



GIR: OLFATOMETRÍA ELECTRÓNICA (OLFATOUSAL) Universidad de Salamanca



HISTORIA DEL GRUPO

El grupo de investigación OLFATOUSAL inició sus trabajos de investigación hace más de veinticinco años y desarrolla su actividad en el Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología de la Universidad de Salamanca en la Facultad de Ciencias Químicas.

Con la llegada de las nuevas políticas de las universidades el grupo fue reconocido como GIR de la USAL el 30 de junio de 2005. Posteriormente fue considerado grupo de excelencia de la Junta de Castilla y León en noviembre de 2007 y unidad de investigación consolidada también de la Junta de Castilla y León en julio de 2015.

En la actualidad el grupo está formado por los profesores permanentes Dr. B. Moreno Cordero, Dr. J. L. Pérez Pavón, Dr. C. García Pinto, Dra. M. E. Fernández Laespada, Dr. M. del Nopal Sánchez y la profesora ayudante doctor A. M. Casas Ferreira. Al grupo pertenecen también, el investigador postdoctoral Dr. J. Peña González y las estudiantes pre-doctorales P. Martín Santos y M. T. Fernández del Campo García.

El grupo dispone de su propia página web (<http://diarium.usal.es/olfatousal/>) con actualización constante como una de las formas de difusión de los resultados obtenidos. La investigación ha estado financiada con proyectos de investigación competitivos financiados por diferentes organismos públicos (tanto nacionales como autonómicos) y diversos contratos de investigación con entidades privadas.

ETAPAS EN LA INVESTIGACIÓN

Inicialmente, la investigación estuvo centrada en tres líneas diferentes. En la primera de ellas, se utilizaron sistemas micelares y polímeros acuosolubles como medios para evitar o minimizar la utilización de disolventes orgánicos y solventar los problemas de la baja solubilidad

en medio acuoso de muchos ligandos y quelatos. Con esta estrategia, se propusieron nuevas determinaciones de lantánidos utilizando un sistema FIA sencillo y la determinación de diversos cationes en presencia del polímero acuosoluble polivinilpirrolidona (PVP).

También se propuso una determinación sencilla, barata y rápida de trazas de Th y U a través de un contrato con la empresa nacional del uranio (ENUSA).

En segundo lugar, se desarrollaron diversas aplicaciones analíticas para la determinación de analitos en matrices tan complejas como petróleos crudos, gasolinas y diésel previa separación a través de membranas antes de su separación cromatográfica. En la última de estas líneas iniciales se utilizaron también disoluciones micelares como fases móviles en cromatografía líquida. Este hecho permitió proponer un nuevo procedimiento para la determinación de cefalosporinas así como interpretar el mecanismo de retención de estas especies doblemente iónicas.

La tercera de las líneas estuvo centrada en la separación de fases que experimentan algunos tensoactivos no iónicos cuando se calientan por encima de su temperatura de punto nube. Este fenómeno se utilizó para proponer metodologías basadas en esquemas separación-preconcentración de diversos analitos de interés medioambiental como paso previo a su determinación mediante análisis por inyección en flujo o cromatografía líquida de alta resolución.

A finales de los años 90 el grupo comenzó a utilizar "narices electrónicas" basadas en sensores de gases de óxidos metálicos de la casa ALPHA MOS y un sistema de la casa Agilent Technologies (Chemical Sensor HP4440 A, modificado). Esta instrumentación, muy novedosa en aquel momento en España, está basada en el acoplamiento directo de un generador de espacio de cabeza a un conjunto de sensores de gases o a un espectrómetro de masas cuadrupolar.

Con esta instrumentación, el grupo propuso metodologías analíticas no separativas (enose-MS) en campos tan diversos como el agroalimentario, el ambiental, el farmacéutico o el biomédico. La utilización de un cromatógrafo de gases equipado con un PTV como inyector permitió, en condiciones adecuadas, proponer tanto metodologías no separativas como separativas mejorando la sensibilidad de los procedimientos.

Una ampliación de las posibilidades instrumentales permitió usar diversas configuraciones: HS-MS, HS-fastGC-MS, HS-PTV-MS, HS-PTV-fastGC-MS y la inclusión de técnicas de derivatización DER-HS-MS, DER-HS-PTV-MS y DER-HS-PTV-fastGC-MS y MEPS-PTV-fastGC-MS para

mejorar las características físico-químicas de los diversos analitos estudiados tanto en metodologías separativas como no separativas.

Desde el punto de vista de analitos de interés biomédico y en colaboración con el Hospital Virgen Vega de Salamanca, recientemente se han propuesto nuevas metodologías analíticas (separativas y no separativas) para la detección y cuantificación de biomarcadores volátiles de cáncer de pulmón y próstata utilizando muestras tomadas de forma no invasiva (orina y saliva). Entre los compuestos estudiados se encuentran hidrocarburos alifáticos (C8-C14), hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno y estireno), alcoholes (2-etil-1-hexanol, 2-etil-4-metil-1-pentanol, 3-metil-1-butanol y 2-propil-1-pentanol), aldehídos (benzaldehído, pentanal, hexanal, heptanal, octanal, nonanal y decanal), aminoácidos, limoneno y poliaminas.

Además, en colaboración con el cuerpo de bomberos del ayuntamiento de Salamanca se estudiaron biomarcadores de exposición (hidrocarburos policíclicos aromáticos) en muestras de saliva y orina.

A pesar de las ventajas de las estrategias no separativas basadas en HS-MS, la principal limitación radica en que no es posible llevar a cabo el análisis de compuestos no volátiles. Actualmente se está trabajando en la determinación de analitos no volátiles de interés clínico utilizando la idea de una "nariz electrónica" inyectando la muestra directamente en una fuente de electroespray y utilizando un analizador de triple cuadrupolo.

ALGUNOS TRABAJOS REPRESENTATIVOS DE CADA ETAPA

Título: *Spectrophotometric determination of aluminium with alizarin red S sensitized with polyvinylpyrrolidone.*
Autores: J. Hernández Méndez, R. Carabias Martínez, B. Moreno Cordero, L. Gutiérrez-Dávila.
Revista: *Analytica Chimica Acta* 149, 379-383 (1983).

Título: *Application of a nested-loop system for the simultaneous determination of thorium and uranium by flow-injection analysis.*
Autores: J. L. Pérez Pavón, B. Moreno Cordero, J. Hernández Méndez, R. M. Isidro Agudo.
Revista: *Analytical Chemistry* 61, 1789-1791 (1989).

Título: *Reversed injector loading technique for simultaneous determinations by flow injection analysis.*
Autores: J. L. Pérez Pavón, C. García Pinto, B. Moreno Cordero, J. Hernández Méndez
Revista: *Analytical Chemistry* 62 (21), 2405-2408 (1990).

Título: *Detection of slightly soluble systems by means of organized media in flow-injection analysis.*
Autores: B. Moreno Cordero, J. L. Pérez Pavón.
Revista: *Analytica Chimica Acta* 234, 239-245(1990).

Título: *Flow-injection determination of thorium and uranium after on-line ion-exchange preconcentration on Dowex 50-X8.*

Autores: J. L. Pérez Pavón, C. García Pinto, E. Rodríguez García, B. Moreno Cordero.
Revista: *Analytica Chimica Acta* 264, 291-296 (1992).

Título: *Cloud point preconcentration and high-performance liquid chromatographic analysis with electrochemical detection.*

Autores: C. C. García Pinto, J. L. Pérez Pavón, B. Moreno Cordero.
Revista: *Analytical Chemistry* 64 (20), 2334-2338 (1992).

Título: *Cloud point preconcentration and high performance liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons with fluorescence detection.*

Autores: C. C. García Pinto, J. L. Pérez Pavón, B. Moreno Cordero.
Revista: *Analytical Chemistry* 66, 874-881(1994).

Título: *Cloud point preconcentration and high-performance liquid chromatographic determination of organophosphorus pesticides with dual electrochemical detection.*

Autores: C. García Pinto, J. L. Pérez Pavón, B. Moreno Cordero.
Revista: *Analytical Chemistry* 67, 2606-2612(1995).

Título: *Micellar liquid chromatography of zwitterions: retention mechanism of cephalosporins.*

Autores: C. García Pinto, J. L. Pérez Pavón, B. Moreno Cordero.
Revista: *Analyst* 120, 53-62(1995).

Título: *Continuous membrane extraction of phenols from crude oils followed by high-performance liquid chromatographic determination with electrochemical detection.*

Autores: M. T. García Sánchez, J. L. Pérez Pavón, B. Moreno Cordero.
Revista: *Journal of Chromatography A* 766, 61-69(1997).

Título: *Automated on-line membrane extraction liquid chromatographic determination of phenols in crude oils, gasolines and diesel fuels.*

Autores: M. E. Fernández Laespada, J.L. Pérez Pavón, B. Moreno Cordero.
Revista: *Journal of Chromatography A* 852, 395-406 (1999).

Título: *Classification of vegetable oils by linear discriminant analysis of electronic nose data.*

Autores: Y. González Martín, J. L. Pérez Pavón, B. Moreno Cordero, C. García Pinto.
Revista: *Analytica Chimica Acta* 384, 83-94(1999).

Título: *Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors and pattern recognition techniques: characterisation of vegetable oils.*

Autores: Y. González, M. C. Cerrato Oliveros, J. L. Pérez Pavón, C. García Pinto, B. Moreno Cordero

Revista: *Analytica Chimica Acta* 449, 69-80 (2001).

Título: *Detection of adulterants in olive oil by headspace-mass spectrometry.*

Autores: I. Marcos Lorenzo, J. L. Pérez Pavón, M. E. Fernández Laespada, C. García Pinto, B. Moreno Cordero.

Revista: *Journal of Chromatography A* 945, 221-230 (2002).

Título: *Calibration transfer for solving the signal instability in quantitative headspace-mass spectrometry.*

Autores: J. L. Pérez Pavón, M. del Nogal Sánchez, C. García Pinto, M. E. Fernández Laespada, B. Moreno Cordero.

Revista: *Analytical Chemistry* 75, 6361-6367 (2003).

Título: *Strategies for qualitative and quantitative analyses with mass spectrometry-based electronic noses.*

Autores: J. L. Pérez Pavón, M. del Nogal Sánchez, C. C. García Pinto, M. E. Fernández Laespada, B. Moreno Cordero, A. Guerrero Peña

Revista: *Trends in Analytical Chemistry* 25, 257-266 (2006).

Título: *Use of mass spectrometry methods as a strategy for detection and determination of residual solvents in pharmaceutical products.*

Autores: J. L. Pérez Pavón, M. del Nogal Sánchez, C. C. García Pinto, M. E. Fernández Laespada, B. Moreno Cordero.

Revista: *Analytical Chemistry* 78, 4901-4908 (2006).

Título: *Mass Spectrometry-Based Electronic Nose for Bioanalysis.*

Autores: J. L. Pérez Pavón, M. del Nogal Sánchez, A. M. Casas Ferreira, B. Moreno Cordero.

Capítulo Libro: *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation.* John Wiley & Sons, Ltd. 1-9 (2017).

Título: *Analysis of class 1 residual solvents in pharmaceuticals using headspace-programmed temperature vaporization-fast gas chromatography-mass spectrometry.*

Autores: J. L. Pérez Pavón, M. del Nogal Sánchez, M. E. Fernández Laespada, C. C. García Pinto, B. Moreno Cordero.

Revista: *Journal of Chromatography A* 1141,123-130 (2007).

Título: *Simultaneous determination of gasoline oxygenates and benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in water samples using headspace-programmed temperature vaporization-fast gas chromatography-mass spectrometry.*

Autores: J. L. Pérez Pavón, M. del Nogal Sánchez, M. E. Fernández Laespada, B. Moreno Cordero.

Revista: *Journal of Chromatography A* 1175, 106-111(2007).

Título: *Determination of filbertone in spiked olive oil samples using headspace-programmed temperature vaporization-gas chromatography-mass spectrometry.*

Autores: J. L. Pérez Pavón, M. del Nogal Sánchez, M. E. Fernández Laespada, B. Moreno Cordero.

Revista: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 394 (5), 1463-1470

Título: *Determination of suspected allergens in cosmetic products by headspace-programmed temperature vaporization-fast gas chromatography-quadrupole mass spectrometry.*

Autores: M. del Nogal Sánchez, J. L. Pérez-Pavón, B. Moreno Cordero

Revista: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 397 (6), 2579-2591(2010).

Título: *Fast analytical methodology based on mass spectrometry for the determination of volatile biomarkers in saliva.*

Autores: M. del Nogal Sánchez, E. Hernández García, J. L. Pérez Pavón, B. Moreno Cordero

Revista: *Analytical Chemistry* 84, 379-385 (2011).

Título: *Sensitivity enhancement in the determination of volatile biomarkers in saliva using a mass spectrometry-based electronic nose with a programmed temperature vaporizer.*

Autores: M. del Nogal Sánchez, P. A. Callejo Gómez, J. L. Pérez Pavón, B. Moreno Cordero, A.P. Crisolino Pozas, A. Sánchez Rodríguez

Revista: *Analytical Chemistry* 86, 7890-7898(2014).

Título : *Use of microextraction by packed sorbents and gas chromatography-mass spectrometry for the determination of polyamines and related compounds in urine.*

Autores: A. M. Casas Ferreira, B. Moreno Cordero, A. P. Crisolino Pozas, J. L. Pérez Pavón.

Revista: *Journal of Chromatography A* 1444, 32-41(2016).

Título: *Quantitative and qualitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in urine samples using a non-separative method based on mass spectrometry.*

Autores: P. Martín Santos, M. del Nogal Sánchez, J. L. Pérez Pavón, B. Moreno Cordero.

Revista: *Talanta* 181, 373-379(2018).

Título: *Urinary volatile fingerprint based on mass spectrometry for the discrimination of patients with lung cancer and controls.*

Autores: A. García Ramos, A. Pérez Antón, M. del Nogal Sanchez, J. L. Pérez Pavón, B. Moreno Cordero.

Revista: *Talanta* 174, 158-164(2018).