels, readily modify their physical properties, incorporate certain functionalities, and even transfer them into other fluid media or solid matrices. This method allows for large-scale processing of CNTs. Furthermore, we and other groups have noticed several unique aspects of the physical gels from ionic liquids and CNTs, referred to as “bucky gels” or “soft materials”. This article is devoted to study the analytical potential of this new material to preconcentrate organic molecules. PAHs have been selected in this paper as a model of aromatic compounds.

### 2. Experimental section

#### 2.1. Reagents and materials

The ionic liquid (IL) used to obtain the soft material was 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ( $\text{HmimPF}_6$ ),

\* Corresponding author. Tel./fax: +34 957 219616.  
E-mail address: [qalmeob@uco.es](mailto:qalmeob@uco.es) (M. Valcárcel).

## Author's Accepted Manuscript

Effect of carbon nanotubes on properties of soft materials based on carbon nanotubes-ionic liquid combinations

M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, Valcarcel M. Valcárcel



PII: S0039-9140(13)00103-3  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2013.02.030>  
Reference: TAL13659

To appear in: *Talanta*

Received date: 29 November 2012  
Revised date: 11 February 2013  
Accepted date: 13 February 2013

Cite this article as: M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet and Valcarcel M. Valcárcel, Effect of carbon nanotubes on properties of soft materials based on carbon nanotubes-ionic liquid combinations, *Talanta*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2013.02.030>

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting galley proof before it is published in its final citable form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.

**TrAC**  
*Trends in Analytical Chemistry*

**Functionalization and dispersion of carbon nanotubes in ionic liquids. Fundamentals and analytical application of soft materials**

M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcarcel, aceptado el 06/03/13.

## **Anexo B. Comunicaciones a Congresos**







**1. XXI Reunión Nacional de Espectroscopía. V Congreso Ibérico de Espectroscopía (Murcia, 2008)**

Poster titulado: *“Empleo de geles de líquido iónico-nanotubo de carbono para la preconcentración y determinación de PAHs en matrices acuosas”*

M.L. Polo-Luque, B. M. Simonet, M. Valcárcel

**2. II Workshop de Nanociencia y Nanotecnología (Tarragona, 2008)**

Póster titulado: *“Potencial de los geles constituidos por líquidos iónicos y nanotubos de carbono como nuevos materiales sorbentes”*

M.L. Polo-Luque, B. M. Simonet, M. Valcárcel

**3. I Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de investigadores y tecnólogos de la Universidad de Córdoba [NANOUCO] (Córdoba, 2008)**

Póster titulado: *“Potencial analítico de geles constituidos por líquidos iónicos y nanotubos de carbono para la preconcentración de contaminantes orgánicos de muestras acuosas y gaseosas”*

M.L. Polo-Luque, B. M. Simonet, M. Valcárcel

**4. NanoSpain ( Zaragoza, 2009)**

Póster titulado: *“Carbon nanoparticles-ionic liquid combination: analytical applications”*

M.L. Polo-Luque, B. M. Simonet, M. Valcárcel

**5. VII Jornadas Doctorales Andaluzas (Sevilla, 2009)**

Póster titulado: *“Potencial analítico de la mezcla LI/CNTs para el pretratamiento de muestras acuosas”*

M.L. Polo-Luque

**6. III Workshop de Nanociencia y Nanotecnología (Oviedo, 2009)**

Póster titulado: *“Determinación de sulfonamidas en leche mediante el empleo combinado de nanotubos de carbono y C<sub>18</sub>”*

M.L. Polo-Luque, B. M. Simonet, M. Valcárcel

**7. II Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de investigadores y tecnólogos de la Universidad de Córdoba [NANOUCO] (Córdoba, 2010)**

Póster titulado: *“Mejora de la etapa de extracción en fase sólida mediante la modificación de sorbentes comerciales con nanotubos de carbono”*

M.L. Polo-Luque, B. M. Simonet, M. Valcárcel

**8. XII GRASEQA (Córdoba, 2010)**

Póster titulado: *“Determinación de líquidos iónicos mediante electroforesis capilar”*

M.L. Polo-Luque, B. M. Simonet, M. Valcárcel

**9. IV Workshop de Nanociencia y Nanotecnología (Zaragoza, 2010)**

Póster titulado: *“Combinación de filtros modificados con nanotubos de carbono con microextracción por MEPS para el análisis de niveles traza de líquidos iónicos en muestras de agua de río”*

M.L. Polo-Luque, B. M. Simonet, M. Valcárcel

**10. III Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de investigadores y tecnólogos de la Universidad de Córdoba [NANOUCO] (Córdoba, 2011)**

Póster titulado: “*Determinación de líquidos iónicos en muestras de agua de río mediante el empleo combinado de filtros modificados con nanotubos de carbono y microextracción mediante MEPS*”

M.L. Polo-Luque, B. M. Simonet, M. Valcárcel

**11. III Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de investigadores y tecnólogos de la Universidad de Córdoba [NANOUCO] (Córdoba, 2011)**

Póster titulado: “*Relación entre propiedades químicas, físicas y espectros raman de nanotubos de carbono y geles formados de la combinación de éstos con líquidos iónicos*”

M.L. Polo-Luque, B. M. Simonet, M. Valcárcel

**12. V Workshop de Nanociencia y Nanotecnología (Toledo, 2011)**

Comunicación Oral Flash y Póster titulados: “*Evaluación de nuevos materiales blandos con nanotubos de carbono espirales como nuevos sorbentes para SPME*”

M.L. Polo-Luque, B. M. Simonet, M. Valcárcel

**13. V Workshop de Nanociencia y Nanotecnología (Toledo, 2011)**

Póster titulado: “*Estudio de las propiedades químicas, físicas y espectros raman de nanotubos de carbono y geles formados de la combinación de éstos con líquidos iónicos*”

M.L. Polo-Luque, B. M. Simonet, M. Valcárcel

**14. XXIII Reunión Nacional de Espectroscopía. VII Congreso Ibérico de Espectroscopía (Córdoba, 2012)**

Póster titulado: “*Determinación de la concentración crítica de gelificación*”

M.L. Polo-Luque, B. M. Simonet, M. Valcárcel

**15. XXIII Reunión Nacional de Espectroscopía. VII Congreso Ibérico de Espectroscopía (Córdoba, 2012)**

Póster titulado: “*Estudio de las propiedades químicas, físicas y espectros raman de geles formados de la combinación de nanotubos de carbono con líquidos iónicos*”

M.L. Polo-Luque, B. M. Simonet, M. Valcárcel

**16. IV Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de investigadores y tecnólogos de la Universidad de Córdoba [NANOUCO] (Córdoba, 2013)**

Póster titulado: “*Empleo de un gel de nanotubos de carbono y líquido iónico para la extracción en fase sólida de nitrofenoles en agua acoplada en línea a un equipo de electroforesis capilar*”

M.L. Polo-Luque, B. M. Simonet, M. Valcárcel

## **Anexo C. Pósters**







## EMPLEO DE GELES DE LÍQUIDO IÓNICO-NANOTUBO DE CARBONO PARA LA PRECONCENTRACIÓN Y DETERMINACIÓN DE PAH<sub>n</sub> EN MATRICES ACUOSAS

M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel

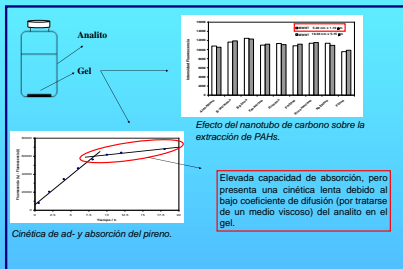
Departamento de Química Analítica, Edificio Anexo C3, Campus de Rabanales – 14071 Córdoba, E-mail: qa1meobj@uco.es



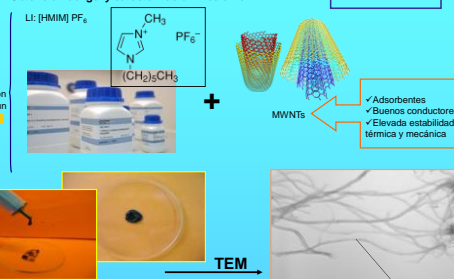
### OBJETIVO

Estudio del potencial analítico de geles (líquido iónico - nanotubo de carbono) como nuevos sorbentes en técnicas de extracción en fase sólida, para la preconcentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), de muestras acuosas.

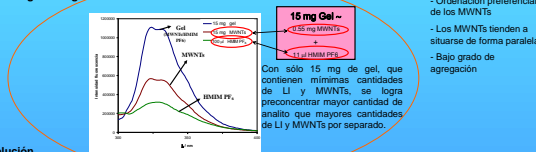
### Estudio de las propiedades sortivas del gel



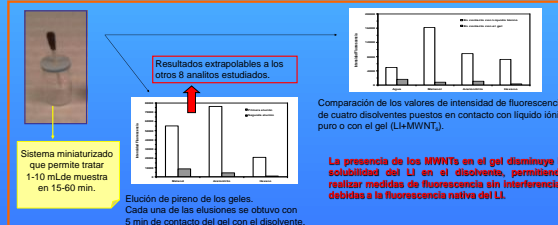
### Obtención del gel y caracterización mediante TEM



### Efecto sinérgico del gel



### Miniaturización: integración del gel en un dispositivo miniaturizado y estudio de la elución de los analitos preconcentrados en el gel



### Resumen del orden de elución para alguno de los analitos más característicos

Naftaleno:	Metanol >	Acetonitrilo	Hexano = 0
Fluorantreno:	Acetonitrilo >	Metanol	Hexano
Fenantreno:	Metanol >	Acetonitrilo >>>	Hexano
Pireno:	Acetonitrilo >	Metanol	Hexano
$\beta$ -Antraceno:	Acetonitrilo >>>	Metanol	Hexano

Longitudes de onda ( $\lambda$ ) de excitación y emisión de cada analito. Los espectros se han realizado en acetonitrilo, estableciendo 5 nm como tamaño de las ventanas de excitación y emisión, tanto de entrada como de salida

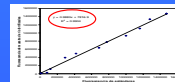
Analito	$\lambda_{excitacion}$ (nm)	$\lambda_{em}$ Emisión (nm)	$\lambda_{excitacion}$ (nm)	$\lambda_{em}$ Emisión (nm)
Acetonitrilo	(150-200)450	292	(200-250)550	322
B (LI) antraceno	(200-250)405	287	(250-300)550	357
B (LI) pireno	(250-300)400	314	(300-350)550	406
Fluorantreno	(150-200)350	292	(200-250)550	364
Fenantreno	(150-200)400	314	(200-250)550	395
Pireno	(150-200)400	292	(200-250)550	423
Naftaleno	(150-200)370	296	(200-250)550	335
Fluoreno	(200-250)420	400	(250-300)550	439
Pireno	(200-250)400	314	(250-300)550	412

### CONCLUSIÓN

Se ha demostrado la capacidad de los geles para la preconcentración de analitos orgánicos (PAHs) de muestras acuosas. Los analitos adsorbidos y absorbidos en el gel pueden ser desorbidos en un disolvente orgánico adecuado, y posteriormente determinados mediante detección fluorimétrica.

### Aplicación analítica

Estudio de recuperación del análisis de muestras de agua de río fortificadas.







## POTENCIAL DE LOS GELES CONSTITUIDOS POR LÍQUIDOS IÓNICOS Y NANOTUBOS DE CARBONO COMO NUEVOS MATERIALES SORBENTES

M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Válcárcel  
 Departamento de Química Analítica. Edificio Anexo C3. Campus de Rabanales – 14071 Córdoba. E-mail: qa1meobj@uco.es

### OBJETIVOS

Sintetizar y caracterizar geles de líquido iónico y nanotubos de carbono. Evaluar el potencial analítico de los geles como nuevos sorbentes en técnicas de extracción en fase sólida, para la preconcentración y elución de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), de muestras acuosas y gaseosas.



### Síntesis y caracterización de geles

**Síntesis y caracterización de geles**

Obtención mediante homogenización de 300  $\mu\text{L}$  LI / 15 mg MWNTs en un mortero de agate

Menor grado de agregación

MWNTs en metanol

MWNTs en LI

Ordenación preferencial de los MWNTs

Los MWNTs tienden a situarse de forma paralela

Bajo grado de agregación

Al someter el gel a radiación de ultrasonidos se produce la ruptura de la estructura, perdiéndose la entidad de gel. Los MWNTs tienden a agregarse.

Gel sometido a ultrasonidos

Gel íntegro

Gel sometido a radiación de ultrasonidos

Espectroscopia Raman

Espectros Raman característicos de los MWNTs sólidos, el LI puro y el gel (a tres concentraciones diferentes)

Drástica disminución de la intensidad de la banda del LI

Adsorbentes Conductores Elevada estabilidad térmica y mecánica

MWNTs sólido

LI (HMMI PF<sub>6</sub>)

Gel

No Gel

### Estudio de las propiedades sortivas del gel y desarrollo de una unidad de microextracción

**Estudio de las propiedades sortivas del gel y desarrollo de una unidad de microextracción**

Elevada capacidad de absorción, pero presenta una cinética lenta debido al bajo coeficiente de difusión del analito en el gel, posiblemente debido a la viscosidad del medio

Cinética de ad- y absorción del pino.

Presentan un mejor comportamiento mecánico por poseer una menor cantidad de C amorfo.

Comparación de los valores de intensidad de fluorescencia de cuatro disolventes puestos en contacto con líquido iónico puro o con el gel (LI-MWNT).

La presencia de los MWNTs en el gel disminuye la solubilidad del LI en el disolvente, permitiendo realizar medidas de fluorescencia sin interferencias debidas a la fluorescencia nativa del LI.

Sistema miniaturizado que permite tratar 1-10 mL de muestra en 15-60 min.

Resultados extrapolables a los otros 8 analitos estudiados.

Elución de pino de los geles. Cada una de las eluciones se obtuvo con 5 min de contacto del gel con el disolvente.

Efecto sinérgico del gel: Con sólo 15 mg de gel, que contienen mínimas cantidades de LI y MWNTs, se logra preconcentrar mayor cantidad de analito que mayores cantidades de LI y MWNTs por separado.

Efecto del nanotubo de carbono sobre la extracción de PAHs.

Analito

Gel

### Aplicación analítica

Las unidades de microextracción permiten preconcentrar analitos tanto de muestras acuosas como de muestras gaseosas mediante el análisis por espacio de cabeza.

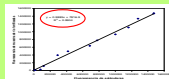
#### Acuosas

Estudio de recuperación del análisis de muestras de agua de río fortificadas.

Considerando:

- 1) La elevada capacidad de adsorción del gel
- 2) El bajo coste (0,25 euros/unidad)

\*\* Se propone su empleo para el desarrollo de muestreadores pasivos.



Recuperación


87 – 105 %

RSD 5,7%


Gaseosas

### CONCLUSIONES

- > Se ha obtenido un gel estable mediante la combinación de nanotubos de pared múltiple (MWNTs) y líquido iónico ([HMMI] PF<sub>6</sub>).
- > Se ha comprobado mediante microscopía de transmisión electrónica y espectroscopia Raman que los nanotubos de carbono dispersados en el líquido iónico se ordenan en una dirección predominante, debido a interacciones de las paredes laterales de los mismos.
- > Se ha demostrado la capacidad de los geles para la preconcentración de analitos orgánicos (PAHs) de muestras acuosas y gaseosas (espacio de cabeza).
- > Los analitos adsorbidos y absorbidos en el gel pueden ser desorbidos en un disolvente orgánico adecuado, y posteriormente determinados mediante detección fluorimétrica.



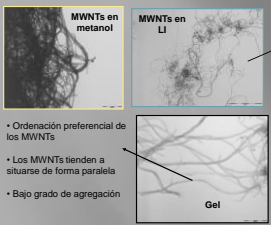
**CARBON NANOPARTICLES-IONIC LIQUID COMBINATION: ANALYTICAL APPLICATIONS**



Zaragoza (Spain) March 9-12, 2009

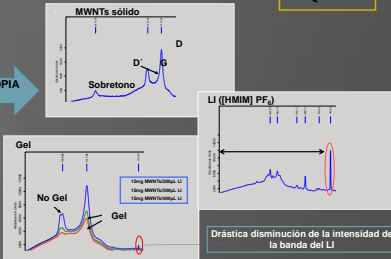
M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel  
Departamento de Química Analítica, Edificio Anexo C3.Campus de Rabanales – 14071 Córdoba. E-mail: qa1meobj@uco.es

**OBJETIVOS** Sintetizar y caracterizar geles de líquido iónico y nanotubos de carbono. Evaluar el potencial analítico de los geles como nuevos sorbentes en técnicas de extracción en fase sólida, para la preconcentración y elución de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), de muestras acuosas y gaseosas.



**Menor grado de agregación**

**ESPECTROSCOPIA RAMAN**

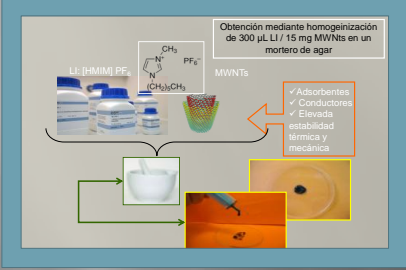


**DRÁSTICA DISMINUCIÓN DE LA INTENSIDAD DE LA BANDA DEL LI**

**Caracterización del Gel**

- Ordenación preferencial de los MWNTs
- Los MWNTs tienden a situarse de forma paralela
- Bajo grado de agregación

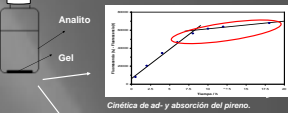
**SÍNTESIS DEL GEL**



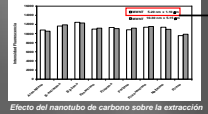
Obtención mediante homogenización de 300 µL LI / 15 mg MWNTs en un mortero de agar

- ✓ Adsorbentes
- ✓ Conductores
- ✓ Elevada estabilidad química y mecánica

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES SORTIVAS DEL GEL Y DESARROLLO DE UNA UNIDAD DE MICROEXTRACCIÓN**



Cinética de ad- y absorción del pireno.



Efecto del nanotubo de carbono sobre la extracción de PAHs.

Elevada capacidad de absorción, pero presenta una cinética lenta debido al bajo coeficiente de difusión del analito en el gel, posiblemente debido a la viscosidad del medio

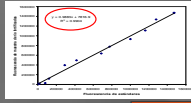
Presentan un mejor comportamiento mecánico por poseer una menor cantidad de C amorfo.

**APLICACIÓN ANALÍTICA**

Las unidades de microextracción permiten preconcentrar analitos tanto de muestras acuosas como de muestras gaseosas mediante el análisis por espacio de cabeza.

**Acuosas**

Estudio de recuperación del análisis de muestras de agua de río fortificadas.




Recuperación 87 – 105 %  
RSD 5.7%

**Gaseosas**

Considerando:

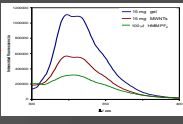
- 1) La elevada capacidad de ad/absorción del gel
- 2) El bajo coste (0,25 euros/unidad)

\*\* Se propone su empleo para el desarrollo de muestreadores pasivos.



**Resultados extrapolables a los otros 8 analitos estudiados.**

Elución de pireno de los geles. Cada una de las eluciones se obtuvo con 5 min de contacto del gel con el disolvente.



Efecto sinérgico del gel: Con sólo 15 mg de gel, que contienen mínimas cantidades de LI y MWNTs, se logra preconcentrar mayor cantidad de analito que mayores cantidades de LI y MWNTs por separado.

**CONCLUSIONES**

- Se ha obtenido un gel estable mediante la combinación de nanotubos de pared múltiple (MWCNTs) y líquido iónico (HMIM) PF6).
- Se ha comprobado mediante microscopía de transmisión electrónica y espectroscopía Raman que los nanotubos de carbono dispersados en el líquido iónico se ordenan en una dirección predominante, debido a interacciones de las paredes laterales de los mismos.
- Se ha demostrado la capacidad de los geles para la preconcentración de analitos orgánicos (PAHs) de muestras acuosas y gaseosas (espacio de cabeza).
- Los analitos adsorbidos y absorbidos en el gel pueden ser desorbidos en un disolvente orgánico adecuado, y posteriormente determinados mediante detección fluorimétrica.



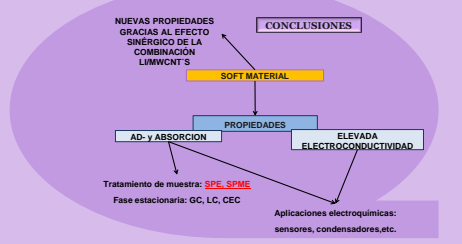
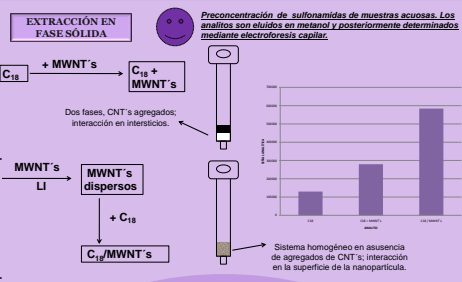
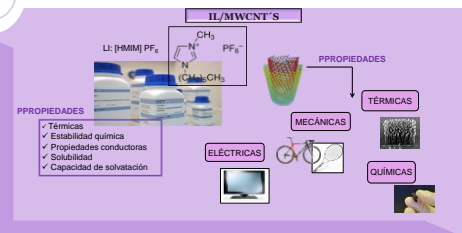
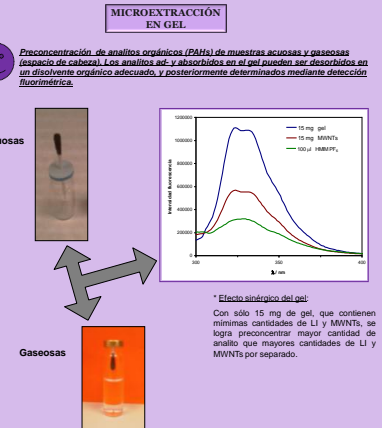
**POTENCIAL ANALÍTICO DE LA MEZCLA LI/CNT'S PARA EL PRETRATAMIENTO DE MUESTRAS ACUOSAS**



**María Dolores Polo Luque**  
Departamento de Química Analítica. Edificio Anexo C3. Campus de Rabanales – 14071 Córdoba.

doctorales 2009 andalucía

**OBJETIVO**  
Evaluar el potencial analítico de la combinación líquido iónico /nanotubos de carbono en técnicas de extracción en fase sólida y en gel para llevar a cabo el pretratamiento de muestras acuosas y gaseosas.





## Determinación de Sulfonamidas en Leche mediante el empleo combinado de Nanotubos de Carbono y C<sub>18</sub>

M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel

Departamento de Química Analítica. Edificio Anexo C3. Campus de Rabanales – 14071 Córdoba. E-mail: qa1meobj@uco.es



### Objetivo

Modificar el C<sub>18</sub> comercial mediante su combinación con nanotubos de carbono, para así obtener un sorbente híbrido con cierto carácter aromático y con mayor capacidad sorbitiva. Demostrar la aplicabilidad del mismo como sorbente en SPE para la determinación de 5 sulfonamidas en leche.

### Tratamiento de las muestras de leche



Análisis eluido mediante CE/MS

### Condiciones CE/MS

Buffer 50 mM acetato amónico a pH 8.5  
 Separación a 20 kV y 5 mbar  
 Temperatura capilar 20°C.  
 Inyección muestra a 50 mbar \* 10 s.  
 Una mezcla 50:50 v/v metanol-agua con 1.5% ácido fórmico a 0.2 µL\*min<sup>-1</sup> como líquido de relleno.  
 Las condiciones para ESI y MS: 75 V; presión nebulizador, 10 psi; N<sub>2</sub> a 7 L\*min<sup>-1</sup>; N<sub>2</sub> (drying gas) temperature, 175°C; capillary voltage 4 kV.



### Modificación C<sub>18</sub>

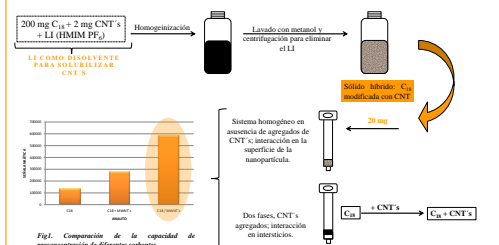
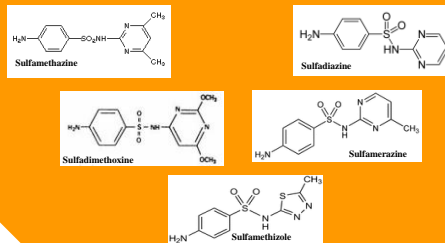


Fig.1. Comparación de la capacidad de preconcentración de diferentes sorbentes.

### Analitos estudiados



Sorbente	Analitos	Recuperación (%)
Strata con CNT	Sulfadiazine	81.3-97.6
	Sulfamerazine	89.7-110.1
	Sulfamethizole	84.5-97.9
	Sulfamethazine	87.9-101.3
	Sulfadimethoxine	87.9-96.4
C <sub>18</sub> con CNT	Sulfadiazine	92.7-98.9
	Sulfamerazine	99.3-105.5
	Sulfamethizole	94.9-104.8
	Sulfamethazine	98.9-104.7
	Sulfadimethoxine	98.8-104.7

Fig. 2. Valores de recuperación obtenidos del análisis de muestras fortificadas con 5, 10, 20 y 40 ppb. Comparación de la capacidad de preconcentración del nuevo sorbente (C<sub>18</sub> modificado con nanotubos de carbono) con Strata modificado mediante el mismo procedimiento.

Parámetros Analíticos	RSD método (%)	RSD muestras (%)	LOD (ppb)	LOQ (ppb)
Sulfadiazine	4,62	11,8	1,19	4,9
Sulfamerazine	5,03	15,4	1,11	3,7
Sulfamethizole	3,8	14,9	1,5	5
Sulfamethazine	4,6	17,3	0,6	2,1
Sulfadimethoxine	3,9	11,2	1,16	3,9

Fig. 2. Resumen de los parámetros analíticos más destacados del estudio.

### Conclusiones

- \* Se ha conseguido un nuevo sorbente híbrido a partir de la modificación de C<sub>18</sub> mediante su combinación con nanotubos de carbono.
- \* El nuevo sorbente puede ser empleado para la determinación de diferentes analitos en diferentes matrices.
- \* Se ha demostrado la aplicabilidad del mismo como sorbente en SPE para la determinación de 5 sulfonamidas en leche, sin que existan interferencias por la matriz de la muestra.
- \* Se ha comprobado que el nuevo sorbente presenta mejor capacidad sorbitiva que un sorbente conocido como la Strata.



## Determinación de Líquidos Iónicos Mediante Electroforesis Capilar

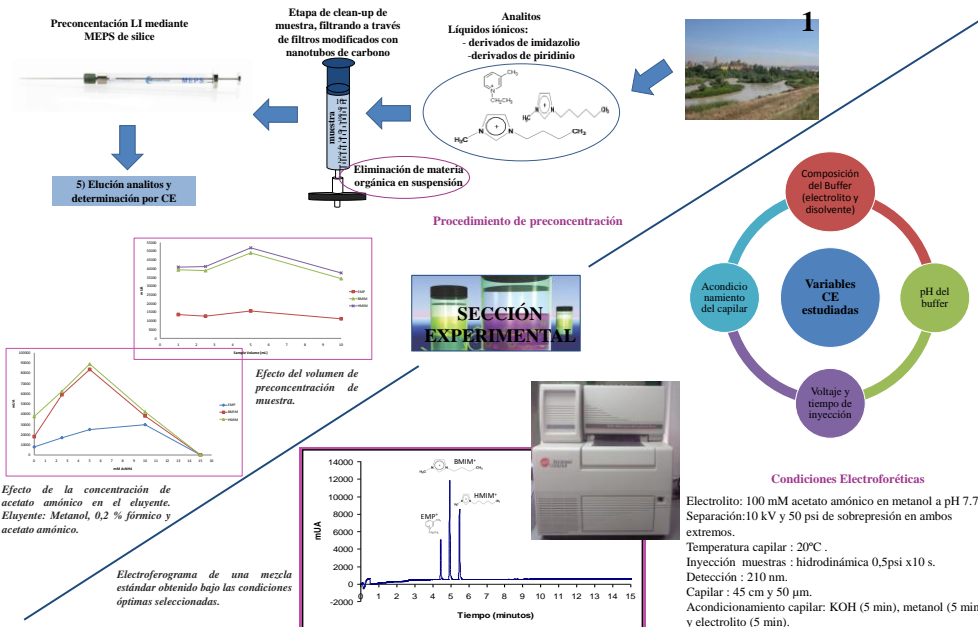


M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel

Departamento de Química Analítica. Edificio Anexo C3. Campus de Rabanales – 14071 Córdoba. E-mail: qa1meobj@uco.es



Desarrollar un sistema miniaturizado de preconcentración y un método electrofóretico adecuados para llevar a cabo la determinación de niveles traza de líquidos iónicos como agua de río.



### SECCIÓN EXPERIMENTAL

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Muestras	Análito	Concentración añadida (ppb)	Concentración encontrada (ppb)	Recuperación (%)	RSD muestras (%)
1	EMP <sup>+</sup>	40	35	88	5,3
2	BMIM <sup>+</sup>	54	42-48	85-88	7
3	BMIM <sup>+</sup>	320	305-310	95-97	4
4	HMIM <sup>+</sup>	320	300-304	94-95	4,5
5	EMP <sup>+</sup>	110	99-102	90-92	-
	BMIM <sup>+</sup>	350	330-340	94-97	-
	HMIM <sup>+</sup>	280	250-270	89-96	-

Estudio de recuperación y precisión del análisis de muestras.

Análito	Pendiente $\times 10^4$	$S_{y,x}$	$R^2$	LOQ (ppb)	RSD (%)
EMP <sup>+</sup>	385174 1887	571	0,9905	20	3,5
BMIM <sup>+</sup>	320514 1909	1727	0,986	30	2
HMIM <sup>+</sup>	353234 1128	828	0,997	25	3,8

Calibrado de los tres cationes estudiados.

Se ha desarrollado un sistema miniaturizado de preconcentración mediante la combinación de filtros modificados con nanotubos de carbono y MEPS de sílice.

Se ha optimizado un método electrofóretico para llevar a cabo la determinación de líquidos iónicos.

Se ha logrado determinar trazas de líquidos iónicos, derivados de imidazolio y piridinio, como nuevos contaminantes emergentes en muestras de agua de río.



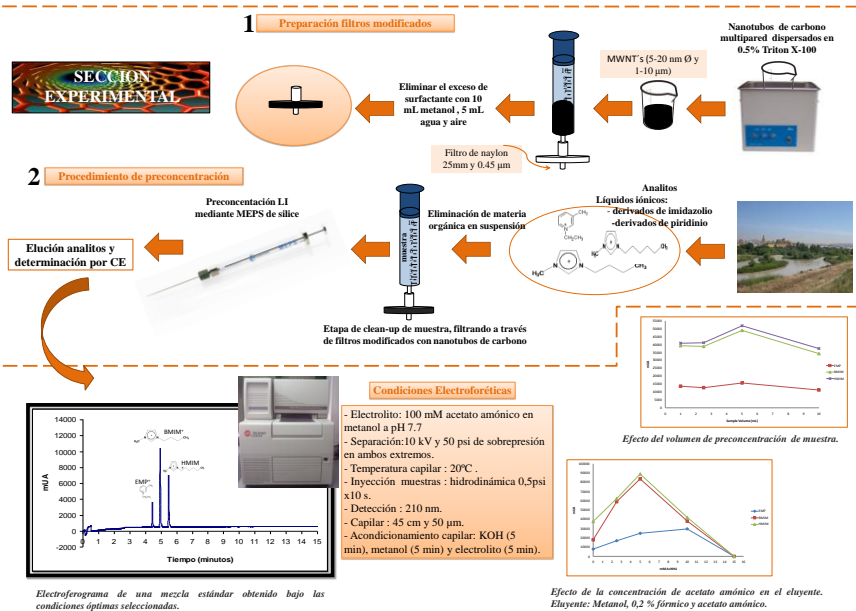
**Combinación de Filtros Modificados con Nanotubos de Carbono con Microextracción por MEPS para el Análisis de Niveles Trazas de Líquidos Iónicos en Muestras de Agua de Río**



M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel

Departamento de Química Analítica, Edificio Anexo C3, Campus de Rabanales – 14071 Córdoba, E-mail: qa1meobj@uco.es

Desarrollar un sistema miniaturizado de preconcentración y un método electroforético adecuados para llevar a cabo la determinación de niveles traza de líquidos iónicos en muestras medioambientales como agua de río.



Muestras	Analito	Concentración añadida (ppb)	Concentración encontrada (ppb)	Recuperación (%)	RSD muestras (%)
1	EMP*	40	35	88	5,3
2	BMM*	54	42-48	85-88	7
3	BMM*	320	305-310	95-97	4
4	HMM*	320	300-304	94-95	4,5
5	EMP*	110	99-102	90-92	-
	BMM*	350	330-340	94-97	-
	HMM*	280	250-270	89-96	-

Estudio de recuperación y precisión del análisis de muestras.

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Analito	Pendiente: E	S <sub>rel</sub>	LOD (ppb)	LOQ (ppb)	RSD (%)
EMP*	38517 ± 1887	571	6	20	5,5
BMM*	32051 ± 1909	1727	9	30	2
HMM*	35323 ± 1128	828	7,5	25	3,8

Características analíticas.

Se ha desarrollado un sistema miniaturizado de preconcentración mediante la combinación de filtros modificados con nanotubos de carbono y MEPS de sílice.

Se ha optimizado un método electroforético para llevar a cabo la determinación de líquidos iónicos.

Se ha logrado determinar trazas de líquidos iónicos, derivados de imidazolio y piridinio, como nuevos contaminantes emergentes en muestras de agua de río.



**RELACIÓN ENTRE PROPIEDADES QUÍMICAS, FÍSICAS Y ESPECTROS RAMAN DE NANOTUBOS DE CARBONO Y GELES FORMADOS DE LA COMBINACIÓN DE ÉSTOS CON LÍQUIDOS IÓNICOS**

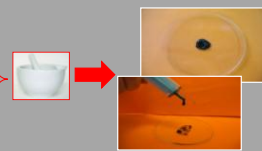
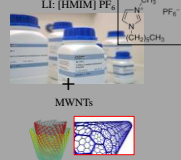
**NANO UCO**

M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel  
Departamento de Química Analítica, Edificio Anexo C3, Campus de Rabanales – 14071 Córdoba, E-mail: qa1meobj@uco.es

**OBJETIVO**

Sintetizar ocho geles diferentes mediante la combinación del líquido iónico HMIM PF<sub>6</sub> con siete tipos de nanotubos de carbono multi pared y uno de pared simple, y llevar a cabo un estudio comparativo de las propiedades fisicoquímicas y espectros Raman de los mismos.

**1) Obtención del gel mediante homogenización del LI con la cantidad adecuada de cada nanotubo en un mortero de agar**



	Diámetro (nm)	Longitud (µm)	Funcionalización	Proveedor
MWNT-1	5-20	1-10	-	Bayer
MWNT-2	10-170	2	-	Mer
MWNT-3	5-5	1-5	-	Nanocyl
MWNT-4	10-30	10-30	-	Cheap-Tubes
MWNT-5	10-30	10-30	-2,3-OH	Cheap-Tubes
MWNT-6	10-30	10-30	-4,4'-OH	Cheap-Tubes
MWNT-7	10-30	5-15 µm	-	SBP
SWNT	<2	5-15	-	SBP

Tabla 1. Principales características de cada tipo de nanotubo.

**2) Integración de los geles en un dispositivo miniaturizado y estudio de la estabilidad de los mismos en diferentes disolventes**

**Condiciones Electroforéticas**

Electrolito: 100 mM acetato amónico en metanol a pH 7.7  
Separación: 10 kV y 50 psi de sobrepresión en ambos extremos.  
Temperatura capilar: 20°C.  
Inyección muestra: hidrodinámica 0,5psi x15 s.  
Detección: 210 nm.  
Capilar: 45 cm y 50 µm.

	Metanol	Acetonitrilo	Acetato de Etilo	Hexano
Bayer	54 %	64 %	51 %	
MER	38 %	50 %	47 %	
Nanocyl	51 %	60 %	39 %	
Cheap-Tubes	49 %	66 %	30 %	
Cheap-Tubes-OH	56 %	62 %	46 %	
Cheap-Tubes-COOH	55 %	65 %	43 %	
NTP-Almacas	56 %	60 %	44 %	
NTP-SWNTs	57 %	59 %	46 %	

Tabla 2. Porcentajes de reducción de la cantidad de LI en diferentes solventes.

**3) Integración de los geles en un dispositivo miniaturizado y estudio de su capacidad de preconcentración de fluoranteno**

**Fluoranteno**



**Condiciones Fluorimétricas**

Los espectros de fluorescencia fueron medidos en un Espectrofluorímetro PTQuanaMasterTM. Los espectros de fluoranteno fueron registrados a  $\lambda_{exc} = 341 \text{ nm}$  and  $\lambda_{em} = 440 \text{ nm}$ .

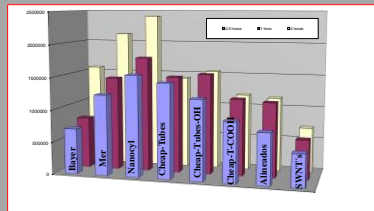
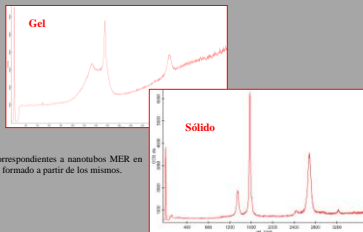


Figura 1. Valores de preconcentración de fluoranteno por cada uno de los geles, a 0,5, 1 y 4 horas.

**4) Estudio RAMAN**



Espectros Raman correspondientes a nanotubos MER en estado sólido y al gel formado a partir de los mismos.

Tipo de CNT	IDRG sólido	IDRG pasta
Bayer	1,09	1,12
MER	0,24	0,47
Nanocyl	1,38	1,40
Cheap-Tubes	0,07	0,01
Cheap-Tubes-OH	0,02	1,02
Cheap-Tubes-COOH	0,03	0,03
NTP-Almacas	0,0	0,04
NTP-SWNTs	0,5	0,40

Tabla 3. Cocientes altura pico de los espectros Raman de CNT's sólidos y sus correspondientes geles.


**CONCLUSIONES**

\* Se han sintetizado ocho geles diferentes a partir de 8 tipos de CNT's y un LI.

\*\* Se ha comprobado que el gel formado es estable en contacto con diferentes solventes.

\*\*\* Se ha demostrado la capacidad de los geles para llevar a cabo la preconcentración de fluoranteno.

\*\* Se ha establecido una relación entre las propiedades fisicoquímicas observadas en los geles y sus correspondientes espectros Raman.

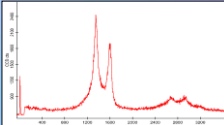


### EVALUACIÓN DE NUEVOS MATERIALES BLANDOS CON NANOTUBOS DE CARBONO ESPIRALES COMO NUEVOS SORBENTES PARA SPE

V Workshop NyNA 2011  
V. WORKSHOP NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA ANALÍTICAS

M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel  
Departamento de Química Analítica, Edificio Anexo C3, Campus de Rabanales – 14014 Córdoba. E-mail: qa1meohj@uco.es

#### CARACTERIZACIÓN NANOTUBOS DE CARBONO ESPIRALES



RAMAN

CCNT's

TEM

Figura 1: Espectro Raman característico de nanotubos de carbono espirales.

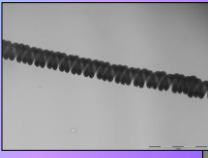


Figura 2: Imagen TEM de nanotubos de carbono espirales.

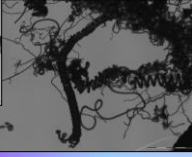


Figura 3: Imagen TEM de una mezcla de nanotubos de carbono lineales y nanotubos de carbono espirales.

#### FORMACIÓN DEL "SOFT MATERIAL"


LI: [HMIM] PF<sub>6</sub>

100 µL

CCNT's

17 mg

+



Estudio de la integridad del gel en diferentes solventes, con el fin de seleccionar el disolvente más adecuado para la elución de los analitos.

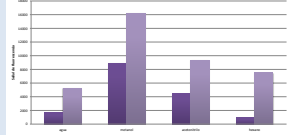


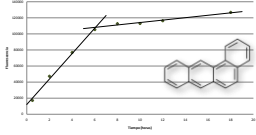
Figura 4: Fluorescencia nativa del líquido iónico en diferentes solventes, directamente y en un gel con nanotubos de carbono espirales.

#### OBJETIVO

Evaluar el potencial sorbente de un nuevo material obtenido a partir de la combinación de nanotubos de carbono espirales y líquido iónico, para la extracción de PAH's de muestras de agua.

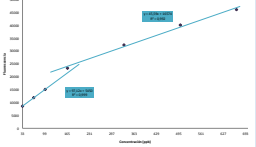
#### EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES SORPTIVAS DEL GEL

Evaluación del mecanismo de ad/ab-sorción del gel; para ello estudiamos la pre-concentración del Benzo (a) antraceno adiferentes tiempos.



\*\* Primer rango lineal: *Isocuantico*

\*\* Segundo rango lineal: *Microcambio*



V muestra: 4 mL

LOD: 2 ppb

RSD: 1.02 %

Figura 5: Isotermas obtenidas para la pre-concentración de Benzo (a) antraceno.

#### CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS

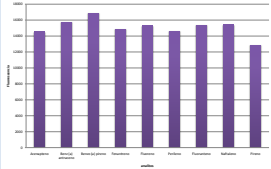


Figura 6: Pre-concentración de diferentes PAH's con el gel formado.

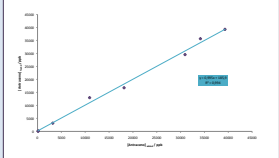
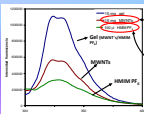


Figura 8: Estudio de recuperación en muestras de agua de río fortificadas. Representación de la concentración añadida frente a la concentración encontrada.

#### CONCLUSIONES

EFECTO SINÉRGICO



Gel  
100 µL [HMIM] PF<sub>6</sub>  
17 mg CCNT's

15 mg Gel +  
10 µL [HMIM] PF<sub>6</sub>

1.74 mg CCNT

La formación del gel conduce a un efecto sinérgico de las propiedades individuales de ambos materiales. En la gráfica se observa que la capacidad de pre-concentración del gel es mayor que la de ambos materiales por separado.





**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES QUÍMICAS, FÍSICAS Y ESPECTROS RAMAN DE NANOTUBOS DE CARBONO Y GELES FORMADOS DE LA COMBINACIÓN DE ÉSTOS CON LÍQUIDO IÓNICO**

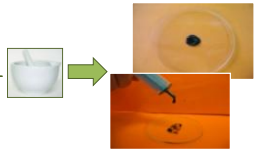
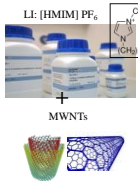
V Workshop NyNA 2011  
V WORKSHOP NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA ANALÍTICAS

M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel  
Departamento de Química Analítica. Edificio Anexo C3. Campus de Rabanales – 14014 Córdoba. E-mail: qa1meobj@uco.es



**OBJETIVO** Comparar y estudiar la formación de geles a partir de siete tipos diferentes de nanotubos de carbono multi pared y uno de pared simple y líquido iónico Hmim PF<sub>6</sub>. El estudio comprende la comparación de las propiedades fisicoquímicas y los espectros Raman.

**1) Formación del gel mediante homogenización del LI con la cantidad adecuada de cada nanotubo en un mortero de agar**



	Diameter (nm)	Length (µm)	Funcionalización
MWNT-1	5-20	1-10	-
MWNT-2	110-170	2	-
MWNT-3	8.5	1.5	-
MWNT-4	10-30	10-30	-
MWNT-5	10-30	10-30	2.5 MWNT OH
MWNT-6	10-30	10-30	1.6 MWNT COOH
MWNT-7	10-20	5-15 nm	-
SWNT	<2	0-15	-

Tabla 1. Principales características de cada tipo de nanotubo.

**2) Estudio de la estabilidad de los geles en diferentes disolventes. Solubilidad del LI.**

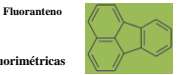
**Condiciones electroforéticas utilizadas para medir el LI solubilizado**  
Electrolito: 100 mM acetato amónico en metanol a pH 7.7  
Separación: 10 kV y 50 psi de sobrepresión en ambos extremos.  
Temperatura capilar: 20°C.  
Inyección muestras: hidrodinámica 0,5psi x 15 s.  
Detección: 210 nm.  
Capilar: 45 cm y 50 µm.

La presencia de los nanotubos de carbono en el gel reduce de un 50 a 60% la cantidad de LI que se solubiliza.

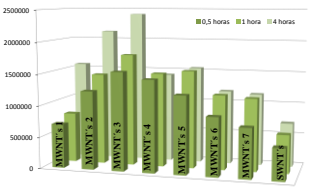
	Metanol	Acetonitrilo	Acetato de etilo
Bayer	54%	64%	51%
MER	38%	50%	41%
Nanocyl	51%	60%	39%
Cheap-Tubes	49%	66%	30%
Cheap-Tubes OH	56%	61%	40%
Cheap-Tubes COOH	55%	65%	43%
NTP-Alivados	56%	69%	48%
NTP-SWNTs	57%	58%	46%

Tabla 2. Porcentajes de reducción de la cantidad de LI solubilizado en diferentes solventes.

**3) Integración de los geles en un dispositivo miniaturizado y estudio de su capacidad de preconcentración de fluoranteno**



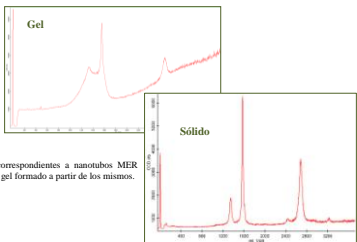
Los espectros de fluorescencia fueron medidos en un Espectrofluorímetro FTQuntaMasterTM. Los espectros de fluoranteno fueron registrados a  $\lambda_{exc} = 341 \text{ nm}$  and  $\lambda_{em} = 440 \text{ nm}$ .



Los geles formados con nanotubos de carbono multipared poseen mayor capacidad de preconcentración.

Figura 1. Valores de preconcentración de fluoranteno por cada uno de los geles, a 0,5, 1 y 4 horas.

**4) Estudio RAMAN**



Espectros Raman correspondientes a nanotubos MER en estado sólido y al gel formado a partir de los mismos.

Tipo de CNT	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> sólido	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> pasta
Bayer	1.39	1.13
MER	0.24	0.47
Nanocyl	1.38	1.05
Cheap-Tubes	0.65	0.83
Cheap-Tubes OH	0.82	1.02
Cheap-Tubes COOH	0.55	0.85
NTP-Alivados	0.9	0.94
NTP-SWNTs	0.5	0.60

Tabla 3. Cocientes altura pico de los espectros Raman de CNT's sólidos y sus correspondientes geles.


**CONCLUSIONES**

\* Se han sintetizado ocho geles diferentes a partir de 8 tipos de CNT's y un LI.


\*\* Se ha comprobado que el gel formado es estable en contacto con diferentes solventes. Posibilita la elución de los analitos preconcentrados.

\*\*\* Se ha demostrado la capacidad de los geles para llevar a cabo la preconcentración de fluoranteno.

\*\* Se ha establecido una relación entre las propiedades fisicoquímicas observadas en los geles y sus correspondientes espectros Raman.




## DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN CRÍTICA DE GELIFICACIÓN



**M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel**  
 Departamento de Química Analítica. Edificio Anexo C3.Campus de Rabanales – 14014 Córdoba. E-mail: qa1meobj@uco.es

La mezcla de nanotubos de carbono (CNTs) con líquidos iónicos (LIs), en proporciones adecuadas, conduce a la formación de gels físicos con propiedades y características de gran interés para el desarrollo de herramientas analíticas.

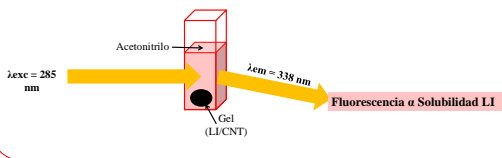


**Concentración Crítica de Gelificación (C.C.G)**

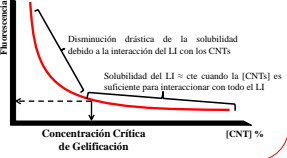
DOS FASES: Combinación de propiedades  
 NUEVO MATERIAL – 1 FASE: PROPIEDADES: Estable frente a centrifugación, capacidad de ad- y absorción, estabilidad en disolventes, etc.

**OBJETIVO:** Establecer un procedimiento rápido y simple para identificar la formación del gel.

**PROCEDIMIENTO:** El procedimiento propuesto se basa en los cambios de solubilidad del líquido iónico en disolvente orgánico. Al interactuar el líquido iónico con los nanotubos de carbono, éste se estabiliza disminuyendo drásticamente su solubilidad. Como medida de la solubilidad del líquido iónico en el disolvente orgánico se ha establecido la medida de su fluorescencia.



$\lambda_{exc} = 285 \text{ nm}$        $\lambda_{em} = 338 \text{ nm}$       **Fluorescencia a Solubilidad LI**



Disminución drástica de la solubilidad debido a la interacción del LI con los CNTs

Solubilidad del LI  $\approx$  cie cuando la [CNTs] es suficiente para interactuar con todo el LI

Concentración Crítica de Gelificación      [CNT] %

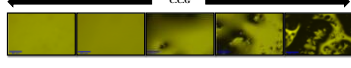
### RESULTADOS

	Diámetro (nm)	Longitud ( $\mu\text{m}$ )	Concentración crítica de gelificación (%CNT)
MWNTs-1	5-20	1-10	3,7
MWNTs-2	10-30	10-30	3,0
MWNTs-3	110-170	2	4,4
SWNTs	<2	5-15	7,5

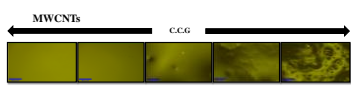
Tabla 1. Características y concentración crítica de cada nanotubo

**Imágenes de microscopía óptica del proceso de gelificación**

SWCNTs      C.C.G



MWCNTs      C.C.G



➔ MWNTs y SWCNTs presentan el mismo comportamiento

➔ El % CNTs debe ser mayor en los SWCNTs

➔ Diferentes MWNTs presentan una C.C.G similar

**Ejemplo**

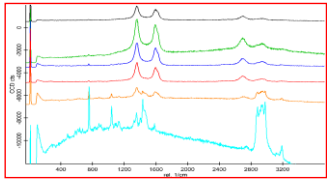


Figura 2. Espectros Raman de MWNTs-1 a) 5, 10, 15, 20 y 30 mg en LI.

Figura 1. Fluorescencia del LI en función de la cantidad de nanotubos. LI= 200  $\mu\text{L}$ .

-La interacción entre el LI y los CNTs disminuye la fluorescencia nativa del LI.

- En el intervalo de concentración estudiado no se observa la formación de nuevos componentes. Los espectros obtenidos pueden explicarse mediante combinación lineal de los espectros puros del LI y lo CNTs.



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES QUÍMICAS, FÍSICAS Y ESPECTROS RAMAN DE NANOTUBOS DE CARBONO Y GELES FORMADOS DE LA COMBINACIÓN DE ÉSTOS CON LÍQUIDO IÓNICO



M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel  
 Departamento de Química Analítica. Edificio Anexo C3. Campus de Rabanales – 14014 Córdoba. E-mail: qa1meobj@uco.es

OBJETIVO

Estudiar el efecto de los nanotubos de carbono en las propiedades físico-químicas de geles formados a partir de la combinación CNTs/LI. Para ello se comparan geles obtenidos a partir de siete tipos diferentes de nanotubos de carbono multi pared y uno de pared simple y el líquido iónico Hmim PF<sub>6</sub> (1-Hexil 3-Metilimidazolio Hexafluorofosfato).

	Diametro (nm)	Longitud (µm)	Funcionización	Pureza	Gal CNT % (W/W)	Proveedor
MWNT-1	5-20	1-10	-	>95 %	3,7	Bayer (Germany)
MWNT-2	110-170	2	-	>90 %	4,4	Mer (Atlanta, USA)
MWNT-3	9.5	1.5	-	90 %	1,9	Nanacyl (Belgium)
MWNT-4	10-30	10-30	-	>90 wt %	3	Chemp-Tubes (USA)
MWNT-5	10-30	10-30	-OH	>90 wt %	2,6	Chemp-Tubes (Vermont, USA)
MWNT-6	10-30	10-30	-COOH	>90 wt %	3,7	Chemp-Tubes (Vermont, USA)
MWNT-7	10-20	5-15 nm	-	>95%	2,6	NTP L td. (China)
SWNT	<2	5-15	-	SW: 50% CNT >99%	7,5	NTP L td. (China)

Tabla 1. Características de los CNTs empleados. Proporción de nanotubos de carbono recomendada para preparar los geles.

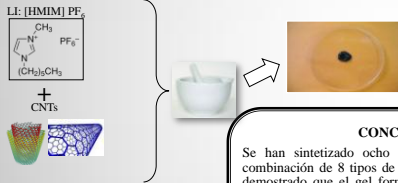
2) Estudio de la estabilidad de los geles en diferentes disolventes. Solubilidad del LI

Electrolito: 100 mM acetato amónico en metanol a pH 7.7  
 Separación: 10 kV y 50 psi de sobrepresión en ambos extremos.  
 Temperatura capilar: 20°C.  
 Inyección: muestras : hidrodinámica 0.5psi x15 s.  
 Detección : 210 nm.  
 Capilar : 45 cm y 50 µm.

	Metanol	Acetonitrilo	Acetato de Etilo	Hexano
MWNT-1	54 %	64 %	51 %	
MWNT-2	38 %	50 %	41 %	
MWNT-3	51 %	60 %	39 %	
MWNT-4	49 %	66 %	30 %	
MWNT-5	56 %	61 %	46 %	
MWNT-6	55 %	65 %	43 %	
MWNT-7	56 %	60 %	44 %	
SWNTs	57 %	59 %	46 %	

Tabla 2. Proporción de reducción de la cantidad de LI solubilizado en diferentes solventes.

1) Formación del gel mediante homogenización del LI con la cantidad adecuada de cada nanotubo en un mortero de agar



**CONCLUSIONES**  
 Se han sintetizado ocho geles diferentes a partir de la combinación de 8 tipos de CNTs y el LI Hmim PF<sub>6</sub>. Se ha demostrado que el gel formado es estable en contacto con diferentes solventes, lo cual hace posible preconcentrar y eluir analitos. Dichos geles son útiles para llevar a cabo la preconcentración de fluoranteno, principalmente aquellos formados a partir de nanotubos de carbono multipared. Se ha establecido una relación entre las propiedades físico-químicas observadas en los geles y sus correspondientes espectros Raman.

La presencia de los nanotubos de carbono en el gel estabiliza el LI reduciendo de un 50 a un 60% la cantidad de LI solubilizado

3) Integración de los geles en un dispositivo miniaturizado y estudio de su capacidad para preconcentrar fluoranteno



Los espectros de fluoranteno se registraron a  $\lambda_{exc} = 341 \text{ nm}$  and  $\lambda_{em} = 440 \text{ nm}$ .

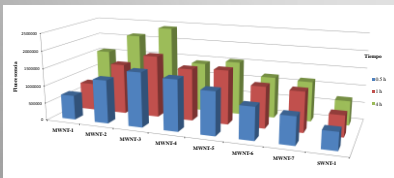


Figura 1. Preconcentración de fluoranteno de cada gel medida a tres tiempos de extracción: 0,5, 1 y 4 horas.

Los geles formados con nanotubos de carbono multipared poseen mayor capacidad de preconcentración

4) Estudios Rama

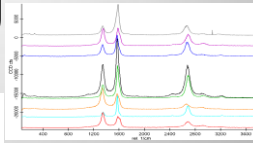


Figura 2. Espectros Raman de CNTs. de abajo a arriba son: MWNTs-1, MWNTs-2, MWNTs-3, MWNTs-4, MWNTs-5, MWNTs-6, MWNTs-7 and SWNTs.

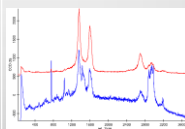


Figura 3. Espectro Raman de LI-CNTs (línea azul) y espectro Raman del gel obtenido con MWNT-1 (línea roja).

	Intensidad banda-D	Ancho banda-D (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad relación G-D	Relación ancho banda G-D
MWNTs-1	3077	55	0.70	1.30
MWNTs-2	1094	43	5.00	0.51
MWNTs-3	5048	55	0.69	1.20
MWNTs-4	3215	51	2.60	0.80
MWNTs-5	7656	52	1.88	0.90
MWNTs-6	2826	49	1.90	0.94
MWNTs-7	4241	52	1.03	1.20
SWNT	2053	52	3.80	0.96

Tabla 3. Análisis Raman de los nanotubos de carbono empleados.



## EMPLEO DE UN GEL DE NANOTUBOS DE CARBONO Y LÍQUIDO IÓNICO PARA LA EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA DE NITROFENOLES EN AGUA ACOPLADA EN LÍNEA A UN EQUIPO DE ELECTROFORESIS CAPILAR



M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcárcel

Departamento de Química Analítica. Edificio Anexo C3. Campus de Rabanales – 14014 Córdoba. E-mail: qa1meobj@uco.es

### OBJETIVO

Demostrar la utilidad de un gel de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) y líquido iónico (HMIM PF<sub>6</sub>) para llevar a cabo la extracción en fase sólida de 3 nitrofenoles en agua, mediante el diseño de un dispositivo que permita el acoplamiento en línea del gel a un equipo de electroforesis capilar comercial.

### PROBLEMA ANALÍTICO

El 2-nitrofenol y sus isómeros (NPs) han sido ampliamente utilizados en la producción de plaguicidas, insecticidas y herbicidas, por lo que es muy común su presencia en el medio ambiente. Estos compuestos plantean graves riesgos para la salud humana debido a su alta toxicidad y baja degradabilidad en el medio, por lo que son considerados como contaminantes prioritarios. Así, es importante su separación y determinación en matrices ambientales; sin embargo, los NPs en agua se encuentran en concentraciones extremadamente bajas, lo que hace necesaria una etapa de preconcentración de la muestra.

La electroforesis capilar (EC) es una de las técnicas de separación más ampliamente utilizadas en la actualidad, sin embargo, el inconveniente de la misma es su baja sensibilidad. Para solventar este hecho, la extracción y microextracción en fase sólida son opciones eficaces para mejorar los límites de detección (LOD) de la técnica.

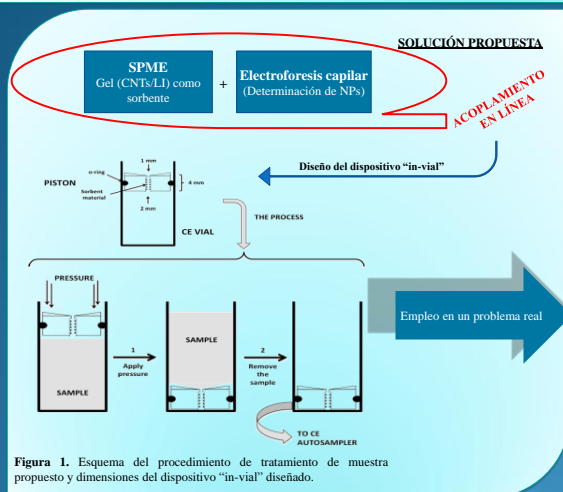


Figura 1. Esquema del procedimiento de tratamiento de muestra propuesto y dimensiones del dispositivo "in-vial" diseñado.

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### Síntesis del Sorbente (gel)



Modificación del vial de muestra comercial para llevar a cabo el acoplamiento en-línea de la etapa de tratamiento de muestra y la separación de los NPs.

#### Condiciones Electroforéticas

Electrolito: 25 mM Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> en 90%–10% agua–metanol a pH = 9.  
 Separación: 30 kV y 50 psi de sobrepresión en ambos extremos.  
 Temperatura capilar: 25°C.  
 Inyección muestra hidrodinámica: 0,5psi x5s.  
 Detección: 200 nm.  
 Capilar: 50 µm.  
 Acondicionamiento capilar: NaOH (3 min), agua (3 min) y electrolito (3 min).

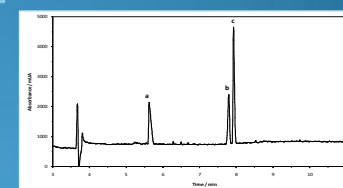


Figura 2. Electroferograma de una muestra de agua fortificada con 10 µg/L de cada analito. Picos: (a) 3-nitrofenol, (b) 2,4-dinitrofenol y (c) 2-nitrofenol.

Analito	$y = a+bx^n$	Sy/x	R <sup>2</sup>	RSD <sup>a)</sup> (área)	RSD <sup>b)</sup> (tiempo)	LOD (µg/L)	LOD (µg/L)
3-NP	1009.4 x – 170.7	84.1	0.998	5.8	4.5	0.25	0.75
2-NP	1662.2 x + 128.9	155.1	0.998	6.3	5.2	0.28	0.83
2,4-diNP	841.9 x – 98.6	61.7	0.997	6.7	4.9	0.22	0.65

a) La ecuación de la recta se calculó para ocho niveles de concentración.  
 b) n=3.

Tabla 1. Características analíticas de la determinación de nitrofenoles en muestras de agua.

### CONCLUSIONES

Se ha diseñado un dispositivo miniaturizado dentro de un vial de muestra comercial de electroforesis capilar.

Se ha empleado el nuevo sistema para llevar a cabo la microextracción en fase sólida (de 3 nitrofenoles en agua) acoplada en-línea a EC. Además, el empleo del gel (líquido iónico/ nanotubos de carbono) proporcionó un buen rendimiento analítico.

El sistema propuesto tiene tres características principales: (1) se puede usar directamente acoplado a un equipo comercial de EC, lo que disminuye el grado de manipulación de la muestra, (2) exhibe buen rendimiento analítico, y (3) es bastante económico.

