

ÍNDICE

EDITORIAL

XVIII REUNIÓN DE LA SEQA: RESUMEN

- Premio SEQA 2013 para Jóvenes Investigadores en Química Analítica: Bienvenida Gilbert

- Premio SEQA 2013 a la mejor Tesis Doctoral en Química Analítica: Julia Kuligowski

- Premios SEQA a las mejores comunicaciones presentadas en forma de poster:

ALI-08: R. Romero-González et al.

QAV-7: M. Serrano et al.

ESP-12: O. Galilea et al.

ESP-19: Sonia Zarco-Fernández et al.

ASAMBLEA SEQA



Sociedad Española de Química Analítica (SEQA)

PRESIDENTA

Elena Domínguez Cañas
(Universidad de Alcalá de Henares)

VICEPRESIDENTA

Soledad Muniategui Lorenzo
(Universidad de La Coruña)

SECRETARIA

Mercedes Torre Roldán
(Universidad de Alcalá de Henares)

TESORERO

José Luis Pérez Pavón
(Universidad de Salamanca)

VOCALES

Enrique Barrado Esteban
(Universidad de Valladolid)

Luis F. Capitán Vallvey
(Universidad de Granada)

Víctor Cerdá Martín
(Universidad de las Islas Baleares)

Arántzazu Narváez García
(Universidad de Alcalá de Henares)

José Luis Luque García
(Universidad Complutense)

M. Soledad Rubio Bravo
(Universidad de Córdoba)

Comité editorial de ACTUALIDAD ANALÍTICA (provisional)

Enrique Barrado Esteban
(Universidad de Valladolid)

Elena Domínguez Cañas
(Universidad de Alcalá de Henares)

José Miguel Vadillo Pérez
(Universidad de Málaga)

Maquetación

José Miguel Vadillo Pérez
(Universidad de Málaga)

D.L.: MA-1883-2007

La SEQA no asume responsabilidad sobre las ideas u opiniones de las colaboraciones reflejadas en sus páginas.

ACTUALIDAD ANALÍTICA

EDITORIAL

Este número de Actualidad Analítica tiene vocación de principio, pues iniciamos algunos cambios y con ellos quizás concluyamos una etapa de este Boletín. La actual Junta Directiva SEQA, recién constituida formalmente el pasado 9 de julio, ha valorado la posibilidad de que este medio de comunicación pase a un formato digital. Tratando de satisfacer todas las voluntades de la comunidad societaria SEQA, la propuesta que lanzamos en este número consiste en imprimir y enviar la revista en formato papel exclusivamente a los socios que así lo deseen y nos lo comuniquen. Para ello habilitaremos, a partir del 22 de julio y hasta el 21 de septiembre, un documento en la web en el que podéis incluir vuestro nombre para seguir recibiendo la revista en papel. Alternativamente, podéis enviar un mensaje electrónico a la dirección secretariado@seqa.es y con asunto "revista papel". El próximo número de septiembre se imprimirá para todos los socios siendo nuestro deseo aminorar el coste de edición de la revista a partir del número de diciembre. Con esta medida esperamos hacer un uso más eficiente de los recursos económicos de la Sociedad.

Este número es el segundo de un total de tres centrados en la XVIII Reunión SEQA celebrada en Úbeda del 16 al 18 de junio. En el anterior detallábamos el programa científico y presentábamos las conferencias plenarias. En este número y en el siguiente presentamos los premios SEQA a la mejor Tesis Doctoral y a jóvenes investigadores y recogemos también los resúmenes de los carteles que merecieron los 10 premios convocados. Dos de ellos bajo el patrocinio de Springer y la revista Analytical and Bioanalytical Chemistry (ABC), otros dos financiados por Gomensoro SL y los seis restantes patrocinados por la propia sociedad. A todos los premiados nuestra enhorabuena. Aprovechamos esta editorial para agradecer la numerosa participación en esta reunión que valoramos de éxito merced a vuestra asistencia y a la calidad de todas vuestras contribuciones científicas.

La revista ABC ya no edita números especiales dedicados a congresos. No obstante, la SEQA quiere hacer un llamamiento muy especial a todos los participantes en la XVIII Reunión para que los trabajos allí presentados se envíen a publicación a dicha revista. Los manuscritos seguirán el circuito habitual de envío y revisión pero una nota a pie de página indicando que este trabajo fue presentado en la XVIII Reunión SEQA permitirá a Springer hacer un vínculo a todos los trabajos resultantes de dicho congreso. Esperamos que esta iniciativa incentive vuestras contribuciones en el ABC que no olvidemos es la revista científica de la SEQA.

Este número lo ha preparado Enrique Barrado a quien damos la bienvenida en su nueva tarea de dirigir el comité editorial de Actualidad Analítica. En el próximo número se presentará el comité editorial al completo que está ahora mismo en fase de constitución.

Con nuestros mejores deseos para el próximo periodo estival.

Elena Domínguez

XVIII REUNION DE LA SEQA E. Barrado (UVA)

Habrà tiempo (posiblemente en el próximo número) de hacer un balance más pormenorizado de la XVIII Reunión de la SEQA celebrada en Úbeda entre los días 16 a 18 de Junio, solapando el 18 (y continuando el 19) con la VI Reunión de la SEEM. En todo caso, lo primero que debemos hacer es felicitar al Comité Organizador que ha hecho un trabajo espléndido y al Comité Científico por su acierto indudable.

Considerando la situación social en que vivimos, conseguir cerca de 300 comunicaciones y más de 250 congresistas, puede considerarse un éxito rotundo. En Úbeda se ha conseguido reunir una vez más una representación "significativa" de la Química Analítica española.

El programa se ha desarrollado de acuerdo con lo previsto y en general respetando los tiempos estipulados. El nivel de las conferencias plenarias ha sido realmente extraordinario. Los minisimposios sobre el aceite de oliva y arqueometría no han defraudado las expectativas. Las comunicaciones orales han demostrado, en general, el buen hacer del Comité Científico. Las sesiones de "flash communications" han permitido una buena participación de los jóvenes, que pensamos han estado en el centro de las preocupaciones de los Comités y de la SEQA, que ha hecho un esfuerzo mayúsculo con 90 Becas para asegurar una asistencia importante de aquellos que deben ser el futuro de la sociedad. Especialmente para ellos estuvieron pensados el workshop "SURVIVAL SKILLS FOR



YOUNG INVESTIGATORS" que impartió el Prof. Tung-Tien Sun, así como la sesión "LAS PERSPECTIVAS DE LAS EMPRESAS DE SELECCIÓN Y LOS "HEAD HUNTER", con la presencia de Javier Guajardo-Fajardo Ibarra, consultor en Page Group, que es líder mundial del asesoramiento en selección especializada de mandos intermedios y ejecutivos.

Además, y como no podía ser de otro modo, se ha prestado atención a la docencia de la Química Analítica, con la sesión "VERIFICACIÓN Y ACREDITACIÓN DE TÍTULOS EN ESPAÑA", para la que se contó con la presencia del Prof. Miguel Ángel Galindo, Coordinador de Enseñanzas e Instituciones de la ANECA.

En este caso, además podemos utilizar el tópico de que se han celebrado en un "marco incomparable", porque es difícil encontrar términos más adecuados para describir el Palacio de Congresos Hospital de Santiago de Úbeda y la propia ciudad. La colección de fotos, accesible en la web de la SEQA lo refleja perfectamente. En general podemos decir que ha acompañado hasta la meteorología, aunque el calor que esperábamos pasar nos indujese a llevar prendas de verano y en algún momento hemos tenido el peligro de pasar algo de frío.

Terminaremos esta primera entrada dando las gracias a las casas comerciales que expusieron sus stands durante el congreso, a todos los conferenciantes y ponentes por mantener la excelencia del nivel científico, a todos los inscritos, pues sin ellos no se hubiese alcanzado este éxito y la enhorabuena a todos los premiados.

En este número aparecen algunos de los resúmenes de las comunicaciones premiadas y el resto se completará en el próximo número.





Bienvenida Gilbert López se doctoró por la Universidad de Jaén en diciembre de 2010 (doctorado con mención europea), obteniendo la calificación de sobresaliente “cum laude”. Su tesis estuvo dedicada al desarrollo de “Nuevas metodologías analíticas basadas en espectrometría de masas para la determinación multi-residuo de plaguicidas y otros contaminantes en vegetales con alto contenido graso y en productos alimenticios de origen vegetal” y fue dirigida por los doctores Antonio Molina Díaz y Juan Francisco García Reyes. Dos de los artículos que componían dicha Tesis doctoral fueron destacados como artículos altamente descargados de sus respectivas revistas (Anal. Chem. 2008, 80, 8966-8974 y Talanta 2009, 79, 109-128).

Su trabajo postdoctoral está centrado principalmente en el uso de nuevas fuentes de ionización a presión atmosférica para aplicaciones analíticas. En concreto, durante su estancia postdoctoral en el Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften -ISAS- e.V. con sede en Dortmund (Alemania), empleó la fuente de ionización DBDI desarrollada en dicho centro tanto

para el análisis directo de compuestos orgánicos mediante espectrometría de masas (Ambient Mass Spectrometry), como para el desarrollo de métodos multiresiduo mediante HPLC-MS. La fuente DBDI (Dielectric Barrier Discharge Ionization) desarrollada por el grupo de investigación del Dr. Joachim Franzke (Anal. Chem. 2009, 81, 10239–10245) consiste en un dispositivo miniaturizado basado en el principio de descarga de barrera dieléctrica, que permite la generación de un plasma (plasmajet) a presión atmosférica en un capilar de vidrio rodeado por dos electrodos. El plasma sale del capilar y su longitud depende del flujo del gas de descarga usado, que generalmente suele ser helio (ver Figura 1).

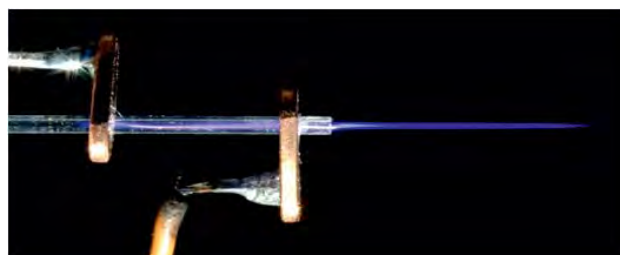


Figura 1. Vista del interior del Plasmajet.

Estudio de la fuente DBDI para análisis directo de compuestos orgánicos mediante espectrometría de masas. Se estudiaron los parámetros y variables que afectan a los procesos de desorción e ionización a través de una batería de 12 compuestos de diversa naturaleza: plaguicidas, fármacos y explosivos.

- Por un lado, se estudiaron diferentes gases de descarga: helio, argón y argón dopado con 400 ppm de amoníaco. Como resultado, se observó que la descarga en forma de filamentos del Ar ofrece una baja eficiencia en la ionización y produce mayor fragmentación de los analitos, mientras que las descargas homogéneas de helio y Ar/NH₃ provocaban la aparición del ion cuasimolecular [M+H]⁺ como ion principal del analito bajo estudio. Este trabajo ha sido recientemente publicado (Anal. Bioanal. Chem. 2013, 405, 4729-4735).

- Y por otro lado se realizó un estudio comparativo entre el uso de un láser de diodo o de un horno eléctrico bajo la superficie para la desorción de los analitos en forma neutra (ver Figura 2). Los resultados de este trabajo han sido publicados recientemente (Anal. Chem. 2013, 85, 3174-3182).

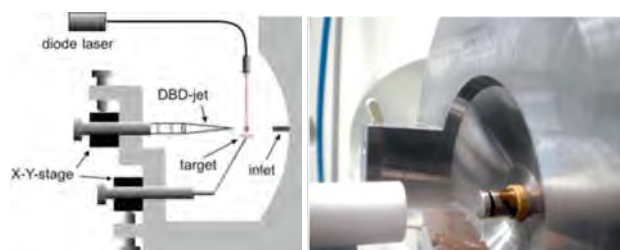


Figura 2. (Izquierda) Esquema del montaje experimental usando un láser de diodo para la desorción de los analitos. (Derecha) Fotografía del montaje experimental usando un horno eléctrico bajo la superficie donde está depositado el analito.

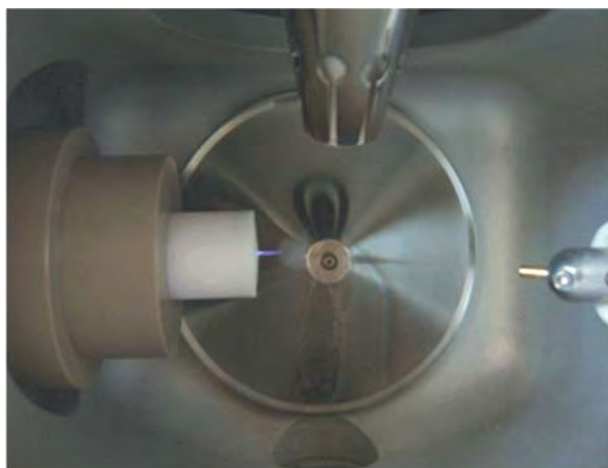


Figura 3. Uso de DBDI (a la izquierda en la figura) como fuente de ionización para HPLC-MS. Configuración radial con respecto a la entrada del espectrómetro de masas.

Desarrollo de aplicaciones analíticas para compuestos orgánicos de baja masa molecular empleando LC-DBDI-MS (ver Figura 3). El objeto es extender el rango de aplicación de la técnica HPLC-MS a compuestos más apolares, que no se ionizan bien mediante electrospray (ESI). Se han realizado tres trabajos hasta la fecha:

- Se ha evaluado la capacidad de la fuente DBDI para producir iones positivos y negativos simultáneamente mediante un espectrómetro de masas (tipo Orbitrap) operando en modo "fast polarity switching". Se probaron una serie de compuestos con diferentes características fisicoquímicas en matrices complejas: plaguicidas, PAHs y otros contaminantes en extracto de aceite de oliva, plaguicidas en extracto de naranja, y un grupo de 72 compuestos -que incluía plaguicidas, fármacos y drogas de abuso- en extracto de agua residual. Los resultados de este trabajo han sido publicados (*The Analyst* 2012, 137, 5403-5410).

- Evaluación de DBDI como fuente de ionización para el análisis cuantitativo de residuos de plaguicidas en frutas y verduras, en comparación con APCI y ESI. Un total de 40 plaguicidas polares fueron estudiados en extractos de naranja, manzana y tomate. Los resultados han sido publicados recientemente (*Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2013, 27, 419-429).

- Evaluación de la fuente DBDI para la determinación cuantitativa de contaminantes orgánicos emergentes (fármacos, drogas de abuso) en extractos de agua residual y orina. Se ha desarrollado un método MRM cuyos resultados están siendo procesados actualmente.

Actualmente trabaja en el grupo de investigación Química Analítica de la Universidad de Jaén (FQM-323) en el desarrollo de métodos analíticos para el control "in situ" de parámetros de calidad del aceite de oliva (acidez, oxidación,...) durante el proceso de producción. El análisis por inyección en flujo (FIA) combinado con multiconmutación es la base de sistemas automatizados y miniaturizados para la realización de medidas espectrofotométricas y luminiscentes que serán complementadas mediante el empleo de métodos de análisis directo (Ambient Mass Spectrometry (DBDI-MS, LTP-MS, DESI-MS, paper spray,...)).

En resumen, el bagaje investigador de Bienvenida Gilbert se compone de 25 artículos publicados en revistas indexadas en el Journal Citation Report (JCR), 3 capítulos de libro de ámbito internacional y 1 capítulo de libro de ámbito nacional. Estas contribuciones tienen un índice H de 10 (276 citas en total). Además, ha participado en 11 proyectos de investigación y ha realizado dos estancias de investigación en Alemania. Tiene un total de 46 aportaciones a congresos y ha actuado como referee en revistas como *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *Analytica Chimica Acta* o *Analytical Methods*.

JULIA KULIGOWSKI: PREMIO SEQA 2013 A LA MEJOR TESIS DOCTORAL



New instrumental and chemometric developments for the on-line hyphenation of liquid chromatography and infrared spectroscopy

Infrared (IR) spectroscopy is a well-established technique that can be applied to the detection of a vast amount of molecules from small ions to macromolecules. Yet, its broad detection capabilities also represent an important drawback in liquid chromatography (LC) as they result in intense background absorption arising from mobile phase components. In the frame of this scenario, the aim of this Thesis was to expand the scope of mid IR detection in LC. Recent instrumental breakthroughs like for example quantum cascade lasers (QCLs), new generations of Mercury-Cadmium-Telluride (MCT) detectors, micro-machined flow cells and capillary-LC systems, were exploited to achieve improved levels of sensitivity, selectivity and response times in on-line hyphenated LC-IR systems. Besides, a set of innovative chemometric tools was developed and programmed to allow, for the first time, the on-line use of IR detection in hyphenated LC systems working under both, isocratic and gradient conditions.

Research was carried out in collaboration with leading experts in the fields of liquid chromatography, vibrational spectroscopy and multivariate data analysis at the Vienna University of Technology, the University of Amsterdam, the VTT Finland, the IDÆA (CSIC), the University Nacional Litoral (Argentina) and the University of Almeria and allowed to achieve significant improvements in terms of sensitivity and applicability of this technique.

The Thesis can be divided into three main parts. In the first place, instrumental developments for the on-line hyphenation of LC-IR were necessary to improve sensitivity levels applying two different strategies: i) the miniaturization of separation and detection systems using capillary LC and micromachined flow cells and, ii) the use of quantum cascade lasers (QCL) as light sources. The reduction of radial dispersion inside the chromatographic column by employing columns with a smaller inner diameter (ID) improves sensitivity of detection by a factor inversely

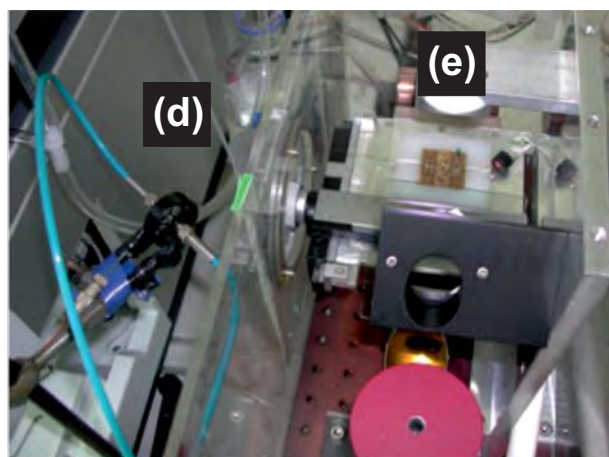
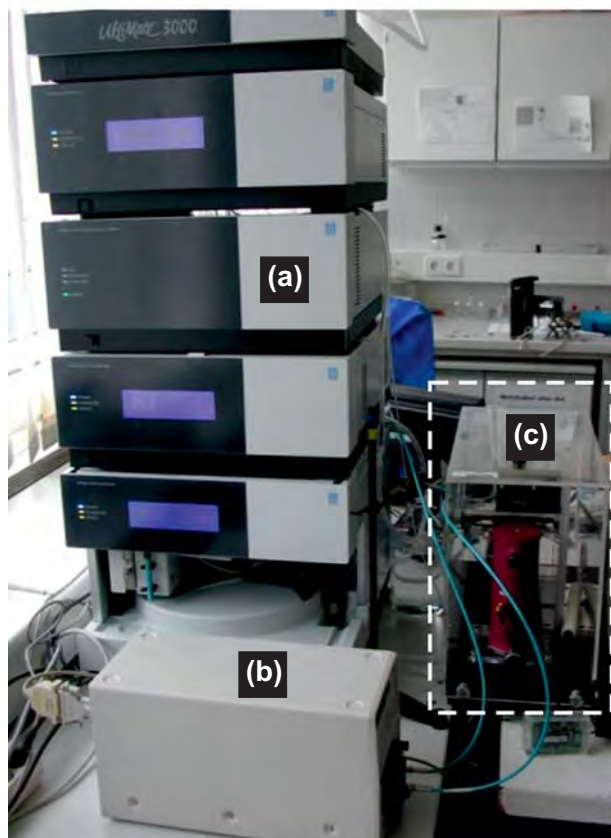


Figure 1. (Top) UltiMate© 3000 capillary LC system from Dionex (a) with on-line UV (b) and IR detection. The in-house built beam condenser placed inside a dry air purged Perspex housing was employed to accurately focus the IR beam on the micromachined flow cell (Bottom) Close-up view of the connection of the LC capillary to the UV flow cell (d) and the micromachined IR flow cell (e).

proportional to the square of the ID. In this Thesis, a dedicated detection system was developed in collaboration with Dr. Bernhard Lendl's group (Vienna University of Technology) to successfully exploit this advantage providing a significant improvement of sensitivity. The on-line coupling of a capillary LC system to FTIR spectroscopy was carried out successfully employing micromachined flow cells with volumes in the nL range and a beam condenser to focus the IR beam onto the micromachined flow cell (see Figure 1). This approach allowed achieving limits of detection of the studied analytes ranging between 35 and 94 ng on-column representing an increase in mass sensitivity by a factor of approximately 30 as

compared to LC systems using a 4.6 mm column.

Recent advances in the field of QCL light sources with respect to the intensity of emitted light and the accessible regions of the mid IR spectral range, converted the replacement of Global light sources by QCLs into a promising option when seeking improved sensitivity. QCLs provide the ideal characteristics for being used as light sources in on-line LC-IR systems: potent light emission, small size, fast response, operation at room temperature and low energy consumption. Hence, in another experimental approach carried out in collaboration with Dr. Bernhard Lendl's group within the frame of this Thesis, the on-line dual QCL-IR set-up was developed. The simultaneous use of two QCLs improved detection and identification capabilities of the on-line LC-QCL-IR system. The developed prototype worked with a standard flow cell with an optical path of 52 μm , hence providing a gain in sensitivity of ~ 7 in comparison to the use of a Global light source. In addition, improved precision and accuracy were achieved for quantitative analysis due to reduced response times of the implemented QCLs that allowed a significant increase in the data acquisition frequency.

A second challenge faced during the development of this Thesis was expanding the scope of mid IR detection in LC by developing background correction algorithms for chemometric elimination of the mobile phase contribution. Traditionally, IR detection in LC has been limited to isocratic conditions. On-line IR detection under gradient conditions was considered to be unfeasible because even minor changes of the mobile phase composition during elution causes strong variations in the background absorbance, that can be several orders of magnitude higher than absorbance due to the analytes. Therefore, a set of background correction methods was developed that allowed, for the first time, to span the scope of on-line LC-IR to gradient conditions. Most of the developed background correction tools rely on the use of reference spectra matrices (RSM). Spectral features observed in the RSM are used to accurately compensate the contribution of the mobile phase during sample elution. The background correction methods developed during the Thesis were shown to be useful for quantitative and qualitative applications of on-line LC-IR under both, isocratic and gradient conditions employing different mobile phase systems such as acetonitrile:water, methanol:water, ethanol:water and 2-propranol:water. For facilitating the application of the developed methods as well as for simplifying the visualization and interpretation of results, a Graphical User-friendly Interface (GUI-File) was developed working in a MATLAB environment.

In the third place, the goal was enhancing sensitivity and accuracy levels in on-line LC-IR. The rapid scan mode for spectral acquisition was assessed, a simple approach for the selection of the optimum wavenumber for the extraction of the chromatograms with respect to selectivity maximization was presented and a multivariate calibration approach (Science Based Calibration, SBC) was applied post-run to LC-IR data sets to eliminate the contribution of interfering substances. Accuracy, precision and the

ability of spectral identification were evaluated for on-line coupling of LC-FTIR and gel permeation chromatography (GPC)-FTIR.

In summary, the applicability of on-line LC-IR could be enhanced, as shown by means of different examples including the analysis of cosmetics, dietary supplements, foodstuff, polymers and pesticides. Although significant technological advances could be demonstrated, especially concerning background correction in gradient systems, there are still improvements to be achieved on the instrumental side. It would be desirable to further increase the sensitivity of on-line LC-IR systems, for example, by combining QCL light sources with modern MCT detectors and miniaturized LC systems. Hopefully, the advantages of on-line LC-IR as well as its versatility will convince analytical chemists to give it a try in their own labs.

PREMIOS SEQA 2013 A LAS MEJORES CONTRIBUCIONES EN FORMA DE POSTER

(ALI-08) Influence of matrix effect in the analysis of pesticide and veterinary drug residues in baby food by liquid chromatography coupled to orbitrap high resolution mass spectrometry

Roberto Romero-González, María Luz Gómez-Pérez, Patricia Plaza Bolaños, José Luis Martínez Vidal, Antonia Garrido French

Department of Chemistry and Physics, Research Centre for Agricultural and Food Biotechnology (BITAL), University of Almería, Agrifood Campus of International Excellence, ceiA3, University of Almería, Ctra. Sacramento s/n, 04120, Almería. E-mail: mgp803@ual.es, rromero@ual.es

Pesticides and veterinary drugs (VDs) are widely used in agriculture and farming to increase production, to treat infections or for prophylactic reasons [1]. These residues can be transferred to the food chain and this may constitute a risk for human health. Babies and infants are especially sensitive population to the exposure to environmental contaminants. Therefore, baby food should observe the highest safety standards, taking into account the potentially higher susceptibility of infants to infections because of their poorly developed immune system. Current European Commission Directives set maximum residue levels of pesticides in baby food at $10 \mu\text{g kg}^{-1}$, or even lower concentrations ($4\text{--}8 \mu\text{g kg}^{-1}$) [2]. Furthermore, the presence of antimicrobial residues in baby foods is forbidden, and the "zero tolerance" policy should be applied. Therefore, the development of analytical methods to determine VD and pesticide residues in baby foods is necessary.

The complexity and variety of baby food matrices, as well as the high sensitivity required in this type of analysis, implies the application of an efficient sample treatment. Moreover, the development and application of generic extraction procedures to determine a high number of residues is necessary. On the other hand, the quantification process should be as fast and reliable as possible. In this sense, the use of full scan ultra high performance liquid chromatography coupled to Orbitrap mass spectrometry (UHPLC-Orbitrap-MS) is sufficient to enable the detection and accurate mass measurement of a wide range of residues at low

concentration level in complex matrices as baby food. It is well-known that a marked matrix effect can be observed when using LC-MS, raising or lowering the signal produced by the analyte (enhancement or suppression, respectively). The most commonly used strategies to compensate this matrix effect are matrix-matched calibration, standard addition and isotopic dilution, being matrix-matched calibration the most widely used in routine laboratories. In the case of baby food there are a variety of products with different compositions (e.g. % of fat), and therefore, different matrix-matched calibrations should be performed for a reliable quantification. This is time-consuming, especially for routine laboratories, and thus, the use of a representative matrix is desirable in order to minimize the quantification process and associated quality controls.

The aim of this study was the analysis of more than 400 pesticides and VDs in several types of baby food, evaluating matrix effect and the possible use of a representative matrix for quantification. Matrix effects were studied based on a variety of raw materials (meat, fish and vegetables), using matrix-match calibration approach. The influence of a clean-up step was evaluated, observing its addition does not reduce significantly matrix effect when Exactive-Orbitrap is used. The application of a representative matrix for proper quantification of all the target compounds, using only one matrix-matched calibration and minimizing time-consuming, was also evaluated, obtaining that the vegetables-based baby food could be used as a representative matrix for proper quantification of approximately 300 compounds in several types of baby food, although if only meat or fish-based baby food are analysed, better results were obtained if meat-based baby food was used as representative matrix, allowing the reliable quantification of 350 compounds in these type of matrices. This procedure could be desirable for routine analysis, when a huge number of different samples must be analyzed each day. A total of 50 different baby food samples based on a variety of raw materials (meat, fish and vegetables) were analyzed. These samples were purchased from different local markets and all of them were manufactured in Spain. A possible positive of 6α -methylprednisolone in a meat-based baby food sample was only found, but due to the low sensitivity provided by the fragment for identification purposes, triple quadrupole analyzer should be used to confirm this result.

Acknowledgments. The authors gratefully acknowledge the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) and FEDER for financial support (Project Ref. AGL2010-21370). M.L.G.P. acknowledges her grant (F.P.I) (MINECO, Ref. AGL 2010-21370).

[1] L. Kantiani, M. Farré, J. M. Grases i Freixiedas, D. Barceló, *Anal. Bioanal. Chem* 398 (2010) 1195.

[2] Commission Directive 2003/13/EC of 10 February 2003 amending Directive 96/5/EC on processed cereal-based foods and baby foods for infants and young children. *Official Journal of the European Union*, L 41 (33) 10.02.2003. (available on <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:041:0033:0036:EN:PDF>).

(QAV-07) Development of an environment-friendly microextraction method for the determination of aliphatic and aromatic aldehydes in water

M. Serrano, M. Silva

Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, University of Córdoba, Campus of Rabanales, 14071, Córdoba, q42seorm@uco.es



Los aldehídos alifáticos y aromáticos de bajo peso molecular son solubles en agua dada su elevada polaridad por lo que es frecuente encontrarlos en aguas superficiales. Sin embargo, también aparecen tras la desinfección del agua como subproductos de desinfección y en especial cuando ésta se trata con ozono. Estos aldehídos tienen carácter electrofílicos y pueden enlazarse a proteínas-ADN induciendo carcinogénesis/mutagénesis. De ellos cobran especial relevancia el formaldehído y acetaldehído por su mayor toxicidad. Su determinación implica una etapa de derivatización previa acorde con la técnica cromatográfica utilizada. El reactivo derivatizador más empleado, cuando se aborda la determinación de estos aldehídos por cromatografía de gases, es el o-2,3,4,5,6-pentafluorobencilhidroxilamina (PFBHA) que forma oximas no polares y fácilmente extraíbles en disolventes orgánicos. El método estándar de la EPA 556.1 hace uso de dicho reactivo, siendo esta metodología la más empleada para la determinación de aldehídos y compuestos carbonílicos en aguas, aunque sólo incluye un aldehído aromático: benzaldehído.

La técnica de extracción más usual en estos métodos es la extracción líquido-líquido (LLE) o extracción en fase sólida que requieren elevado consumo de tiempo y volúmenes de disolventes orgánicos. Por ello, se han propuesto diferentes técnicas miniaturizadas, casi todas basadas en el empleo de la microextracción en fase sólida a pesar de que las fibras se dañan irreversiblemente con el reactivo derivatizador por lo que métodos son costosos y presentan además la baja precisión que reportan las fibras. Con objeto de evitar estos inconvenientes, este trabajo soportado en el método EPA 556.1 que emplea LLE, introduce varias innovaciones en el ámbito de la miniaturización y de la eliminación de residuos orgánicos, que entroncan directamente con la "Química Verde", sin menoscabo de pérdida de sensibilidad y robustez. Se ha desarrollado un método de micro-LLE (MLLE) que se combina con la modalidad de inyección de elevados volúmenes de extracto en un inyector PTV-LVI de un GC-MS. Este estudio incluye 7 aldehídos alifáticos (formaldehído a

valeraldehído, glioxal y metilglioxal) y 6 aromáticos (benzaldehído, 2-hidroxi y 2,5-dihidroxi, 3-metil, 2,5-dimetil y 2-etilbenzaldehído), realizándose la selección de los mismos considerando su frecuencia o posible presencia en aguas tratadas. El primer objetivo del trabajo se centró en el estudio del proceso de recogida de muestras de aguas potables y de piscinas, su transporte al laboratorio y la conservación de las mismas dado que éste es el primer método que aborda la determinación conjunta de estos 13 aldehídos. Mediante la adición de dos sales las especies permanecen estables hasta 7 días refrigeradas. El método MLLE se basa en tomar 9 mL de agua en viales de 10 mL, añadir el estándar interno, reactivo derivatizador PFBHA y 0.2 mL de n-hexano como extractante. En el método estándar de la EPA el proceso de derivatización se realiza calentando el vial a 35 °C durante 2 horas ajustando la muestra a pH 4 y además se requieren etapas de limpieza del extracto orgánico (4 mL de n-hexano) para eliminar el exceso de reactivo derivatizador.

En el método MLLE la muestra acuosa se ajusta a pH 1.1 lo que favorece la cinética de la reacción de derivatización de los aldehídos y evita las etapas de limpieza asociadas a la eliminación del exceso de PFBHA; además se añaden 4 g de MgSO₄ que permiten el calentamiento del vial de forma espontánea a 60 °C debido al proceso de disolución exotérmica de la sal. En estas condiciones los procesos de derivatización y extracción de las correspondientes oximas se realizan de forma simultánea en tan sólo 1 minuto. Otra ventaja que aporta el método propuesto es que el extracto resultante (50 L) se inyecta directamente en el inyector PTV-LVI, por lo tanto prácticamente no se originan residuos y realmente se puede incluir la metodología propuesta dentro de las técnicas que no consumen disolvente. Finalmente el método MLLE se aplicó a la determinación de aldehídos en aguas tratadas potables de consumo y de piscinas obteniéndose las siguientes conclusiones: los aldehídos alifáticos aparecen en aguas de piscinas a concentraciones 9 veces superiores a las potables, mientras que los aromáticos no solo incrementan 2 veces su concentración en piscinas sino que se cuantifican los 6 compuestos estudiados mientras que en agua potable solo 3 de ellos (benzaldehído, 3-metil y 3-hidroxi).

(ESP-12) Estudio del metabolismo del azufre utilizando trazadores isotópicos enriquecidos y dilución isotópica post-columna HPLC-MC-ICP-MS

Oscar Galilea San Blas, Juan Manuel Marchante Gayón y José Ignacio García Alonso

Departamento de Química Física y Analítica. Universidad de Oviedo, C/Julián Clavería 8, 33006 Oviedo

El descubrimiento de biomarcadores de cáncer es uno de los campos científicos más activos dentro de la investigación en Química Analítica Clínica. Sin embargo, son pocos los biomarcadores de cáncer que se están utilizando de modo rutinario en la práctica clínica.

El azufre (S) es un elemento traza esencial para todos los organismos vivos y está presente en



multitud de compuestos biológicamente importantes, como aminoácidos, péptidos y proteínas, vitaminas, etc. Aproximadamente el 93% de las proteínas conocidas contienen azufre en su secuencia. De esta manera, la determinación de azufre podría ser usada como herramienta genérica para la detección y cuantificación de la mayoría de péptidos y proteínas. La metionina y la cisteína son aminoácidos esenciales y los animales necesitan incorporarlo a través de la dieta. Si se pretende realizar estudios de metabolismo de péptidos y proteínas en mamíferos utilizando isótopos enriquecidos de azufre, se debe utilizar metionina, cisteína o péptidos o proteínas que las contengan marcadas con el isótopo de interés.

El objetivo del presente trabajo es la búsqueda de biomarcadores de enfermedades basándose en el metabolismo del azufre. Para ello se administró una levadura enriquecida en azufre 34 a una grupo de ratones C-57 y se estudió la excreción de los compuestos de azufre en la orina y su enriquecimiento en ^{34}S mediante HPLC-MC-ICP-MS. En primer lugar se sintetizó una levadura (*Saccharomyces cerevisiae*) enriquecida en el isótopo ^{34}S del azufre. Esta levadura se administró a ratones tanto sanos como enfermos por vía oral en una dosis única. Después los ratones fueron introducidos en jaulas metabólicas y se recogió la orina excretada a las 12 y 24 horas.

Para la separación de compuestos de Azufre excretados en la orina se empleó una columna Discovery BIO Wide Pore C18 (Supelco) y una fase móvil de acetato de amonio 75 mM a pH 7,4 con un gradiente de metanol (2% a 30% en 60 minutos). Con objeto de evitar la disminución de la señal del azufre en el ICP-MS, así como el eventual apagado del plasma, al aumentar la concentración de metanol en la fase móvil, se utilizó un nebulizador concéntrico con sistema de desolvatación de membrana (Aridus 2, CETAC).(Figura 1)

Por otro lado, se compararon dos equipos de ICP-MS: uno de doble enfoque (Element 2, ThermoScientific) con un sistema de detección secuencial SEM y otro multicolector (Neptune, ThermoScientific) con un sistema de detección simultáneo de copas de Faraday. Asimismo, se compararon las características analíticas principales para la medida de relaciones isotópicas (precisiones, discriminación de masas,

Equipo	LOD ^{32}S (ppb)	LOD ^{34}S (ppb)
Element	1.8	2
Neptune Faraday Cups	1.4	0,2
Neptune Ion Counters	2	0,05

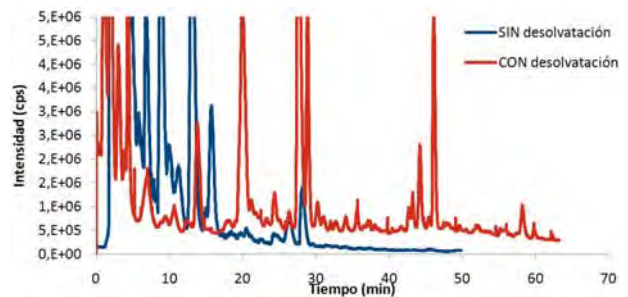


Figura 1. Comparativa cromatografía con y sin desolvatación

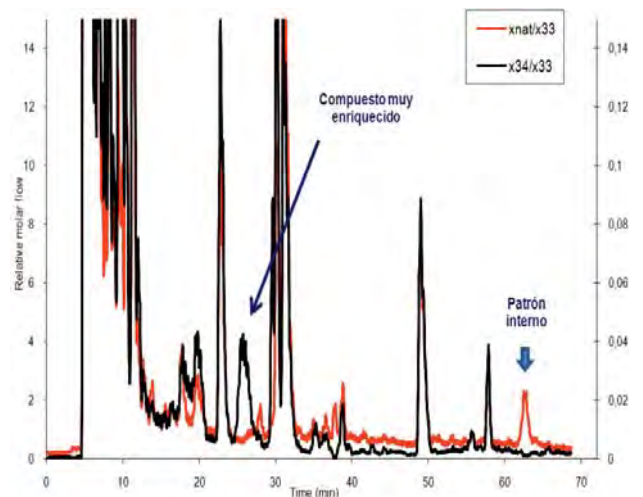


Figura 2. Cromatograma flujo másico de orina excretada a las 12 horas por un ratón sano.

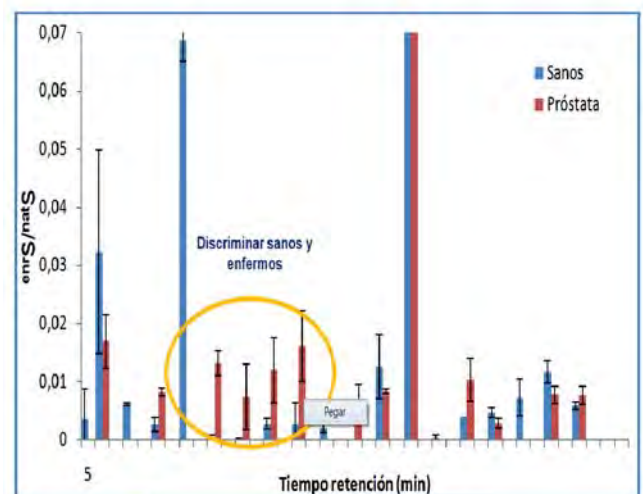


Figura 3. Comparativa enriquecimiento entre ratones sanos y enfermos de cáncer de próstata.

sensibilidad, etc.). Tras el estudio de comparación, se decidió utilizar el equipo multicolector para medir las orinas debido a que ofrecía mejores precisiones en la medida de relaciones isotópicas y mejores límites de detección. (Tabla I)

Se midieron las orinas excretadas por ratones tanto sanos como enfermos de cáncer de próstata mediante la técnica de HPLC-MC-ICP-MS. A lo largo de los cromatogramas de flujo másico se observa un enriquecimiento diferencial en el isótopo ^{34}S del azufre, que proviene de la administración de la levadura donde el ^{34}S se ha metabolizado y se ha excretado en los diferentes metabolitos de la orina (Figura 2). Se pretende observar una diferencia en el enriquecimiento para los ratones sanos y enfermos, de esta forma pudiendo discriminar entre los dos

grupos. Para verificar diferencias en el enriquecimiento se realizaron estudios comparativos entre los ratones sanos y enfermos de cáncer de próstata una vez medidas sus orinas. Existen diferencias en diversos metabolitos, lo que podría indicar cambios en el metabolismo debido a la enfermedad, tal y cómo se indica en la Figura 3.

(ESP-19) Polímeros impresos para la especiación de mercurio: aplicación en muestras biológicas y agua de mar

Sonia Zarco-Fernández, Riansares Muñoz-Olivas, María José Mancheño, Carmen Cámara

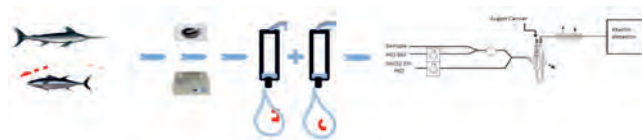
1Departamento de Química Analítica; 2 Departamento de Química Orgánica. Facultad de CC Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avd Complutense s/n, 28040, Madrid, sonia.zarco@ucm.es



El mercurio es un elemento pesado de elevada toxicidad, debido a su elevada biodisponibilidad y bioacumulación. Esta acumulación depende de su forma química, siendo el metilmercurio la que representa un mayor riesgo para la salud. La mayoría de los métodos analíticos para la especiación de mercurio se basan en la separación por cromatografía de gases tras su derivatización, un proceso complejo con errores inherentes a la cuantificación de las distintas especies.

La utilización de polímeros impresos moleculares (MIPs) es una técnica novedosa para el reconocimiento de especies ya que ofrece una serie de ventajas analíticas: a) permiten realizar un clean-up de la muestra de forma rápida y eficaz; b) permiten preconcentrar los analitos que se encuentran a bajas concentraciones; c) son muy selectivos con el/los analitos de interés; d) su síntesis es sencilla y de bajo coste; e) pueden ser muy robustos, duraderos y reutilizables. Su uso para el reconocimiento de moléculas orgánicas es amplio pero no sucede lo mismo para el reconocimiento de iones y/o especies metálicas.

El objetivo de este estudio se basó en la síntesis, a través de un proceso de polimerización por precipitación, de un material polimérico que fuese selectivo hacia el mercurio y que permitiera realizar una separación entre metilmercurio y mercurio inorgánico. La plantilla utilizada para la obtención del MIP fue HgCl₂. El agente entrecruzante empleado fue NOBE, un compuesto que además de tener afinidad hacia el mercurio, tiene un comportamiento bifuncional, actuando a la vez como agente entrecruzante y monómero. Un paso previo a la polimerización fue obtener un precomplejo, que al igual que con el NOBE, se buscó un compuesto que



tuviese afinidad por el mercurio y de esta forma asegurar la unión selectiva. Del mismo modo, se polimerizó el polímero no impreso (NIP) para poder llevar a cabo un estudio comparativo de ambos.

El polímero se caracterizó mediante su estudio en cartuchos de extracción en fase sólida (procedimiento MISPE), optimizando previamente todas las etapas. La cuantificación del mercurio se llevó a cabo mediante la técnica CV-AFS.

Los estudios de reactividad cruzada con otros elementos tóxicos presentes en el entorno (As, Cd y Pb) permitieron demostrar la selectividad hacia el mercurio. Se consiguió un factor de preconcentración de 40 aplicado en agua de mar para ambas especies, teniendo una eficiencia de recuperación del 100% en el caso del mercurio inorgánico y del 75% para el metilmercurio. Además, este procedimiento MISPE permitió diferenciar entre ambas especies en etapas consecutivas de elución, obteniendo una separación secuencial. Una vez desarrolladas y optimizadas todas las etapas MISPE, se procedió a su aplicación a muestras de pescado, como el atún y el pez espada adquiridas en supermercados. Con el método desarrollado se pudo evaluar su contenido en metilmercurio directamente, sin necesidad de limpiar ni preconcentrar el extracto. En último lugar este procedimiento fue validado mediante el análisis de un material de referencia BCR-464 (metilmercurio en atún).

Las conclusiones obtenidas de este trabajo se pueden resumir en la obtención de un material polimérico con elevada selectividad hacia el mercurio; permitiendo una preconcentración de 40 veces con alta eficacia para ambas especies en matrices salinas como el agua de mar sin necesidad de tratamiento previo de la muestra. Especiación de metilmercurio y mercurio inorgánico en etapas diferentes y su aplicación en muestras de pescado con óptimos resultados, validando el método mediante el empleo de un material de referencia. El MIPs desarrollado puede constituir una herramienta novedosa para facilitar la especiación de Hg en laboratorios de rutina para su especiación en alimentos.

En el próximo número aparecerán los resúmenes de las comunicaciones premiadas:

ELE-10: M. Gamella et al.

DIM-07: M. Bouri et al.

MA-08: J. Martín et al.

DIM-37: Marcos Bouza et al.

Premios ABC-SEQA

BAF11: D. Perez-Guaita et al.

NANO5: M. Ariza-Avidad et al.



Con una asistencia de casi 100 asociados (entre los que se incluía un número importante de socios adheridos) se celebró la XVIII Asamblea de la SEQA, en la que la Sra. Presidenta informó sobre las gestiones realizadas por la Junta en el periodo de los cuatro últimos años, haciendo especial hincapié en el balance final del año 2011 y el de los años 2012 y 2013, ya que en las últimas JAI se dio cuenta del año 2010 y de una parte del 2011.

La información hizo incidencia en los aspectos relacionados con

- Conferir a SEQA mayor visibilidad e impacto.
- Potenciar la relación con otras sociedades.
- Aproximación al mundo profesional.
- Fortalecer el perfil docente de la sociedad

Entre algunas de las actuaciones de este periodo cabe destacar el éxito de la propuesta de la SEQA sobre el "EuCheMSLectureAward" al Prof. Alfredo Sanz Medel en el XVI Euroanalysis.

La jornada sobre "másteres y doctorados" celebrada el 30 de Junio de 2011 en Madrid, a la que asistieron asistieron 73 profesores de prácticamente todos los departamentos de España, más los 12 ponentes.

El éxito final de nuestra labor en la organización de las JAI 2011, con asistencia de cerca de 500 participantes, 5 Conferencias plenarias, 6 Conferencias invitadas, 375 comunicaciones en forma de poster, 53 comunicaciones orales. Se concedieron en total 105 Becas y se ha destacado por todos los asistentes las mejoras en el tema de la intendencia (comidas etc.).

En el tema de Becas, en el año 2011 se convocaron 22 (10 Becas para el European Winter; 5 Becas para la jornada de Especiación; 7 Becas para el V Workshop of Nanoscience and Nanotechnology) pero solo hubo solicitantes para 13. Por el contrario en las JAI con un total de 50 se superaron las expectativas. En 2012 se convocaron 50 becas (GRASEQA, Reunión de Espectroscopía) pero solo se solicitaron y concedieron 38. En el año 2013, teniendo en cuenta esta reunión el número subirá espectacularmente.

Con respecto a la web, la Sra. Presidenta informó de que el número de visitas sigue creciendo y que el Boletín dispone ahora en la misma de un nuevo formato de lectura (solo para los números posteriores a 2012. El resto permanecerá en formato pdf).

Se dio cuenta asimismo de los aspectos económicos, indicando el Sr. Tesorero la buena situación económica, lo que ha permitido dar 90 becas de asistencia a esta reunión, así como la organización del workshop del Prof. Tung-TienSun y la sesión de jóvenes con la presencia de D. Javier Guajardo-Fajardo Ibarra, consultor en Page Group, que es líder mundial del asesoramiento en selección especializada de mandos intermedios y ejecutivos.

También se procedió a la preceptiva la votación para elección de la nueva Junta Directiva. La candidatura presentada por la Profesora Elena Domínguez obtuvo 57 votos favorables sobre los 68 votos emitidos.

Además se comunicó a la Asamblea que la próxima reunión de la SEQA a celebrar en 2015 será en Santiago de Compostela, pues se dispone ya del compromiso del Departamento correspondiente.

En el "impasse" del recuento se hicieron públicas las actas de los jurados relativas a los premios SEQA 2013 para jóvenes investigadores y a la mejor Tesis Doctoral.

Por parte de los socios se puso de manifiesto la preocupación generalizada por el hecho de que ningún Químico Analítico haya obtenido las becas Ramón y Cajal en las últimas convocatorias y la dificultad que hay de que puedan acceder en las próximas debido a los criterios que se utilizan en las comisiones. La Junta comparte la preocupación, y ya ha tratado el tema en una de sus reuniones así como realizado alguna gestión al efecto, por lo que se compromete a continuar trabajando para intentar revertirla en el futuro.



Productos Analítica / Sigma-Aldrich
 Especialmente diseñados para sus Aplicaciones Analíticas

SUPELCO
Analytical

Fluka
Analytical

Sigma-Aldrich Química
 Planta de Riverside, 3
 35760 TRES GANTOS

sigmaaldrich.com 惠 儀tic 謹

ANÁLITICA ACTUALIDAD



CTQ2011-14060-E (Subprograma BQU)

Número 42, Junio 2013

