

# ACTUALIDAD ANALÍTICA

## BOLETÍN

de la Sociedad Española de Química Analítica



Número 36, Diciembre 2011

## Sociedad Española de Química Analítica (SEQA)

### PRESIDENTA

Elena Domínguez

(Univ. Alcalá)

### SECRETARIO

Enrique Barrado

(Univ. Valladolid)

### TESORERO

José Luis Pérez Pavón

(Univ. Salamanca)

### VOCALES

María Teresa Galcerán

(Univ. Barcelona)

Arántzazu Narváez

(Univ. Alcalá de Henares)

Soledad Muniategui

(Univ. La Coruña)

Alfredo Sanz-Medel

(Univ. Oviedo)

Vicente Ferreira

(Univ. Zaragoza)

Luis Fermín Capitán

(Univ. Granada)

Rosa Puchades

(Univ. Politécnica Valencia)

Encarnación Lorenzo

(Univ. Autónoma Madrid)

Manuel Hdez. Córdoba

(Univ. Murcia)

José Miguel Vadillo

(Univ. Málaga)

## Comité editorial de ACTUALIDAD ANALÍTICA

Enrique Barrado

(Univ. Valladolid)

Luis Fermín Capitán

(Univ. Granada)

Encarnación Lorenzo

(Univ. Autónoma Madrid)

José Miguel Vadillo

(Universidad de Málaga)

### Maquetación

José Miguel Vadillo

(Univ. Málaga)

**D.L.: MA-1883-2007**

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

## EDITORIAL

Cuando tengas este número 36 de Actualidad Analítica en tus manos estaremos metidos ya en el mes de Febrero y en muchas universidades nos encontraremos en el periodo de exámenes y comienzo del segundo semestre. En este caso el número llega con retraso con respecto a la programación habitual, que es el mes de diciembre. Diversas razones lo justifican siendo la más importante, el interés en incluir un análisis y materiales procedentes de las 13as Jornadas de Análisis Instrumental celebradas en Barcelona del 14 al 16 de noviembre pasado.

Sin querer caer en el triunfalismo, podemos decir que esta edición de las Jornadas han sido un éxito si consideramos la calidad de las conferencias plenarias e invitadas, así como el alto número de comunicaciones presentadas. Igual podemos decir del aspecto organizativo donde se han superado graves deficiencias de anteriores ediciones. La buena y exhaustiva labor de Elena Domínguez y Enrique Barrado ha dado su fruto en esta edición. El análisis crítico de las pasadas JAI que está llevando a cabo actualmente la Directiva permitirá encarar las siguientes 14as JAI y tratar de minimizar los inevitables problemas que siempre ocurren. Os animamos a que enviéis vuestra opinión y sugerencias sobre las Jornadas. La mejora es tarea de todos.

Este número está dedicado a un análisis de los resultados de las Jornadas y a presentar las comunicaciones que han merecido ser premiadas en cada uno de los ámbitos. También hemos incluidos las palabras pronunciadas por Jesús Hernández en el homenaje a los Presidentes que ha tenido nuestra Sociedad que tuvo lugar durante la cena de las JAI.

Dentro de la sección dedicada a artículos de opinión incluimos en esta ocasión el titulado Química Analítica ¿Instrumental? de nuestro ya casi habitual colaborador Luis Cuadros Rodríguez de la Universidad de Granada.

Por el Comité Editorial

## RESUMEN DE LAS JAI

Las Jornadas de Análisis Instrumental (JAI) han conseguido ser, después de 39 años de existencia, uno de los eventos más importantes que se celebran en España para los Químicos Analíticos y por tanto para la SEQA, además de para los asociados del resto de las sociedades afines que están involucradas en su organización: SECYTA, SEA, SEEM, SEprot. Esta afirmación se sostiene si consideramos que en esta última edición nos hemos acercado a los 500 participantes (100 de ellos jóvenes becados por FIRA y las distintas sociedades antes citadas). Probablemente todos los lectores de Actualidad Analítica conocéis sobradamente el programa científico, que en general ha sido altamente estimado por los participantes, tanto por la calidad de los conferenciantes plenarios, los Profs. Cooks, Liz-Marzán, Crooks, Emnéus y Righetti; así como por la de los conferenciantes invitados Profs. Albaigés, Mulero, Nerín, Fuentes y Segura. A todos ellos queremos agradecerles su presencia, las magníficas conferencias que impartieron y la paciencia con que han sobrellevado los típicos problemas organizativos relacionados con sus viajes, etc. A ello hay que añadir el acierto del Comité Científico a la hora de seleccionar las más de 50 comunicaciones orales cortas, gracias a lo cual se han tratado prácticamente la totalidad de temas importantes así como los de más candente

actualidad. También hay que estimar, en general, el esfuerzo de los conferenciantes por ajustarse al tiempo establecido. Los 317 posters han tenido en esta ocasión un espacio adecuado para su correcta visita y visualización y la organización de los mismos ha sido acertada, si bien se ha habido algunas críticas a la distancia a la sala de conferencias.

La opinión que obtuve "in situ" sobre que la sesión dedicada a los jóvenes investigadores es que fue altamente exitosa, así como también la de ETBs-CDTI-Empresas. La sesión de docencia, de interés exclusivo para los asociados a la SEQA, demostró que todavía tenemos que profundizar en la implantación de los nuevos grados y másteres y trabajar en la mejora de algunas carencias que se van tornando evidentes.

En la cena del congreso, celebrada conjuntamente con las demás sociedades, se realizó, por parte de la SEQA, un homenaje a los que han sido Presidentes de la Sociedad a lo largo de sus 30 años de existencia "legal", Profesores Hernández-Méndez, Valcárcel, Blanco, Hernández-Hernández, Pingarrón, Cacho y Cámara, casi todos los cuales aparecen en la foto anexa junto con nuestra Presidenta actual, Elena Domínguez.



Las sesiones de discusión de pósteres requieren un estudio más en profundidad de su formato y desarrollo. Han supuesto un gran trabajo para los coordinadores, a pesar de lo cual es posible que no hayan alcanzado los objetivos con los que se programaron y deba estudiarse más a fondo el modo de conseguirlo. También hay que apuntar que por error de la imprenta no se incluyeron en el libro del congreso (el "pendrive") los resúmenes de las comunicaciones. Este error es fácilmente subsanable, pues se pueden descargar de la web <http://www.jornadasanalisis.com/index.html>.

Es indudable, en todo caso, que ha sido corregidos muy favorablemente algunos de los problemas originados por el traslado desde la sede de la Avenida Reina María Cristina a l'Hospitalet y la pérdida de calidad en determinados servicios, que incluyó dicho traslado, como los de transporte y especialmente los de las comidas (caballo de batalla y origen de las principales críticas desde entonces). En esta última edición las comidas han sido servidas por Gastrofira en un comedor reservado de 13 a 14 horas exclusivamente para los participantes en las JAI. Todo ello ha aportado una gran fluidez (no ha habido prácticamente tiempos de espera) además de una buena calidad, ampliamente reconocida por los usuarios. Y todo

ello con la misma cuota que en 2008. Han sido muchas las horas de negociación para conseguir este resultado, pero llegados a este punto hemos de agradecer a Pilar Navarro, directora de Expoquimia, el cumplimiento cabal de los acuerdos alcanzados, y que pensamos que serán importantes de cara al futuro.

Como resumen global podemos considerar que esta edición de las JAI ha supuesto un éxito científico y también organizativo. No obstante, de cara al futuro y con el fin de conseguir mejorar los puntos críticos que todo evento de esta magnitud tiene, la Junta de la SEQA está realizando un análisis DAFO (Debilidades, Amenazas, Fortalezas y Oportunidades) de las mismas. Con ello, con la respuesta a la encuesta que nos ha llegado de la secretaría técnica y con todas las ideas que podáis aportar en este sentido, esperamos conseguir hacer unas 14 JAI más originales y diferenciadas de otros congresos científicos. Por ello os animo, especialmente a los jóvenes, a que hagáis todas las aportaciones que estiméis oportunas a la dirección [sega@qa.uva.es](mailto:sega@qa.uva.es) indicando en el asunto "mejoras JAI".

Gracias a todos por vuestra colaboración

Enrique Barrado

Secretario de los Comités Científico y Organizador

## SESIÓN JÓVENES

El pasado mes de noviembre se celebraron las 13as Jornadas de Análisis Instrumental (JAI) en Barcelona. Durante el programa de estas Jornadas se incluyó una sesión dedicada a los jóvenes investigadores con el objetivo de crear un foro de discusión donde resolver las cuestiones e inquietudes de los más jóvenes. La sesión se realizó en forma de mesa redonda con la participación de cuatro jóvenes doctores cada uno de los cuales desempeña su labor científica en un ámbito diferente. Los Drs. Manuel Fuentes y Jose L. Luque aportaron su visión desde el punto de vista académico-investigador, mientras que los Drs. Sonia Sentellas y David Hernández compartieron su experiencia como trabajadores en la empresa privada. La sesión resultó altamente participativa y se trataron temas que abarcaron desde el sistema de acreditación nacional de la ANECA, las diferencias curriculares requeridas para optar a cuerpos docentes, a centros de

investigación o a la empresa privada, el cómo elegir y cuándo realizar estancias en el extranjero tanto pre-doctorales como post-doctorales, las ventajas e inconvenientes derivados de la aplicación del régimen de cotización a la seguridad social para las becas pre-doctorales, hasta la creencia existente del hándicap que supone el ser doctor a la hora de optar a un puesto en la empresa privada, entre otros temas.

El éxito de la sesión medido tanto por la significativa asistencia de jóvenes a la misma como por la propia dinámica de la mesa redonda, nos anima enormemente a que en un futuro se puedan incluir este tipo de sesiones y temas en próximas reuniones de nuestra sociedad; ya que se ha puesto claramente de manifiesto su interés para los jóvenes investigadores, los cuales al fin y al cabo, son el futuro de la Química Analítica en nuestro país.

## PALABRAS PRONUNCIADAS POR JESÚS HERNÁNDEZ EN LA CENA DE LAS 13as JAI (Noviembre 2011)

Muchas gracias, Sra. Presidenta, querida Elena. Si nunca fue fácil agradecer una distinción o un reconocimiento a título individual, menos lo es si se habla en representación de un colectivo, en este caso del pequeño colectivo de ex-presidentes de nuestra Sociedad. El manido "no me lo merezco" no es apropiado en un plural. Diré simplemente: gracias a la Junta Directiva, personificada en su presidenta, por recordarnos que llevamos 30 años (al menos) juntos, que en cada momento es necesario, y efectivo, que alguien coordine y dirija, y que fuimos nosotros, Miguel, Marcelo, Lucas, Pingarrón, Juan Cacho y Carmen Cámara y yo mismo los que hemos tenido el honor, durante un tiempo, de obtener la confianza del grupo y de representar a la Sociedad Española de Química Analítica.

Recuerdo especial para nuestro compañero Lucas Hernández cuya ausencia tanto nos sorprendió y nos impactó. Hizo una gran labor, representándonos como Presidente de nuestra Sociedad y como celoso guardián de nuestros intereses en los distintos puestos de gestión que ocupó.

En el mensaje que nos envió la Sra. Presidenta para comunicarnos este evento decía textualmente: "La actual Junta directiva de la SEQA decidió hace tiempo haceros un pequeño homenaje... pues en 2011 celebramos los 30 años de la Asociación. No quiero entrar en discrepancias de fechas, ni saltarme las reuniones de Tenerife, Córdoba, Salamanca, etc. Pero lo cierto es que en octubre de 1981 y en Murcia muchos químicos analíticos españoles decidieron constituirse en Asociación y así lo firmaron y tramitaron"

Quisiera detenerme un momento en la importancia, o no, de la precisión en la fecha. La Universidad de Salamanca celebrará en 2018 el 8º Centenario de su fundación. Y puedo asegurarles que yo viví, aunque no como universitario, la celebración del 7º Centenario. Parece que algo no encaja. No encaja porque este 7º Centenario se celebró en 1954. ¿Y esto? El no misterio reside en el documento se tome como fundacional. El 8 de Mayo de 1254 el rey Alfonso X el Sabio promulgaba una real cédula de reorganización jurídica del Estudio. Pero la decisión fundacional, de su abuelo Alfonso IX de León, es de 1218. Por consiguiente, la incertidumbre en la creación de una institución no es nada nuevo, y sólo tiene la importancia que se le quiera dar.

Este documento que nuestro es el fundacional de nuestra sociedad, el acta de constitución de la Asociación: "En Murcia, siendo las 19 horas del día 2 de octubre de 1981, se reúnen los Sres. Relacionados al margen, al objeto de constituir la Sociedad Española de Química Analítica..... Y para que así conste, se extiende la presente, firmándose por los asistentes a la reunión en el lugar y fecha mencionados al principio" Las primeras firmas que figuran son, casualmente, las de Siro Arribas, JR. Castillo, Santiago Vicente, JA Pérez Bustamante, Julio Medina, Conchita Sánchez Pedreño, García

Montelongo, etc. y siguen dos o tres página más. Algunos de ellos ya nos han dejado, nuestro recuerdo y homenaje; también estuvieron allí.

Lo importante no es la fecha, ni los fundadores que estuvimos allí, ni los presidentes y las respectivas Juntas directivas, sino la labor conjunta del colectivo. Y este colectivo de la Química Analítica Española ha desarrollado una labor importante, muy importante, durante estos 30 años, salvando escollos académicos o administrativos, quizás más importantes al comienzo: ( Miguel Valcárcel siempre me recuerda una visita nuestra, con el senior Prof. Siro Arribas, al Ministerio para velar por nuestra disciplina y los intereses de los analíticos). Cada momento ha tenido sus avatares; difícil, importante y acertada fue la decisión de renunciar a la individualidad de nuestra Revista; la ciencia ya no se comunicaba en las pequeñas distancias. Importante fue también la celebración de Euroanálisis XIII; llegó cuando la Química Analítica española podía solicitarlo con razones y argumentos. Pero fue definitivo, como suele ser frecuente, la actuación y entusiasmo de las personas.

Los problemas han ido variando, también las soluciones, y ha habido que tomar decisiones de forma colectiva o en el entorno reducido de la Junta directiva. Para ello nació nuestra Sociedad.

Pero en 30 años hemos evolucionado desde una constante preocupación por las presiones externas a la esencia de nuestra ciencia y disciplina, a una sensación de seguridad y tranquilidad. Parecería que ya no tenemos que demostrar nada. Yo creo que esto es así. En estos 30 años la Química Analítica Española ha alcanzado una mayoría de edad, su consolidación; por ello ha obtenido y tiene el reconocimiento del entorno más próximo y del más lejano, en nuestro país (o países) y en el más amplio ámbito internacional. Se podrían aportar datos de nº de publicaciones, índices de impacto, índices H, etc. En mi opinión, el salto cualitativo, más allá de la instrumentación y de los avances tecnológicos, lo ha constituido los objetivos abordados en nuestros trabajos, demandas actuales y problemas reales; y la presencia internacional y en la frontera científica de muchos de nuestros grupos de investigación.

A las nuevas generaciones les pasamos el testigo para que continúen con la consolidación e impulso de nuestra disciplina; los problemas y los retos no serán los mismos, serán otros, pero hay que estar ahí, mejor juntos, para darles la respuesta adecuada. Y en la transmisión de nuestro conocimiento procuremos formar jóvenes para que estén preparados, no para que sean pre-parados. Velemos por el estímulo y el valor de los conocimientos y de la imaginación, más allá de los currículos.

Y que la generación y transmisión de la ciencia, de nuestra ciencia se haga siempre con un sentido responsable, ético y humanístico.

Muchas gracias

## PREMIOS JAI

En las las 13 Jornadas de Análisis Instrumental se otorgaron los siguientes premios:

### PREMIOS SEQA A LAS 10 MEJORES COMUNICACIONES EN FORMA DE PANEL

(consistentes en un diploma acreditativo y una dotación económica para el conjunto de los autores)

#### MEDIO AMBIENTE (MAM) AUTOMATIZACIÓN Y MINIATURIZACIÓN (AYM), NANOTECNOLOGÍA (NAN) Y DESARROLLOS EN INSTRUMENTACIÓN ANALÍTICA (DIA)

MAM-P24 - C. Domeño ; E. Canellas ; P. Alfaro ; A. Rodríguez-Lafuente ; C. Nerín  
APGC-MS-Q-TOF FOR DETECTION AND QUANTIFICATION OF PAHS AND NITROPAHS IN MOSSES

MAM-P55 - J.E. Olmos Guevara ; A. Bartolomé ; J. Caixach ; F.J. Santos ; M.T. Galceran  
ANALYSIS OF CHLORINATED PARAFFINS IN INDOOR DUST BY GAS CHROMATOGRAPHY-NEGATIVE ION CHEMICAL IONIZATION-MASS SPECTROMETRY

AYM-P05 - M.P. Godoy Caballero ; M.I. Acedo-Valenzuela ; T. Galeano-Díaz ; A. Costa-García ; M.T. Fernández-Abedul  
FAST AND SIMPLE METHOD FOR DETERMINATION OF PHENOLIC COMPOUNDS FROM OLIVE OIL USING MICROCHIP CAPILLARY ELECTROPHORESIS WITH AMPEROMETRIC DETECTION

DIA-P14 - J. Pisonero ; R. Valledor ; P. Vega ; A. Sanz-Medel ; N. Bordel  
PULSED RADIOFREQUENCY GLOW DISCHARGE TIME-OF-FLIGHT MASS SPECTROMETRY: NEW ADVANCES FOR DIRECT CHEMICAL ANALYSIS OF ULTRA-THIN COATINGS.

#### CALIDAD Y SEGURIDAD ALIMENTARIA (CSA), BIOSENSORES (BIO) Y ELECTROQUÍMICA (ELC)

CSA-P10 - A. Astefanei ; O. Núñez ; M.T. Galceran  
BEHAVIOR OF FULLERENES AND FULLERENE DERIVATIVES IN CAPILLARY ELECTROPHORESIS

CSA-P35 - J.M. Estela Ripoll ; F. Maya ; V. Cerdà  
COMPLETELY AUTOMATED DISPERSIVE LIQUID-LIQUID MICROEXTRACTION USING SOLVENTS LIGHTER THAN WATER. HYPHENATION WITH LOW PRESSURE LIQUID CHROMATOGRAPHY

CSA-P82 - D. Vilela Garcia ; M.C Gonzalez ; A. Escarpa  
GOLD NANOPARTICLES IN SITU FORMATION FROM NATURAL ANTIOXIDANTS

#### ANÁLISIS CLÍNICO (ACL), ANÁLISIS DE PRODUCTOS FARMACÉUTICOS (APF), ANÁLISIS DE PROCESOS Y PRODUCTOS INDUSTRIALES (API), ESPECIACIÓN (ESP), CONTRIBUCIONES TEÓRICAS Y QUIMIOMETRÍA (CTQ), PROTEÓMICA (PRT) Y OTROS CAMPOS DEL ANÁLISIS INSTRUMENTAL (OAI)

PRT-P05 - J.L. Luque Garcia ; S. Cuello ; I. Ruppen ; P. Ximenez-Embun ; H.B. Shönthaler ; K. Ashman ; S. Ramos ; Y. Madrid ; C. Camara  
BIOANALYTICAL APPROACHES FOR ANALYZING THE DIFFERENTIAL PROTEIN EXPRESSION ASSOCIATED TO MEHG EXPOSURE: DEEPENING INTO THE MECHANISMS OF TOXICITY

APF-P05 - M. Del Toro Carrión ; A. Senso ; J.F. Dulsat ; A. Massó  
UPLC METHOD DEVELOPMENT FOR HIGH THROUGHPUT ANALYSIS OF PHARMACEUTICAL COMBINATION PRODUCTS FOR INHALATION

OAI-P03 - F. Alamilla Orellana ; C. García-Ruiz ; M. Torre  
FORENSIC ANALYSIS OF BLUE BALLPOINT PEN INKS USING LASER ABLATION-INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-MASS SPECTROMETRY

## VII EDICIÓN PREMIOS JOSÉ ANTONIO GARCÍA DOMÍNGUEZ (SECYTA)

(todos los premios constaron de un diploma acreditativo, y una dotación económica)

### 1ER PREMIO A LA MEJOR COMUNICACIÓN ORAL

CSA-OC03 - M. García Altares, J. Diogène, P. de la Iglesia

THE IMPLEMENTATION OF LC-MS/MS FOR THE OFFICIAL CONTROL OF LIPOPHILIC TOXINS IN SHELLFISH: SINGLE-LABORATORY VALIDATION UNDER FOUR CHROMATOGRAPHIC CONDITIONS.

### 2ºPREMIO A LA MEJOR COMUNICACIÓN ORAL

OAI-OC03 - C. Ibáñez, C. Simó, P.J. Martín Álvarez a, Cedazo-Mínguez b, A. Cifuentes

AMETABOLOMIC STUDY OF ALZHEIMER'S DISEASE

### 1ER PREMIO AL MEJOR PÓSTER

MAM-P58 - V. Pérez Fernández a, E. Domínguez Vega a, B. Chankvetadzeb, A.L. Cregoa, M.A. García a, M.L. Marina

A EVALUATION OF NEW CHIRAL CELLULOSE-BASED STATIONARY PHASES SEPAPAK-2 AND SEPAPAK-4 FOR THE ENANTIOMERIC SEPARATION OF PESTICIDES BY NANO-LC AND CEC.

### 2ºPREMIO AL MEJOR PÓSTER

ACI-P05 - D. García-Gómez, E. Rodríguez-Gonzalo, R. Carabias-Martínez

DEVELOPMENT AND VALIDATION OF A HYDROPHILIC CHROMATOGRAPHY-TANDEM MASS SPECTROMETRY METHOD WITH ON-LINE POLAR EXTRACTION FOR THE ANALYSIS OF URINARY NUCLEOSIDES. POTENTIAL APPLICATION IN CLINICAL DIAGNOSIS

### PREMIO NACIONAL "DROPSENS" AL MEJOR TRABAJO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA ELECTROANALÍTICA APLICADA

Julio Ballesta Claver; Antonio Martínez Olmos; Miguel A. Carvajal Rodríguez; Carmen Valencia Mirón; Jesús Banqueri Ozáez; Alberto José Palma López; Luis Fermín Capitán Vallvey.

SENSORES ELECTROQUIMIOLUMINISCENTES DESECHABLES E INSTRUMENTACIÓN PORTÁTIL

### 5º PREMIO DEL "CLUB DE USUARIOS SPME"

(tiene asociada una dotación económica canjeable en productos de las marcas de Sigma-Aldrich Supelco y Fluka)

Patricia Sancho Uriarte, Encarnación Goicoechea y M<sup>a</sup> Dolores Guillen

VOLATILE COMPONENTS OF SEVERAL VIRGIN AND REFINED OILS DIFFERING IN THEIR BOTANICAL ORIGIN

### PREMIOS "ANALYTICAL AND BIOANALYTICAL CHEMISTRY"<sup>a)</sup>

#### SPECIATION AND PROTEOMICS AWARD

PRT-P02 - M. de Frutos Gómez, R. Garrido-Medina, N. Fariña Gómez, J. C. Díez-Masa

IMMUNOAFFINITY CHROMATOGRAPHY OF SEMINAL PLASMA FOR THE ISOLATION OF PROSTATE-SPECIFIC ANTIGEN AND SUBSEQUENT ANALYSIS OF ITS ISOFORMS BY CAPILLARY ELECTROPHORESIS.

#### BIOANALYSIS (CLINICAL ANALYSIS)

ACI P-08 - A. Muñoz de la Peña, A. Mancha de Llanos, A. Espinosa Mansilla, F. Cañada-Cañada, M.J. Culzoni, M. M de Zan, H.C. Goicoechea

ENHANCED MCR-ALS MODELING OF HPLC WITH FAST SCAN FLUORIMETRIC DETECTION SECOND ORDER DATA FOR QUANTITATION OF METABOLIC DISORDER MARKER PTERIDINES IN URINE.

## APGC-MS-Q-TOF FOR DETECTION AND QUANTIFICATION of PAHs AND NITRO-PAHs IN MOSSES

C. Domeño, E. Canellas, P. Alfaro, A. Rodríguez-Lafuente and C. Nerín  
Department of Analytical Chemistry, I3A, CPS, University of Zaragoza, María de Luna 3, 50018, Zaragoza, Spain

The assessment of environmental pollutants and the risk they pose at natural areas has been a very important topic in environmental science. Air pollution has a relevant impact at these areas, where whole ecosystems are affected due to the interaction between the atmosphere and the different environmental compartments. In the evaluation of this problem, the mosses play an important role, because they are able to retain a great amount of pollutants present in the atmosphere, through wet and dry depositions.

Most analytical methods have been developed for analysis of PAHs and nitro-PAHs in environmental samples and GC-MS is the most widely used technique, but its application is limited when the concentration is at trace levels. Nitro-PAHs are usually at much lower concentration than PAHs and they are not easily analyzed by quadrupole. Atmospheric pressure gas chromatography (APGC) is a recent technique based on atmospheric pressure chemical ionization, with plasma generated by a corona pin supplying reagents ions to ionize the target molecules. The ionization mechanism employed by the APGC source is a low-energy chemical ionization, which generates spectral data that is typically rich in molecular or quasi-molecular ion information and ideal for compound confirmation. If the data are generated in a MS-Q-TOF instrument the possibilities for identifying the compounds are much higher due to the combination of accurate mass of the molecular mass and the fragmentation obtained.

16 PAHs and 8 nitro-PAHs were extracted from moss samples (*Hypnum cupressiforme*) by dynamic sonication-assisted solvent extraction (DSASE) method and the raw extract was purified and enriched by SPE clean-up step. The detection and quantification of the nitro-PAHs were carried out by APGC-MS-Q-TOF. Validation of the method was performed in terms of working range, linearity, limit of detection and reproducibility (DSR%). Working ranges with excellent linearity ( $R^2=0.999$ ) were obtained. Limits of detection were in the low ppb ( $\text{ng kg}^{-1}$ ) range. Reproducibility was below 10% for all target compounds except for chrysene and indene(1,2,3-c,d)pyrene.

The moss samples were collected during the summer of 2008 throughout a survey area (3200  $\text{Km}^2$ , 11 sampling points) in Navarra (Spain). Sampling points were selected according to

environmental criteria, such as climate or proximity to pollution sources.

After the analysis, identification of the chromatographic peaks was made based on characteristic retention times and spectral mass of the analyte standards. Specific software was used for peak deconvolution and for identification and determination of the target PAHs and nitro-PAHs by accurate mass and retention time pairs and by extracting the "clean" mass spectra of the peaks. As far as analysis of real samples is concerned, a number of PAHs were detected in the moss samples. Naphthalene was found in all sampling points, whereas acenaphthylene and some other compounds were not detected in any point. 6 nitro-PAHs were detected in 7 out of 11 sampling points.

In short, an APGC-MS-Q-TOF method for the analysis of PAHs and nitro-PAHs in a single injection has been fully developed. This method has been successfully used for the analysis of moss samples from a survey area in Navarra, Spain. Deconvolution of the chromatographic peaks allows identifying some of the target analytes. 12 PAHs and 6 nitro-PAHs were detected in 11 sampling points being naphthalene the most prevalent compound.

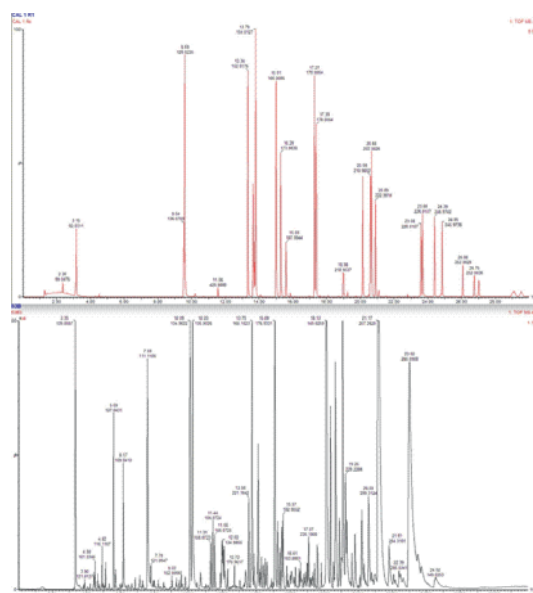


Figure 2. Chromatograms of the standards (4 mg Kg-1) and a moss sample from Ezkurra



## MÉTODO RÁPIDO Y SENCILLO PARA LA DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS EN MUESTRAS DE ACEITE DE OLIVA UTILIZANDO MICROCHIPS DE ELECTROFORESIS CAPILAR CON DETECCIÓN AMPEROMÉTRICA

M.P. Godoy-Caballero<sup>1</sup>, T. Galeano-Díaz<sup>1</sup>, M.I. Acedo-Valenzuela<sup>1</sup>, A. Costa-García<sup>2</sup>, M.T. Fernández-Abedul<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Analítica. F. Ciencias. Universidad de Extremadura. Badajoz (Spain)

<sup>2</sup> Departamento de Química-Física y Analítica. F. Química. Universidad de Oviedo. Oviedo (Spain)

Los compuestos fenólicos son importantes constituyentes del aceite de oliva virgen extra (AOVE) con importantes propiedades tanto para la salud humana como para la estabilidad y características sensoriales del mismo, debido a sus propiedades antioxidantes. El trabajo presentado en las "Jornadas de Análisis Instrumental" se centraba en el estudio de tres compuestos fenólicos presentes de forma natural en alimentos de origen vegetal: hidroxitirosol, tirosol y glucósido de la oleuropeína. Los dos primeros forman parte de los compuestos fenólicos más importantes presentes en el AOVE y el tercero es uno de los glucósidos más abundantes en las aceitunas. La concentración de este último decrece rápidamente durante el proceso de obtención del aceite, resultando sólo a niveles de trazas en el mismo. A pesar de esto, los derivados de este glucósido sí se encuentran presentes en el aceite y se suelen determinar empleando patrones de dicho glucósido, puesto que, muchos de ellos no están disponibles comercialmente.

Para el análisis de este tipo de compuestos se han empleado fundamentalmente técnicas de separación, como la cromatografía líquida (LC) y la electroforesis capilar (CE), que poco a poco está ganando popularidad debido a sus ventajas únicas comparada con la LC. Además, ésta técnica se está empleando actualmente no sólo en capilares, sino también en microcanales fabricados en distintos materiales, resultando así los microchips de electroforesis capilar (inicialmente llamados MCE y ahora más comúnmente, ME). Dado que en un mismo dispositivo se integran muchas de las etapas realizadas en un proceso analítico, éstos han contribuido a la generación del concepto de dispositivos "lab-on-a-chip" (LOC) o microsistemas de análisis total ( $\mu$ TAS). La electroforesis en microchips ofrece numerosas ventajas como alta velocidad de procesamiento de muestra, bajo consumo de muestra y reactivos, control automático y fácil integración, siendo ya posible analizar muestras con volúmenes del orden de los nanolitros o femtolitros.

Entre los detectores más usados en ME, la detección electroquímica (ED) ha demostrado su eficacia debido a sus características inherentes, tales como fácil miniaturización, sensibilidad, bajo coste, portabilidad, independencia de la turbidez de la muestra o la longitud del camino óptico, mínima demanda de energía y alta compatibilidad con la tecnología de microfabricación. Entre las

distintas posibilidades, la más utilizada ha sido la detección amperométrica. La presencia de grupos electroactivos hace de la detección electroquímica una alternativa muy adecuada para la determinación de compuestos fenólicos.

El análisis de muestras reales mediante ME está aún en sus inicios y supone uno de los principales retos de estos sistemas de microfluidos. De ahí la importancia de esta comunicación, puesto que, entre las diversas publicaciones revisadas, solo se ha encontrado un artículo centrado en la separación y determinación de derivados fenólicos de origen natural utilizando ME. Por otro lado, no se ha encontrado ningún otro centrado en la determinación de compuestos fenólicos en muestras de aceite de oliva haciendo uso de ME. En esta comunicación se presentó el método desarrollado para la determinación de compuestos fenólicos en muestras reales de AOVE. Se trata de un método muy sencillo y económico que combina la sensibilidad y selectividad de la detección electroquímica con la eficiencia y velocidad de los ME para resolver la mezcla de estos compuestos.

Inicialmente, se realizaron una serie de estudios preliminares encaminados a la optimización de la detección. Así, se estudió el comportamiento electroquímico de cada uno de estos compuestos sobre electrodos serigrafados de oro y carbono, a distintos valores de pH (desde ácido sulfúrico 0.10 M hasta pH 9). Los mejores resultados se obtuvieron empleando ácido sulfúrico 0.10 M como medio de detección, tanto en el electrodo de oro como en el de carbono.

Una vez seleccionado el medio óptimo de detección se pasó a la separación y determinación de estos compuestos utilizando ME-ED. Los microchips de electroforesis son de vidrio (Micrux Technologies, Oviedo) y para la detección electroquímica se eligió un electrodo de oro por su mayor sensibilidad. En la Figura 1 se puede observar un esquema del dispositivo empleado. Para fijar el potencial de detección, se construyeron las curvas hidrodinámicas de cada uno de los compuestos en estudio y, finalmente, se seleccionó un valor de +0.9 V.

El voltaje de separación así como el voltaje y tiempo de inyección se optimizaron, escogiendo aquellos valores que permitían obtener mejores resultados de resolución y sensibilidad. Finalmente se aplicaron 600 V durante 3 s para la inyección y 1000 V para la separación. El medio óptimo para la

separación resultó ser una disolución reguladora de tetraborato sódico de pH 9.5. Con el fin de mejorar las señales analíticas se realizó un "sample stacking" o preconcentración de la muestra, mediante la utilización de diferentes concentraciones de tetraborato sódico en el tampón de separación y en la disolución patrón. Finalmente se seleccionó una concentración de tetraborato sódico 15 mM en el tampón de separación y 10 mM en la disolución patrón, consiguiendo así unos resultados adecuados de

sensibilidad y resolución entre los tres compuestos, tal y como se muestra en la Figura 2.

Se construyeron las rectas de calibrado por el método de patrón externo y se obtuvieron los parámetros analíticos de calidad del método. Para la determinación de estos compuestos en muestras reales de AOVE se empleó la extracción líquido-líquido y se llevó a cabo el análisis mediante el método de adición estándar debido a la existencia de efecto de matriz. Los resultados así obtenidos fueron muy satisfactorios.

## DESCARGAS LUMINISCENTES DE RADIOFRECUENCIA PULSADA CON DETECCIÓN POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE TIEMPO DE VUELO (PULSED-RF-GD-TOFMS): NUEVOS AVANCES EN EL ANÁLISIS DE CAPAS ULTRADELGADAS

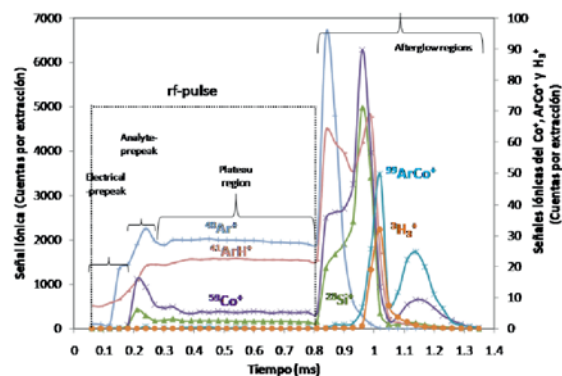
J. Pisonero, R. Valledor, P. Vega, A. Sanz-Medel, N. Bordel  
Departamento de Física, Universidad de Oviedo

El desarrollo de nuevos materiales con recubrimientos nanométricos precisa del desarrollo de técnicas para el análisis directo de sólidos con elevada resolución en profundidad y alta sensibilidad. Entre las diferentes técnicas analíticas, que cumplen estos requisitos, se pueden destacar las técnicas basadas en descargas luminiscentes de radiofrecuencia (rf-GD), con detección tanto por espectroscopia de emisión (OES) como por espectrometría de masas (MS), por su capacidad de análisis de muestras conductoras y aislantes con una excelente resolución en profundidad (nm).

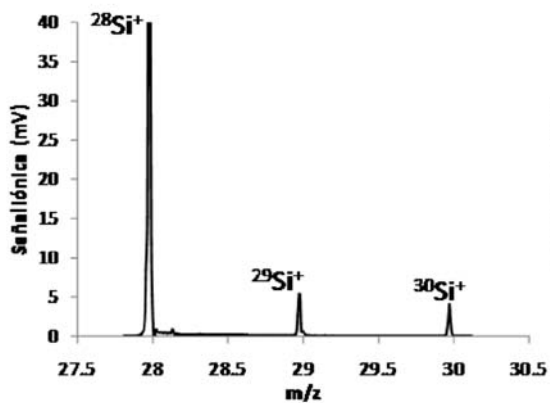
En concreto, las descargas luminiscentes "pulsadas" (aplicando a la GD la energía de radiofrecuencia de forma modulada, es decir, en pulsos con una duración del orden de ms) ofrecen importantes ventajas analíticas, frente a su uso en modo continuo. En particular, la distribución temporal de la potencia aplicada a la descarga luminiscente genera un plasma dinámico que proporciona diferentes dominios temporales (e.g. "electrical pre-peak", "analyte prepeak", "plateau" and "afterglow"), que están relacionados con diferentes mecanismos de ionización en el plasma. Las medidas realizadas con resolución temporal permiten la separación de las señales del analito con respecto de las señales del gas de descarga, haciendo posible la discriminación de ciertas interferencias espectrales. Además, el modo pulsado permite aplicar mayores potencias instantáneas, aumentando los procesos de atomización, excitación e ionización, sin inducir degradaciones térmicas a la muestra, una característica realmente beneficiosa para el análisis de materiales térmicamente sensibles (e.g. vidrios, polímeros, etc.).

El analizador de masas de tiempo de vuelo (TOFMS) es uno de los más adecuados para su acoplamiento a las descargas luminiscentes pulsadas (pulsed-GD), debido a su capacidad para

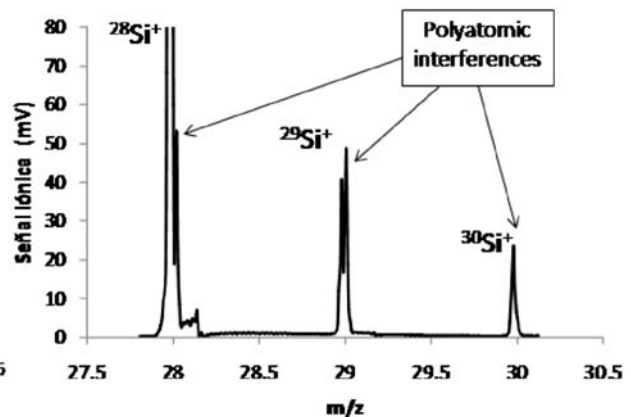
adquirir datos a alta velocidad, pudiendo de esta forma realizar varias medidas a lo largo del pulso aplicado a la GD, así como medir señales transientes de corta duración (e.g. perfil en profundidad de un material recubierto). En la Figura 1, se muestra un ejemplo de la variación de las señales iónicas medidas con el sistema pulsed-rf-GD-TOFMS a lo largo del pulso de rf aplicado a la descarga luminiscente. Debido a estas propiedades únicas, dicha técnica ofrece un gran potencial para el análisis de capas delgadas, incluyendo materiales semiconductores, vidrios, polímeros y materiales nanoestructurados. Esta técnica también ha sido aplicada a la determinación de elementos traza en diferentes materiales]. Es de destacar que en todos estos estudios las señales de los iones fueron medidas en la región de "afterglow" de la descarga luminiscente pulsada (ver Figura 1), por ser la región con mayor sensibilidad para los analitos. No obstante, el potencial analítico de las otras regiones del pulso no había sido evaluado en detalle hasta el presente trabajo, en el que se ha demostrado que en particular la región del "analyte prepeak" (ver Figura 1) permite mejorar la resolución en profundidad de los análisis al mantener la presencia de interferencias



### Medido en "Analyte prepeak region"



### Medido en "Afterglow region"



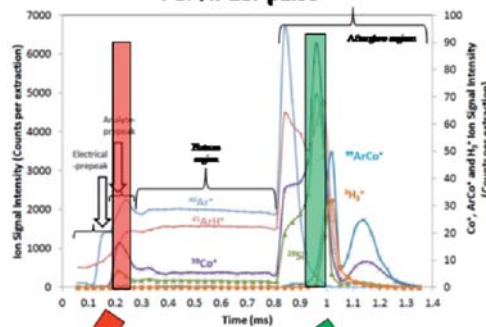
espectrales poliatómicas a valores mínimos. Para llevar a cabo estos estudios, se analizaron muestras formadas por recubrimientos ultradelgados de bicapas Si – Co depositadas sobre sustratos de Si. El espesor de la capa externa de Si es de 30nm para todas las muestras, mientras que la capa interna de Co tiene espesores entre 30nm y 1nm. Dichas muestras "modelo" se prepararon para evaluar la respuesta de la señal iónica de Si en presencia de una capa ultradelgada de Co. La Figura 2 muestra una sección del espectro de masas del Si medida en las regiones de "analyte prepeak" y "afterglow", respectivamente. Se observa que la presencia de interferencias espectrales poliatómicas es notablemente superior en la región de "afterglow" afectando a la medida de las señales relacionadas

con los isótopos del Si. En este sentido, la Figura 3 representa los perfiles en profundidad cualitativos (variación de las señales iónicas frente al tiempo de análisis) obtenidos midiendo la abundancia de los iones seleccionados en ambas regiones del pulso, respectivamente. Se observa que la alta resolución en profundidad obtenida en la región de "analyte prepeak", sin presencia de interferentes poliatómicos, permite detectar el descenso de la señal de Si al alcanzar la capa interna de Co, incluso para capas de unos pocos nanómetros de Co.

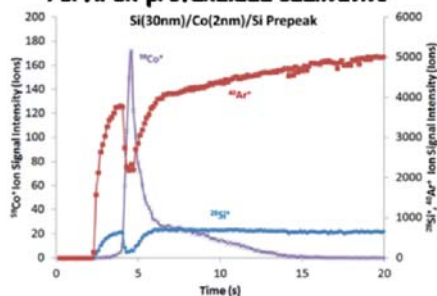
Agradecimientos.

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto MAT2010-20921-C02 del Ministerio de Ciencia e Innovación de España. J. Pisonero agradece la financiación procedente del programa "Ramón y Cajal" del Ministerio de Ciencia e Innovación.

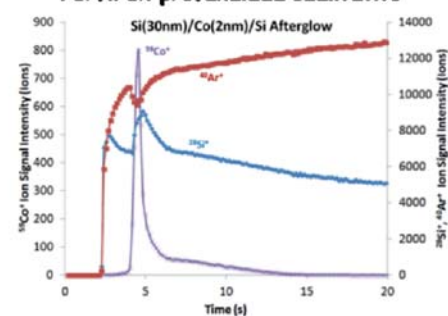
### Perfil del pulso



### Perfil en profundidad cualitativo



### Perfil en profundidad cualitativo



## ANALYSIS OF CHLORINATED PARAFFINS IN INDOOR DUST BY GAS CHROMATOGRAPHY-NEGATIVE ION CHEMICAL IONIZATION-MASS SPECTROMETRY

J.E. Olmos<sup>a</sup>, A. Bartolomé<sup>b</sup>, J. Caixach<sup>b</sup>, F.J. Santos<sup>a</sup>, M.T. Galceran<sup>a</sup>

(a) Department of Analytical Chemistry. University of Barcelona. Av. Diagonal 647, 08028-Barcelona.

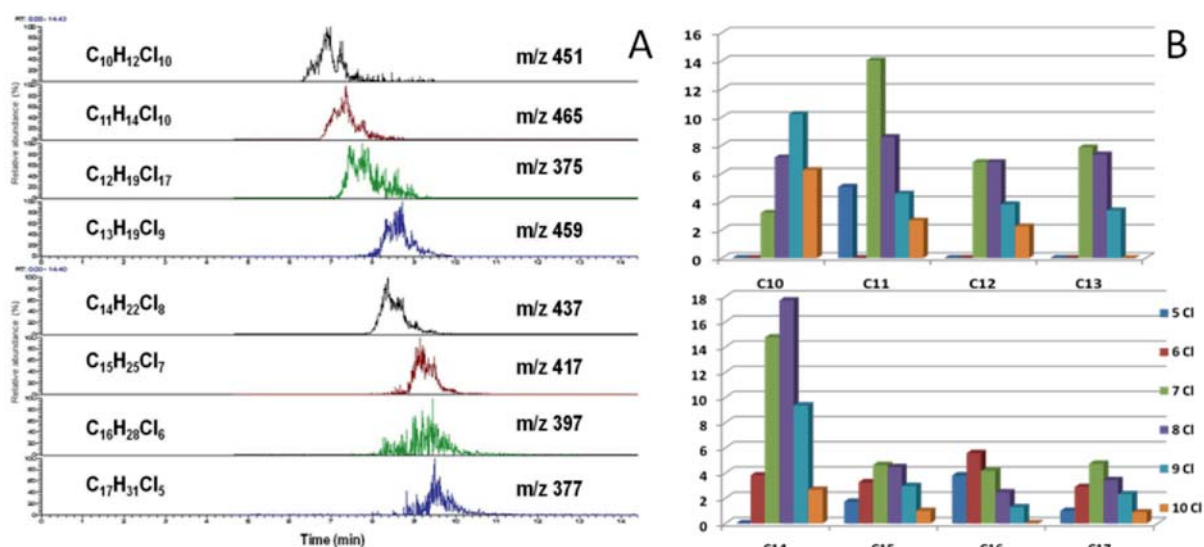
(b) ID/EA-CSIC, Mass Spectrometry Laboratory, Barcelona. C/ Jordi Girona, 18-26, 08037-Barcelona

Las parafinas cloradas (CPs) son mezclas técnicas complejas constituidas por n-alcenos policlorados con un contenido en cloro total entre un 30 y un 70% y un número variable de átomos de carbono, entre 10 y 30 átomos. En función de la longitud de la cadena carbonada, estas mezclas se pueden clasificar en CPs de cadena corta (SCCPs, C10-13), media (MCCPs, C14-20) y larga (LCCPs, C20-30). En general, las CPs han sido utilizadas durante años en una gran variedad de aplicaciones industriales debido a su elevada resistencia térmica y a sus propiedades como retardantes de llama. De estas mezclas, las CPs de cadena corta (SCCPs) presentan una elevada toxicidad y persistencia en el medio ambiente, y son capaces de acumularse a través de la cadena trófica. Por esta razón, la Unión Europea ha incluido a las CPs de cadena corta en el listado de compuestos prioritarios de la Directiva marco de la política de aguas (Directiva 2000/60/EC) y, recientemente, han sido propuestos como compuestos orgánicos persistentes en el Convenio de Estocolmo. Debido a la gran variedad de usos y aplicaciones de las CPs y a la inadecuada eliminación o reciclaje de los materiales que los contienen, su presencia ha sido detectada en una gran variedad de matrices ambientales, como aire, agua, sedimentos y organismos vivos. Sin embargo, su presencia en ambientes de interior ha recibido una limitada atención, pese a su utilización en diversos materiales y componentes electrónicos como retardantes de llama. Teniendo en cuenta que las principales vías de exposición humana a estos compuestos son la inhalación y el contacto

dérmico, además de la dieta, la presencia de estos compuestos asociados al polvo en ambientes interiores puede suponer una fuente continua de exposición humana.

En este trabajo, se ha desarrollado un método analítico rápido y sencillo para la determinación de CPs y otros compuestos relacionados en muestras de polvo de ambientes interiores. El método se basa en el uso de la extracción selectiva con líquidos presurizados, que permite la extracción y purificación en línea de las muestras y el análisis de otros contaminantes orgánicos persistentes, como los bifenilos policlorados (PCBs) y los difeniléteres polibromados (PBDEs). La determinación de los analitos se ha llevado a cabo mediante cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas con ionización química de iones negativos (GC-NICI-MS), en el caso de las mezclas de CPs, y GC-MS de baja y alta resolución en modo de ionización electrónica para el análisis de los PCBs y PBDEs, respectivamente. El método desarrollado permite obtener una importante reducción tanto en el tiempo de análisis como en el consumo de disolventes y proporciona parámetros de calidad adecuados para conseguir la máxima sensibilidad y selectividad en la determinación de estos compuestos.

El método desarrollado se ha aplicado al análisis de muestras de polvo de ambientes interiores de diferente naturaleza (doméstico y laboral), detectando la presencia de cloroparafinas de cadena corta y cadena media, así como diversos congéneres característicos de los PCBs y PBDEs.



Cromatogramas GC-NICI-MS de las mezclas SCCPs y MCCPs en una muestra de polvo doméstico (A). Distribución (%) de las diferentes familias de homólogos en función del grado de cloración y de la longitud de la cadena carbonada.

# AUTOMATIZACIÓN DE LA TÉCNICA DE MICROEXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA UTILIZANDO DISOLVENTES MENOS DENSOS QUE EL AGUA Y SU ACOPLAMIENTO CON CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE BAJA PRESIÓN

Fernando Maya, José Manuel Estela y Víctor Cerdà

Departamento de Química, Univ. Islas Baleares, Carretera de Valldemossa Km 7.5, Palma de Mallorca

Las técnicas de análisis en flujo han jugado un importante papel en la automatización de métodos analíticos. La técnica de análisis en flujo multijeringa (MSFIA), desarrollada por el grupo de investigación, ha mostrado ser una eficaz técnica para la automatización de metodologías analíticas de elevada complejidad. En esta comunicación presentada se desarrolló mediante la técnica MSFIA una nueva metodología para la automatización de la técnica de microextracción líquido-líquido dispersiva (Dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME), seguida de la posterior cuantificación de los compuestos extraídos mediante cromatografía líquida.

El procedimiento de extracción se efectuó de forma automática cargando en una jeringa una mezcla que contiene el extractante y el dispersante, y

seguidamente cargando la muestra acuosa a un elevado caudal (15 mL min<sup>-1</sup>) a través del bolo de extractante/dispersante. La mezcla resultante presenta una gran turbidez debido a la formación de pequeñas gotas de extractante (en este ejemplo se utilizó 1-octanol) en las cuales se extrae el analito. Dichas gotas se concentran en la zona superior de la jeringa debido a la menor densidad del 1-octanol, formando una gota de mayor tamaño.

Ya que con la técnica MSFIA podemos operar con hasta cuatro jeringas en paralelo, esta nos permite la mezcla del extractante previamente separado con acetonitrilo, a fin de disminuir su viscosidad, y seguidamente la inyección de este en un sistema de cromatografía líquida de baja presión integrado en el mismo sistema. La separación cromatográfica se puede efectuarse mediante el mismo módulo multijeringa utilizando una tercera jeringa para la propulsión de la fase móvil, una columna monolítica de sílica-C18 como fase estacionaria y un detector espectrofotométrico capilar de largo paso óptico.

El sistema desarrollado nos permitió realizar la extracción y separación de benzo(a)pireno con una frecuencia de análisis de 7 h<sup>-1</sup>, y una frecuencia de 42 extracciones por hora.

La automatización de procedimientos de DLLME mediante el uso de buretas de jeringa automáticas, abre una amplitud de nuevas posibilidades de extracción de multitud de analitos mediante diversas combinaciones de extractantes y dispersantes y su posterior análisis on-line o off-line a diversos tipos de instrumentación analítica.

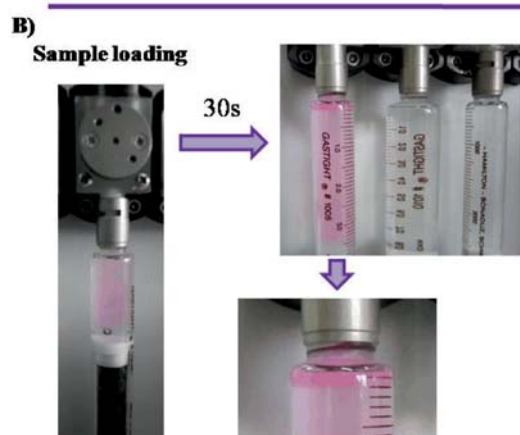
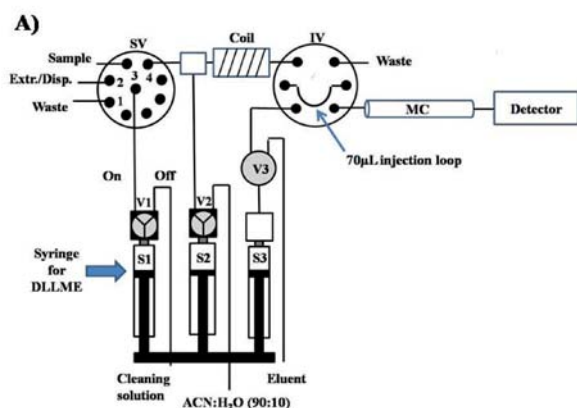


Figura 1. A) Sistema desarrollado para la automatización de procedimientos de DLLME en combinación con cromatografía líquida de baja presión mediante el uso de columnas monolíticas. S1-S3, jeringas. V1-V3, válvulas solenoides. SV, válvula de selección de 8 puertos. Extr./Disp., mezcla que contiene el extractante y el dispersante. IV, válvula de inyección. MC, columna monolítica. B) Carga de la muestra acuosa en la jeringa a través de la mezcla formada por el extractante y el dispersante produciendo una mezcla turbia.

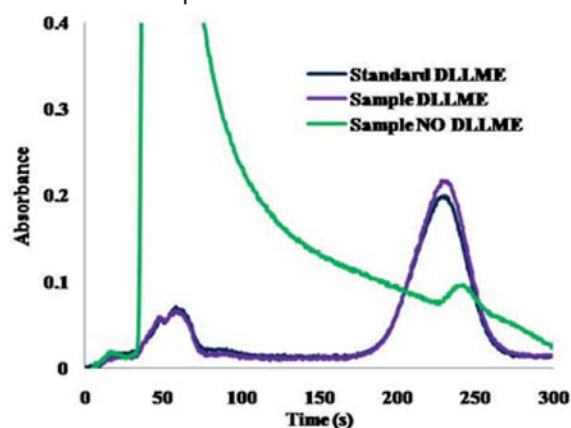


Figura 2. Cromatogramas correspondientes a la inyección directa (Sample NO DLLME) de agua corriente, la cual contiene una concentración de 15 µg L<sup>-1</sup> de benzo(a)pireno. Agua corriente y una disolución estándar (ambas conteniendo 15 µg L<sup>-1</sup> de benzo(a)pireno) utilizando DLLME.

## FORMACIÓN IN SITU DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EMPLEANDO ANTIOXIDANTES NATURALES

Diana Vilela, M<sup>a</sup> Cristina González y Alberto Escarpa  
Departamento de Química Analítica e Ingeniería Química. Universidad de Alcalá.  
28871. Alcalá de Henares. Madrid.

Las nanopartículas metálicas (MeNPs), especialmente las nanopartículas de oro (AuNPs) han captado gran atención durante la última década debido a su potencial aplicación, especialmente en la química de sensores y biosensores dadas sus excelentes propiedades catalíticas, eléctricas y ópticas y en diagnósticos médicos y terapéuticos; sin embargo, rara vez han sido utilizadas en la ciencia de los alimentos. Las MeNPs han sido sintetizadas bien por reducción química de la sal metálica correspondiente, o bien, físicamente por pulverización de la masa metálica. La generación de las AuNPs vía química se lleva a cabo generalmente utilizando el ion citrato como reductor y tensioactivos, polímeros o ligandos orgánicos como agentes estabilizantes de las mismas.

Por otra parte, los antioxidantes naturales tales como los polifenoles son un grupo muy importante de compuestos debido a sus grandes propiedades antioxidantes que se puedan encontrar de forma natural en diferentes tipos de alimentos como los vinos, mieles, frutas y té.

El objetivo de este trabajo de investigación fue explorar las posibilidades analíticas que ofrece el proceso de formación de AuNPs in situ y en medios acuosos, teniendo en cuenta las potenciales propiedades reductoras de los antioxidantes naturales, de amplia distribución en alimentos.

En primer lugar, y tras una adecuada revisión bibliográfica, se procedió a la optimización de las principales variables analíticas que afectan al proceso de formación de AuNPs (pH, adición o no de citrato, naturaleza y concentración del tensioactivo y temperatura) utilizando antioxidantes patrón tales como, ácidos fenólicos (gálico y cafeico), rutina y (+) catequina. Se evaluó muy especialmente el papel del citrato en la formación de AuNPs observándose que, en las condiciones de trabajo establecidas, no había diferencias significativas entre los valores de absorbancia correspondientes al plasmón de las AuNPs, tanto en ausencia como en presencia de citrato. A continuación, se estudió el proceso de formación de AuNPs en medio acuoso utilizando muestras de alimentos con alto contenido polifenólico (vino, frutas, té verde y mieles). En

todos los casos estudiados, las AuNPs fueron generadas por reducción del Au(III) a oro coloidal, a partir de los polifenoles presentes en las diferentes muestras de alimentos y en ausencia completa de citrato. Las AuNPs fueron caracterizadas utilizando tanto espectroscopía UV-Visible como microscopía electrónica de transmisión (TEM). El color, la forma y el tamaño de las AuNPs generadas dependen de la familia y de la cantidad de antioxidantes presentes en las muestras de alimentos, permitiendo distinguir entre ácidos fenólicos (gálico y cafeico) para los que se obtienen disoluciones coloidales de AuNPs de color púrpura (azul) y flavonoides (rutina y (+)-catequina que dan lugar a disoluciones de AuNPs de color rojo.

Por último indicar que, la metodología de formación de AuNPs propuesta en este trabajo de investigación cuya principal aportación radica en la eliminación del citrato como agente formador de las AuNPs y, donde el conjunto de los antioxidantes gobiernan dicha formación in situ, ha demostrado ser una herramienta analítica muy valiosa. En efecto, la generación, rendimiento y caracterización de las AuNPs formadas in situ para cada uno de los antioxidantes y extractos estudiados, ha permitido la evaluación de la actividad antioxidante in vitro y la detección visual de conjuntos estructurales de antioxidantes permitiendo a su vez la estimación de su contenido total. Por otra parte, la formación de AuNPs, ha permitido de manera visual la detección de un conjunto importante de antioxidantes en las diferentes muestras estudiadas y representativas de la dieta mediterránea tales como vinos, frutas, té y mieles. En efecto, mediante la formación de AuNPs, se puede llevar a cabo, de manera selectiva, la detección visual de antioxidantes en determinadas muestras permitiendo diferenciar, por ejemplo, entre muestras de vino tinto frente a vinos rosados y blancos, entre pieles de frutas frente a pulpas y entre mieles oscuras frente a mieles claras.

## ESTRATEGIAS BIOANALÍTICAS PARA EL ANÁLISIS DE LA EXPRESIÓN DIFERENCIAL POR EXPOSICIÓN A MEHG: PROFUNDIZANDO EN LOS MECANISMOS DE TOXICIDAD

J.L. Luque, S. Cuello, I. Ruppen, P. Ximenez, H.B. Shönthaler, K. Ashman, S. Ramos, Y. Madrid, C. Camara  
Dpt. Química Analítica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid. Centro Nacional de Investigaciones Oncológicas (CNIO), Madrid

La elucidación de los mecanismos biomoleculares por los cuales el MeHg ejerce su efecto tóxico así como las posibles vías de detoxificación no se conocen por completo. Con el objetivo de profundizar en estos mecanismos, se utilizaron dos estrategias bioanalíticas de cuantificación que nos han permitido identificar proteínas afectadas por la exposición al MeHg. En una primera aproximación se seleccionó la estrategia denominada SILAC (Stable Isotopic Labeling by Amino Acids in Cell Culture) aplicada a un sistema in-vitro de células de hepatocarcinoma expuestas a MeHg (Figura 1). La estrategia SILAC consiste en marcar metabólicamente las dos poblaciones celulares (con o sin MeHg) diferencialmente con Lys y Arg con  $^{12}\text{C}$  o  $^{13}\text{C}$ , de manera que al realizar el análisis de las muestras conjuntas mediante espectrometría de masas, cada péptido aparece como un doblete, uno procedente del cultivo crecido en medio ligero (Arg/Lys  $^{12}\text{C}$ ) y otro procedente del pesado (Arg/Lys  $^{13}\text{C}$ ). La relación de intensidades entre los péptidos ligero y pesado de cada proteína, se puede correlacionar directamente con la diferencia de concentración de las distintas proteínas en las muestras originales.

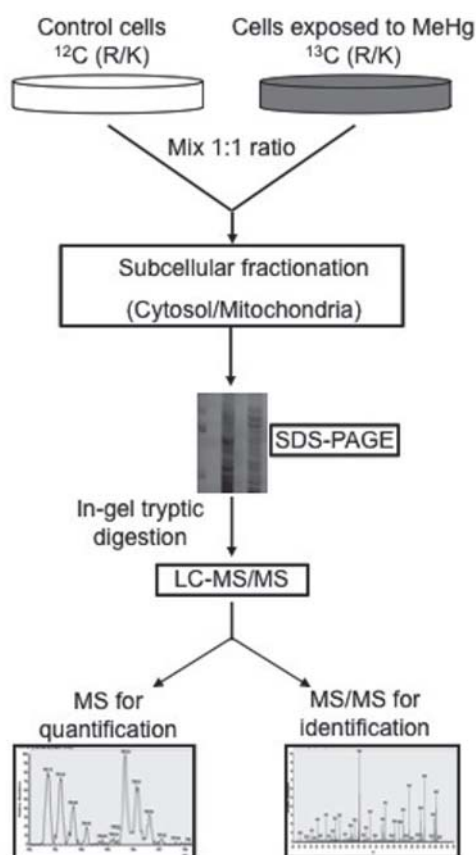


Figura 1. Esquema general de la estrategia SILAC

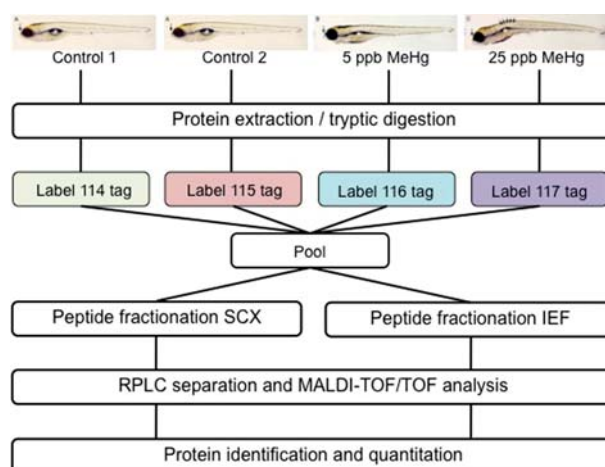


Figura 2. Esquema general de la estrategia iTRAQ

Posteriormente, y mediante la estrategia iTRAQ (Isobaric Tags for Relative and Absolute Quantitation), el estudio se amplió a un sistema in-vivo empleándose el pez cebra como modelo para el estudio (Figura 2). En iTRAQ, las muestras se marcan con tags isobáricos capaces de generar iones reporter diferentes para cada muestra marcada, permitiendo por tanto correlacionar la diferencia de intensidades observada entre los iones reporter de cada péptido, con la diferencia de concentración de las proteínas entre las diferentes muestras analizadas.

La aplicación de ambas estrategias a nuestro estudio permitió la identificación de un elevado número de proteínas de las cuales se seleccionaron aquellas que mostraron un cociente SILAC o iTRAQ diferente de 1, es decir, aquellas proteínas que aparecieron sobreexpresadas o inhibidas en las muestras expuestas a MeHg respecto a las muestras control. El estudio proteómico fue seguido de un estudio bioestadístico de los datos en el que las proteínas de-reguladas se clasificaron según su función biológica y el proceso biológico en el que estuvieran implicadas. Este análisis de los datos ha permitido la identificación de determinadas funciones biológicas y mecanismos celulares implicados en la toxicidad del MeHg tales como el mecanismo de apoptosis, el tráfico intracelular y la cadena de transporte de electrones mitocondrial. Finalmente, un estudio a nivel morfológico e histológico en el modelo del pez cebra permitió corroborar la presencia de determinadas alteraciones durante el desarrollo de estos organismos como consecuencia de su exposición a MeHg.

## DESARROLLO DE MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS PARA ANÁLISIS DE ALTO RENDIMIENTO DE COMBINACIONES FARMACÉUTICAS PARA INHALACIÓN

M. Del Toro Carrión, A. Senso, J.F. Dulsat, A. Massó  
Almirall S.A.

El tratamiento de enfermedades por vía inhalatoria requiere, en muchas ocasiones, la administración de una combinación de principios activos, que al tener como diana diferentes receptores, permite alcanzar un mayor efecto terapéutico. Entre las diversas actividades necesarias para el desarrollo de un medicamento para inhalación, destacan las pruebas de control de sus características aerodinámicas, siendo el test del impactador de cascada la prueba de control más utilizada por la Industria Farmacéutica.

Este ensayo permite cuantificar tanto la cantidad de principio activo que puede potencialmente llegar a los pulmones como su perfil de distribución. Para ello se dosifica directamente el dispositivo inhalador en el impactador y se fracciona la dosis en los diversos compartimentos (normalmente 11, cada uno con un diámetro de selección diferente) en función de, entre otros parámetros, el propio tamaño de partícula del principio activo y sus características aerodinámicas.

Las fórmulas que se utilizan a nivel terapéutico presentan habitualmente concentraciones muy bajas de principio activo por dosis, a veces por debajo de los 3  $\mu\text{g}/\text{dosis}$ . En fórmulas con combinación de principios activos puede haber una gran diferencia entre la dosis de los dos componentes. El fraccionamiento de las dosis en 11 compartimentos genera una gran cantidad de muestras con concentraciones muy diferentes entre sí. Por todo ello, se precisa un método cromatográfico rápido, sensible, con amplio rango lineal y selectivo. A partir de estos puntos críticos, para desarrollar un método apropiado para el análisis de alto rendimiento se pueden llevar a cabo las estrategias que se detallan a continuación.

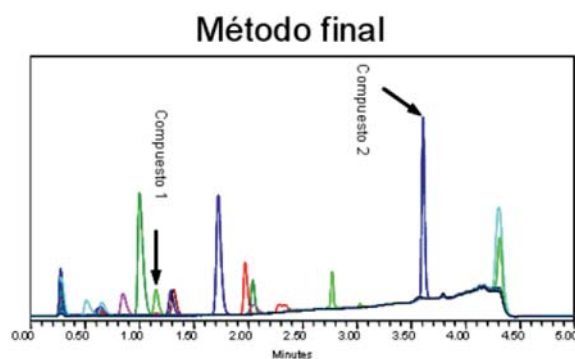
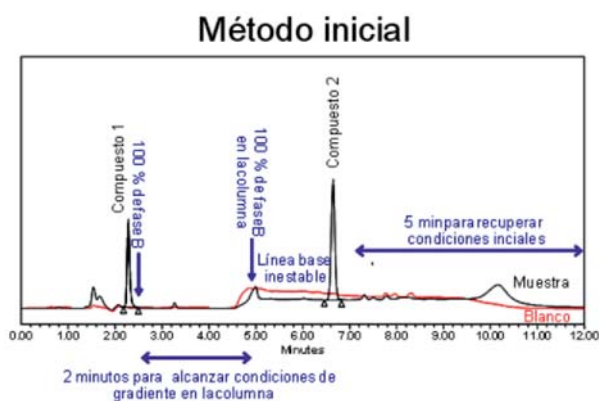
El tiempo de análisis puede ser optimizado usando la tecnología UPLC permite obtener una respuesta

muy rápida durante el programa de gradiente. Esto es especialmente importante dado que en muchas ocasiones los principios activos combinados poseen una polaridad muy diferente que obliga a realizar cambios importantes de gradiente en poco tiempo. Por otro lado, se puede escoger una columna con un contenido en carbono bajo (C8), que proporciona suficiente selectividad para separar los picos de los principios activos y sus impurezas, permitiendo a la vez mantener un tiempo de retención corto.

La sensibilidad se mejora mediante programas gradiente. Otras opciones que se pueden adoptar, algunas veces de manera combinada, son elevar la temperatura, seleccionar el mejor modo de inyección dentro de las posibilidades que ofrecen los equipos de UPLC, o utilizar columnas con diámetro interno mayor para poder incrementar el volumen de inyección.

A partir de estas estrategias, el Departamento de Análisis I+D de Laboratorios Almirall ha desarrollado y validado con éxito varios métodos cromatográficos destinados al análisis de distintas combinaciones de dos principios activos para inhalación, aplicando pequeñas adaptaciones de los programas de gradiente a sus correspondientes características físico-químicas. Estos métodos han demostrado ser altamente selectivos y sensibles (se pueden alcanzar límites de cuantificación alrededor de 0.005  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ), con un intervalo de linealidad que abarca desde el límite de cuantificación hasta 18  $\mu\text{g}/\text{ml}$ .

El beneficio obtenido es fácilmente valorable, dado que se han actualizado métodos HPLC con aproximadamente 12 minutos de cromatograma a métodos UPLC de tan sólo 3 - 5 minutos, lo que ha repercutido, en algunas ocasiones, en un aumento del rendimiento de muestras analizadas por día de hasta cuatro veces.





## ANÁLISIS FORENSE DE TINTAS AZULES DE BOLÍGRAFO MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO, EQUIPADA CON SISTEMA DE ABLACIÓN LÁSER (LA-ICP-MS)

Francisco Alamilla<sup>a,b</sup>, Carmen García-Ruiz<sup>b,c</sup>, Mercedes Torre<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química y Medioambiente, Servicio de Criminalística de la Guardia Civil, C/Guzmán el Bueno 110, 28003 Madrid, España.

<sup>b</sup> Instituto Universitario de Investigación en Ciencias Policiales (IUICP), Edificio de Ciencias, Universidad de Alcalá, Ctra. Madrid-Barcelona Km. 33.600, 28871 Alcalá de Henares (Madrid), España.

<sup>c</sup> Departamento de Química Analítica, Edificio Polivalente de Química, Universidad de Alcalá, Ctra. Madrid-Barcelona Km. 33.600, 28871 Alcalá de Henares (Madrid), España.

El cotejo de impresiones de tintas en documentos presenta un gran interés criminalístico, dado que está asociado a delitos de falsificación documental, estafas, secuestros, suicidios, amenazas, etc. Los objetivos que se persiguen pueden ser muy diferentes: 1) determinar si la tinta de dos o más documentos tiene o no un origen común (comparación de documentos o determinación de la autenticidad de los mismos); 2) conocer la procedencia de la tinta (instrumento de escritura, país de fabricación, etc.); 3) diferenciar entre tintas de distintos fabricantes; 4) determinar el tipo de impresora utilizada, en el caso de documentos impresos o 5) datar documentos. Pese a la importancia del estudio morfológico y examen visual y microscópico de los documentos bajo estudio, el análisis químico de la tinta aporta resultados complementarios y concluyentes sobre un documento cuestionado.

Las técnicas más utilizadas para el análisis químico de tintas han sido la cromatografía en capa fina (TLC), la espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), la microespectrofotometría y la espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF). Sin embargo, solo ha sido posible conseguir con ellas resultados parcialmente satisfactorios, debido al escaso poder discriminatorio de estas técnicas. A diferencia de éstas, las técnicas de análisis elemental, utilizadas para determinar los

elementos traza inorgánicos de las tintas, se caracterizan por elevada capacidad de discriminación. Una de estas técnicas, con gran futuro en sus aplicaciones químico-forenses, es la espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo, equipado con sistema de ablación láser (LA-ICP-MS). Esta técnica analítica presenta numerosas ventajas: es mínimamente destructiva (se requieren trazos de tinta en papel 5 mm); no requiere preparación previa de muestra; es altamente sensible, selectiva y rápida (puede aportar información de más de 20 elementos simultáneamente, en pocos minutos); además, la posibilidad de contaminación de la muestra durante el análisis es muy pequeña, ya que el láser realiza una extracción del material superficial, transportándolo al ICP-MS en forma de aerosol. En la Figura 1 se presenta el esquema general de este instrumento y un ejemplo del consumo de muestra necesario para un análisis de tinta.

En el presente trabajo se ha utilizado LA-ICP-MS para diferenciar las tintas de siete bolígrafos roller (tinta azul): cuatro, de distintos tipos /marcas comerciales (muestras 1, 3, 5 y 7) y tres, de la misma marca y modelo (muestras 2 y 4, del mismo lote, y muestra 6, de un lote distinto). Se han determinado veintiún elementos en dichas tintas: 23Na, 24Mg, 27Al, 29Si, 39K, 42Ca, 49Ti, 51V, 55Mn, 57Fe, 60Ni, 63Cu, 66Zn, 88Sr, 90Zr, 95Mo, 118Sn, 137Ba, 140Ce y 182W. Para llevar a cabo el trabajo, se han trazado líneas paralelas con estos bolígrafos sobre un papel (80 g/Kg) y se han recortado fragmentos pequeños (0,5 x 0,5 cm) del papel con y sin tinta (muestra blanco). Se han realizado tres ablaciones de cada muestra de tinta, seguidas por tres ablaciones del blanco. Por otra parte, se ha utilizado 24Mg (elemento común a las tintas y al papel) como estándar interno, con el fin de corregir la deriva del láser y compensar la pequeña diferencia de masa de muestra ablacionada entre réplicas del análisis.

A partir de los resultados obtenidos, se han identificado los elementos "diana" para cada tinta; estos elementos se han elegido de acuerdo con los siguientes criterios: 1) su señal presenta una buena precisión entre réplicas; 2) distribución homogénea en la muestra; 3) señal superior a la del límite de cuantificación del método analítico y 4)

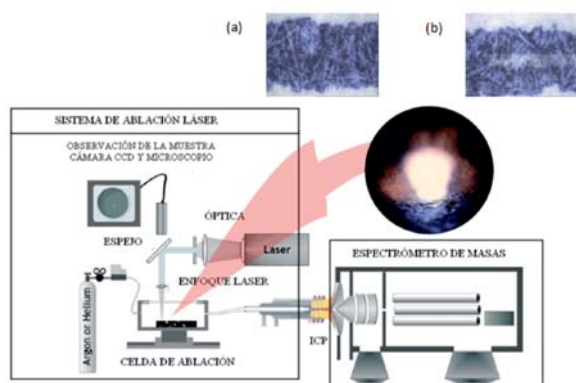


Figura 1. Esquema general de la instrumentación LA-ICP-MS y microplasma generado por la interacción del láser con la superficie de la muestra sólida. Trazo de tinta antes (a) y después (b) del proceso de ablación. (Adaptado de TrAC 2005,24(3):255-265). Modificaciones: J.I. de Sosa.)

variabilidad de señal en una misma muestra (tinta de un bolígrafo) inferior a la variabilidad entre muestras (tintas de distintos bolígrafos). Estos elementos (V51, Cu63, Zn66, Mo95, Sn118, Pb208) son potencialmente discriminantes para las tintas estudiadas. Se comprobó que las correspondientes a Cu/Pb y Cu/V permitían clasificar los distintos tipos de tintas estudiadas de acuerdo con su marca e, incluso para las muestras de la misma marca (2, 4 y 6), la diferencia entre tintas de distintos lotes fue significativa.

Esta técnica y tratamiento de datos están siendo aplicados actualmente en el Servicio de Criminalística de la Guardia Civil en Madrid.

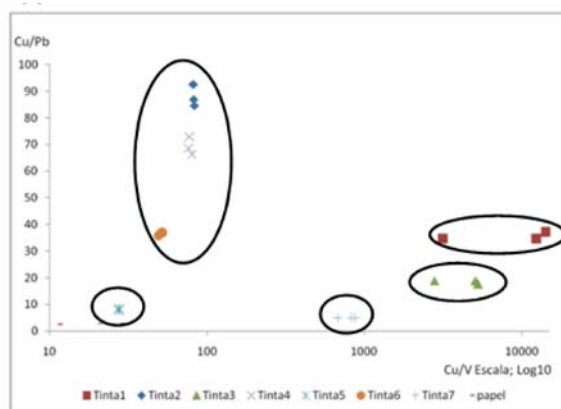


Figura 2. Diferenciación entre tintas de distintos bolígrafos roller de tinta azul, tomando como criterio las relaciones entre señales Cu/Pb y Cu/V, identificados como elementos diana.

## BEHAVIOUR OF FULLERENES AND FULLERENE DERIVATIVES IN CAPILLARY ELECTROPHORESIS

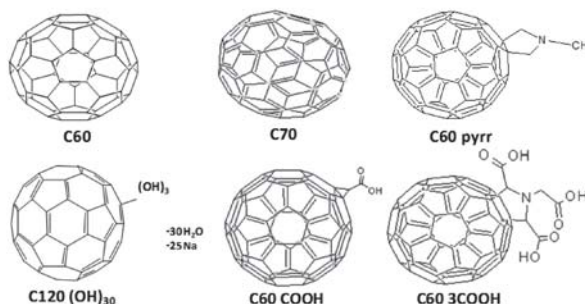
Alina Astefanei, Oscar Núñez, M.T. Galceran

Departament de Química analítica Facultat de Química. Universitat de Barcelona

El objetivo de este trabajo ha sido estudiar el comportamiento de los fullerenos mediante técnicas electroforéticas. Se han utilizado dos técnicas, la electroforesis capilar en medio no acuoso (NACE) y la cromatografía electrocinética micelar (MECC). Los fullerenos C60, C70, la N-metil fulleropirrolidina (C60 pyr) y el ácido 1,2-metanofuleren-C60-61-carboxílico (C60 COOH) han sido estudiados mediante NACE utilizando como electrolito de separación (BGE) bromuro de tetradecilamonio (TDAB) y bromuro de tetraetilamonio (TEAB) en una mezcla de disolventes orgánicos: acetonitrilo, clorobenceno, ácido acético y metanol. La migración de los compuestos en NACE depende de su interacción con las cadenas alquílicas del TDAB y esta interacción está relacionada con la hidrofobicidad de los fullerenos. Cuanto mayor es la hidrofobicidad, mayor es la interacción y por tanto menor es el tiempo de migración. Además, se ha observado que tanto la resolución como la señal de los picos electroforéticos aumentan con la concentración de TDAB. Por su parte, el TEAB, con una cadena alquílica corta, interacciona con la pared del capilar reduciendo el flujo electroosmótico y mejorando la separación. Las condiciones óptimas que permiten la separación de los compuestos estudiados son: TDAB 200 mM y TEAB 40 mM en una mezcla de disolventes, acetonitrilo, clorobenceno, ácido acético, metanol (42:42:10:6, v/v/v/v). Los buenos resultados obtenidos permiten proponer este método para la determinación de fullerenos en productos cosméticos.

MECC ha sido la técnica escogida para estudiar el comportamiento de los fullerenos de características aniónicas. En este trabajo se han estudiado el

polihidroxi fullereno (C120 (OH)<sub>30</sub>) y dos fullerenos con grupos carboxílicos, el C60 COOH y el C60 pirrolidina tris ácido carboxílico (C60 3COOH). Los patrones en agua de los derivados carboxílicos de los fullerenos que son muy poco solubles, se han obtenido a partir de disoluciones en tetrahidrofurano mediante un intercambio de disolvente. El C120 (OH)<sub>30</sub> más soluble, ha podido ser disuelto directamente en agua. El BGE utilizado en este caso consiste en una disolución de SDS en tampón tetraborato de sodio-fosfato de sodio 1:1 (v/v). Se ha evaluado el efecto de la concentración de SDS así como el tipo y la concentración de tampón. El aumento de la concentración de SDS permite mejorar sustancialmente la forma de los picos correspondientes a los fullerenos C120 (OH)<sub>30</sub> y C60 COOH. En cambio, para el fullereno C60 3COOH concentraciones elevadas de SDS provocan un desdoblamiento del pico electroforético probablemente debido a los equilibrios ácido base del compuesto. Actualmente para profundizar en el estudio del comportamiento de este compuesto en MECC se están evaluando otros parámetros tales como la naturaleza y el pH del tampón.



## OPINIÓN: QUÍMICA ANALÍTICA .. ¿INSTRUMENTAL? Luís Cuadros Rodríguez (UGR)

Todavía hoy resulta bastante habitual encontrar en nuestros planes de estudio módulos-materias-asignaturas, o bloques dentro de una asignatura, con la denominación de "Química Analítica Instrumental". Incluso a veces se utiliza este término para definir el perfil docente o investigador en algún concurso de acceso a plazas de Profesor de Universidad en nuestra área de conocimiento. El objetivo de este artículo es precisamente plantear si dicha denominación está siendo utilizada de forma adecuada.

Gramaticalmente la denominación está constituida por un sustantivo "química" y dos adjetivos calificativos "analítica" e "instrumental". Nos centraremos precisamente en el significado del segundo adjetivo ya que la pertinencia del primero afortunadamente ya no está en entredicho. Aun a riesgo de parecer de irreverente con los colegas, pienso que podría ser conveniente recordar el significado del término "adjetivo calificativo". Se define como la palabra que acompaña al sustantivo para expresar una cualidad (o característica) del objeto que representa (Diccionario de la Lengua Española, versión online, RAE 2011). En nuestro caso, el hecho de calificar la "química analítica" como "instrumental" debería tener por objetivo el diferenciarla de otras "químicas analíticas" que podrían ser consideradas como similares. Por tanto es lógico considerar que si hay una química analítica "instrumental", debe haber al menos una química analítica "no instrumental", sea cual sea la denominación que la califique. Sin embargo, si lo pensamos detenidamente, encontramos problemas para decidir cuál es esa otra química analítica.

Todos conocemos que el término de "instrumental" se acuñó en el ámbito del análisis químico, en contraposición al análisis "clásico" gravimétrico y volumétrico. Por ello, el análisis instrumental sería, desde un punto de vista tradicional, aquel que utiliza instrumentos que miden magnitudes analíticas diferentes a la masa resultante después de un proceso químico o al volumen necesario de un reactivo en disolución para completar una reacción química, siempre de estequiometría bien conocida.

Sin embargo esta acepción, aún profusamente utilizada, conlleva dos incoherencias evidentes. La primera es derivada del hecho de extrapolar un concepto que es característico del análisis químico a la química analítica. Seguramente todos hacemos hincapié en la diferencia entre ambos términos, pero inexplicablemente luego tenemos

tendencia a seguir utilizándolos de forma indistinta. La segunda proviene del hecho del propio significado de la palabra instrumento, ya que en este contexto los químicos analíticos no consideraríamos como tales a las balanzas o a las buretas (!).

Llegado a este punto, creo necesario revisar de nuevo el significado correcto del vocabulario que estamos tratando. Genéricamente, un instrumento sería un objeto diseñado para usarse en una actividad concreta (Diccionario de la Lengua Española, Espasa Calpe 2005). Y precisando un poco más, un instrumento de medida es un dispositivo utilizado para realizar mediciones, solo o asociado a uno o varios dispositivos suplementarios (Vocabulario Internacional de Metrología, BIPM 2008).

Desde este punto de vista, es difícil pensar en un análisis químico "no instrumental", que no utilice un instrumento de medida. Incluso los denominados "métodos clásicos de análisis" siempre han utilizado instrumentos (como ya se ha comentado, balanzas y buretas), y actualmente más ya que, salvo en aplicaciones muy rutinarias llevadas a cabo en laboratorios poco dotados, se utilizan comúnmente valoradores automáticos, balanzas de humedad, o incluso analizadores volumétricos o gravimétricos que realizan también la preparación de muestra (por ejemplo, los analizadores Kjeldahl o los analizadores del contenido de grasa en un alimento). Los químicos analíticos no deberíamos pasar por alto la oportunidad de introducir estos equipos (instrumentos) cuando se habla del análisis volumétrico o gravimétrico.

Y obviamente, si todos los análisis químicos son instrumentales, no debería tener sentido hablar de química analítica instrumental. Posiblemente haya llegado la hora de abandonar las clasificaciones basadas en el uso de las denominaciones de "métodos clásicos" y "métodos instrumentales", ya sin vigencia, y evitar así esta fuente de confusión que propaga una visión de la química analítica poco actual

**Productos Analítica / Sigma-Aldrich**  
 Descubre el mundo analítico para sus Aplicaciones Analíticas

**SUPELCO Analytical**  
**Fluka Analytical**

Sigma-Aldrich Química  
 Póveda de Riviente, 3  
 28760 TRES GANTOS

sigm 情僅新ich.com/慮 儀ytic僅



CTQ2011-14060-E (subprograma BQU)

Número 36, Diciembre 2011



# ANÁLITICA ACTUALIDAD