

ESPECTROSCOPÍA ATÓMICA-MASAS Y QUÍMICA ANALÍTICA EN CONDICIONES EXTREMAS:
LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN ACTUALES SOBRE AVANCES EN TÉCNICAS DE MICROEXTRACCIÓN

Montserrat Hidalgo, Lorena Vidal, Miguel Ángel Aguirre, Antonio Canals
Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología. Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante. Apdo. 99, 03080, Alicante

Microextracción y espectroscopía de plasmas producidos por láser (LIBS)

Una de las líneas de investigación del grupo está dedicada al desarrollo de metodologías analíticas basadas en la técnica LIBS. Aunque las actividades realizadas en esta área abarcan el uso de LIBS para el análisis de muestras de distinta naturaleza, una gran parte de la investigación está enfocada a la mejora de la técnica para su uso en el análisis de muestras líquidas.

Nuestro interés en el análisis de líquidos mediante LIBS se fundamenta en la creciente demanda actual de sistemas analíticos portátiles y automáticos, capaces de actuar como sistemas de alerta rápida ante posibles problemas de contaminación ambiental, de producción industrial, etc. Como es bien sabido, LIBS es una técnica de análisis elemental que ofrece grandes ventajas en cuanto a portabilidad y automatización, lo que la hace muy atractiva para análisis *in-situ* y en tiempo real. Como contrapartida, su punto más vulnerable reside en su baja sensibilidad, en muchos casos inferior a la demandada para determinadas aplicaciones. Esta desventaja es especialmente significativa para el caso de aplicaciones, tan importantes y numerosas, como son las que envuelven el análisis de líquidos. Debido a esto, podría decirse que el análisis de muestras líquidas es, actualmente, el talón de Aquiles de la técnica, haciéndola poco competitiva frente a otras técnicas bien establecidas y dificultando su uso como sistema analítico portátil.

Es por esta razón que desde hace varios años nuestro grupo está dedicando una buena parte de su actividad investigadora al estudio de posibles vías para la sensibilización del análisis de líquidos mediante LIBS, evaluando diferentes estrategias de preparación de muestras que permitan disminuir los límites de detección del método (generalmente del orden de mg Kg^{-1} , para líquidos sin etapa de preparación) y que sean fácilmente integrables con la etapa de detección. Estos estudios se han enfocado principalmente en la aplicación de procedimientos de microextracción, tanto en su modalidad líquido-líquido como en fase sólida, como etapa previa a la detección por LIBS.

Como se muestra en la Figura 1 y en la Tabla 1 más adelante, algunos de los procedimientos desarrollados se han basado en la aplicación de diferentes modalidades de microextracción líquido-líquido (*Liquid-Liquid microextraction*, LLME) para la extracción de diferentes metales en muestras acuosas, con posterior análisis del extracto mediante LIBS. En concreto, se ha estudiado las posibilidades que ofrecen las modalidades de microextracción en gota suspendida (*Single Drop Microextraction*, SDME) [1] y microextracción líquido-líquido dispersiva (*Dispersive Liquid-Liquid microextraction*, DLLME) [2-5] para la sensibilización del análisis de este tipo de muestras. Como puede verse en la Tabla 1, mediante la aplicación de estas metodologías LLME se ha conseguido alcanzar límites de detección del orden de $\mu\text{g Kg}^{-1}$ para diferentes metales de interés medioambiental o para la salud, en particular con el uso de la modalidad DLLME. Además, la aplicación de procedimientos DLLME ha permitido ampliar las aplicaciones de LIBS a estudios de especiación [4]. A pesar de las ventajas que ofrecen estos procedimientos LLME para el análisis LIBS de muestras líquidas, un inconveniente importante es su

difícil automatización e integración con la etapa de detección, por lo que sería complicada su aplicación en el desarrollo de un sistema de medida *in-situ* y en tiempo real basado en LIBS. Esto se debe fundamentalmente a la laboriosidad experimental de los procedimientos de microextracción empleados, como se observa de la Figura 2. Todos ellos necesitan de una primera etapa de quelación de los metales presentes en la muestra, seguida de una segunda etapa de extracción en la que el reactivo extractante debe sumergirse en la muestra a analizar (SDME, Figura 2a) [1] o dispersarse en ella (DLLME, Figura 2b) [2-5]. Posteriormente, el extracto enriquecido con el(los) analito(s) debe separarse de la disolución de muestra, siendo necesaria una etapa de centrifugación en el caso de DLLME. Finalmente, y debido a las dificultades experimentales que presenta LIBS para el análisis directo de líquidos (*e.g.*, salpicaduras), el micro-volumen de extracto debe ser acondicionado antes de la etapa de detección mediante su secado sobre un sustrato sólido adecuado.

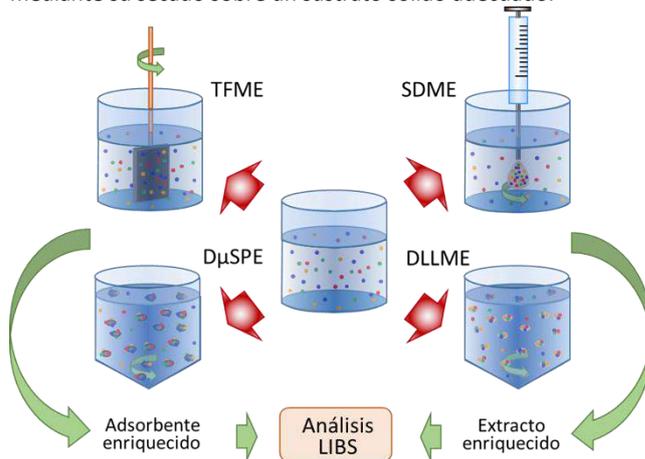


Figura 1. Procedimientos de microextracción utilizados como etapa previa a la detección mediante LIBS.

Como alternativa para resolver estos problemas, e intentando mantener al mismo tiempo las ventajas que pueden ofrecer los procedimientos de microextracción, nuestro grupo está desarrollando metodologías de análisis LIBS basadas en la aplicación de procedimientos de microextracción en fase sólida (*Solid Phase Microextraction*, SPME). Al igual que LLME, los procedimientos SPME se caracterizan por su elevada eficiencia. Sin embargo, actualmente existe una amplia variedad de procedimientos SPME, algunos de los cuales son bastante más simples y fácilmente automatizables que los procedimientos LLME. Además, debido al auge en el desarrollo de novedosos materiales nanoestructurados, existe también una gran variedad de sólidos con gran capacidad de adsorción que pueden ser utilizados en SPME. Por último, conviene resaltar la ventaja que ofrecen estos procedimientos de cara a la etapa de detección con LIBS. Mediante SPME los analitos quedan retenidos en un soporte sólido, que puede considerarse la matriz ideal para un análisis LIBS. Por otro lado, la etapa de desorción/elución de los analitos de los adsorbentes sólidos y su transporte hacia el instrumento de medida, ineludibles en los procedimientos analíticos que

utilizan técnicas de detección convencionales, no son necesarias con la detección mediante LIBS, ya que los analitos pueden ser interrogados directamente en el sustrato sólido donde han quedado retenidos. Esto último acentúa la sinergia de los procesos de extracción mediante la utilización de la modalidad SPME, como etapa de preparación de muestra, y detección LIBS.

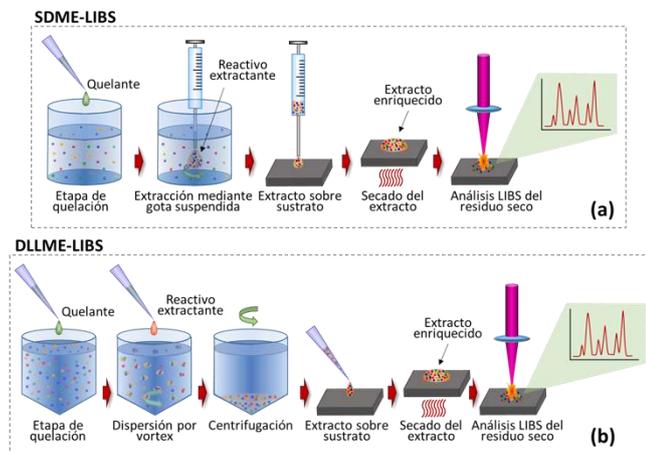


Figura 2. Procedimientos experimentales utilizados en los procesos de microextracción SDME y DLLME.

Nuestro grupo se encuentra actualmente evaluando diferentes modalidades SPME, así como diferentes materiales adsorbentes, que puedan ser utilizados en combinación con LIBS para la determinación elemental a nivel de trazas en muestras acuosas. Como puede observarse en la Figura 1 y la Tabla 1, los estudios han estado centrados en la aplicación de dos modalidades SPME: (i) microextracción en fase sólida dispersiva (*Dispersive Micro Solid-Phase Extraction, D μ SPE*) y (ii) microextracción en película delgada (*Thin-Film Microextraction, TFME*). Los materiales evaluados como adsorbentes han sido, hasta el momento, materiales nanoestructurados de naturaleza carbonosa, tales como carbón activado (CA), óxido de grafeno (OG), nanotubos de carbono (NTC) o carbono decorado con nanopartículas de plata (AgNP-C). La metodología D μ SPE, aunque desaconsejable desde el punto de vista de su futura automatización, fue utilizada inicialmente como método rápido para evaluar la viabilidad del concepto SPME-LIBS como metodología de análisis. Esta elección se debió a que D μ SPE puede considerarse un procedimiento relativamente fácil, aunque laborioso, desde el punto de vista experimental, tal y como se observa en la Figura 3a. En este estudio, además, se evaluó la posibilidad de eliminar la etapa de quelación del procedimiento de microextracción mediante el uso de óxido de grafeno como adsorbente, debido a la capacidad de este material para extraer iones metálicos por interacción con los grupos funcionales oxigenados de su superficie. Como puede observarse de la Tabla 1, con el uso de procedimientos SPME en su modalidad D μ SPE pueden alcanzarse límites de detección por debajo de 105 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ y 45 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ para diferentes metales, utilizando como adsorbente CA y OG, respectivamente. Los métodos D μ SPE-LIBS desarrollados basados en CA y OG se caracterizaron por necesitar una cantidad mínima de material adsorbente (*i.e.*, 300 - 400 μg) y cortos tiempos de extracción (*i.e.*, 5-10 min). Además, se comprobó que mediante el uso de OG no solo se conseguía una disminución en los límites de detección en comparación con CA (Tabla 1), sino que se simplificaba el procedimiento de extracción al eliminarse la etapa de quelación [6] (Figura 3a).

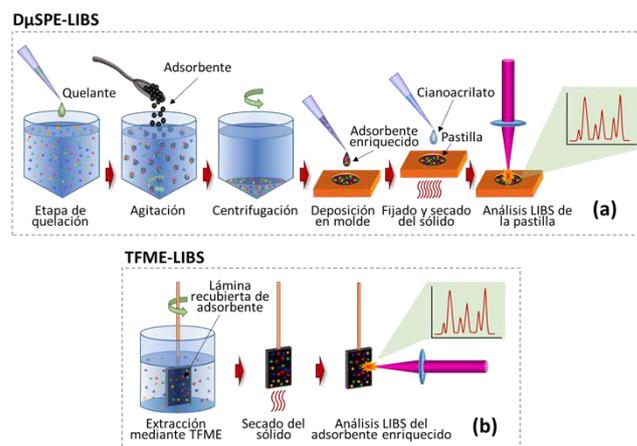


Figura 3. Procedimientos experimentales utilizados en los procesos de microextracción D μ SPE y TFME.

En la actualidad, y con vistas al desarrollo de un método que permita combinar de manera fácil y automática las etapas de microextracción y de detección por LIBS, se está trabajando en el uso de la modalidad TFME como procedimiento de preparación de la muestra. En TFME (Figura 1), una fina lámina de un sustrato sólido, recubierta con un material adsorbente, se suspende del extremo de una varilla y se sumerge en la disolución a analizar, haciéndola rotar constantemente para favorecer el proceso de extracción. Tras la extracción, la lámina recubierta se retira de la disolución y, sin necesidad de procedimiento alguno de desorción o elución de los analitos adsorbidos, se analiza mediante LIBS (Figura 3b). De esta forma, mediante la elección de un material adsorbente adecuado que permita eliminar la etapa de quelación de los metales, el proceso de análisis quedaría reducido a las tres únicas etapas que se muestran en la Figura 3b: extracción, secado del adsorbente y análisis LIBS. Además, la etapa de secado, que en los experimentos actuales se realiza de forma manual depositando la lámina sobre una placa caliente, no presentaría grandes inconvenientes para su futura automatización, posibilitando así la completa integración de las etapas de extracción y detección.

Los experimentos que se están llevando a cabo actualmente en nuestro laboratorio están encaminados a optimizar el procedimiento TFME, con el objetivo de alcanzar la mayor sensibilidad y reproducibilidad posible en los resultados analíticos obtenidos a partir del análisis LIBS de los adsorbentes. Entre otros aspectos, se están estudiando: (i) diferentes sustratos sólidos para utilizar como lámina delgada (*e.g.*, cerámica, láminas de vidrio, obleas de silicio, entre otros) que sean adecuados tanto para su recubrimiento con el material adsorbente como para el análisis LIBS (*e.g.*, mínimas interferencias espectrales, posibilidad de intensificación de la señal LIBS, etc), (ii) distintos materiales adsorbentes (actualmente materiales nanoestructurados en base carbono, pero se pretende ampliar el estudio a otro tipo de nanomateriales, como nanomateriales en base silicio, etc) y (iii) diferentes métodos para la fabricación de películas delgadas formadas con el material adsorbente. En particular, este último aspecto es de gran trascendencia para el desarrollo de metodologías TFME-LIBS sensibles y reproducibles, ya que el grosor y la homogeneidad del recubrimiento del material adsorbente tiene una enorme influencia en el procedimiento de microextracción y en la reproducibilidad e intensidad de la señal LIBS obtenida.

Tabla 1. Metodologías LLME-LIBS y SPME-LIBS evaluadas

Metodología	Analitos	Extractante/ adsorbente	Quelante	LOD ($\mu\text{g Kg}^{-1}$)	Muestra real/certificada (recuperación, %)	Referencia
SDME-LIBS	Zn, Mn, Cu, Ni, Cr	Tolueno	APDC	21(Zn) – 301 (Mn)	Estuarine water (e) (96 – 112)	[1]
DLLME-LIBS	Zn, Mn, Cu, Ni, Cr	Tetracloruro de carbono	APDC	18(Zn)-107(Ni)	Estuarine water (e) 81-109	[2]
DLLME-LIBS	Cd, Ni, Zn	1-undecanol	PAN	5.2(Cd)-23(Ni)	Estuarine water (e) (104-109)	[3]
DLLME-LIBS	Cr(III)/Cr(VI) (especiación)	1-undecanol	DDTC	3.1	Hard drinking water (e) (92–Cr(III))	[4]
DLLME-LIBS	V, Mo	1-undecanol	8-HQ	5(V), 30(Mo)	Beef liver (e) (f) (103 – Mo)	[5]
D μ SPE-LIBS	Zn, Cd, Mn, Ni, Cr, Pb	CA OG	DDTC (d)	25(Cd)-101(Zn) 8(Cr)-44(Zn)	Tap water (g)(h) (98-110)	[6]
TFME-LIBS	Mn, Ni, Cr, Pb	OG (a) NTC (a) AgNP-C (a)	(d) DDTC DDTC	48(Cr)-182(Ni) 74(Ni)-134(Pb) 32(Ni)-82(Pb)	Mineral water (g)(h) (85-110)	(j)
TFME-LIBS	Ni, Cu, Cr, Pb	OG (b)	(d)	30(Cr)-60(Ni)	Mineral water (g)(h) (102-107)	(j)
TFME-LIBS	Ni, Cu, Pb, Cr	OG (c)	(d)	14(Pb)-15(Cr)	(i)	(k)

CA: carbón activado; OG: óxido de grafeno; NTC: nanotubos de carbono; AgNP-C: carbono decorado con nanopartículas de plata.

(a) Electrodo serigrafiado comercial (DropSens, Asturias, España) utilizados como películas delgadas para TFME; (b) película delgada obtenida mediante secado por calentamiento de una dispersión de OG sobre una lámina de vidrio; (c) película delgada de OG obtenida mediante ESD utilizando una lámina de vidrio como sustrato; (d) sin etapa de quelación; (e) muestra certificada; (f) muestra digerida; (g) muestra real; (h) muestra aditivada; (i) no evaluado; (j) datos sin publicar. Artículo en fase de escritura; (k) datos sin publicar. Investigación en curso.

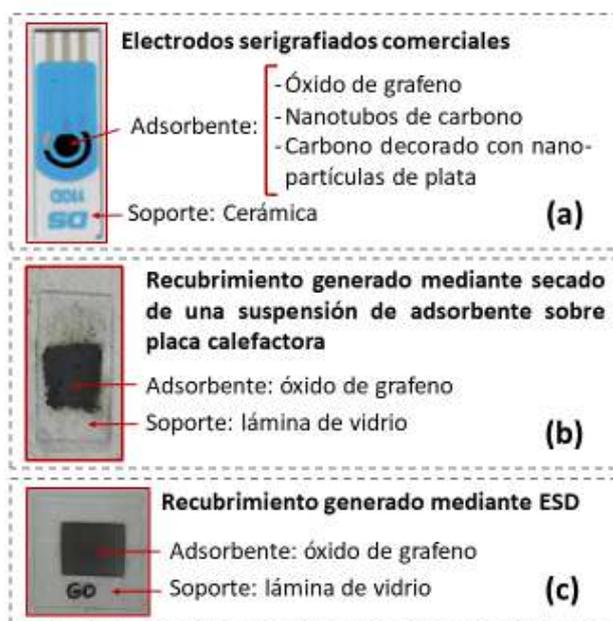


Figura 4. Diferentes tipos de películas delgadas evaluadas para la extracción mediante TFME y posterior detección mediante LIBS.

En la Figura 4 se muestran diferentes películas delgadas que han sido evaluadas para la extracción de diferentes metales en aguas mediante TFME, y en la Tabla 1 se incluyen algunos resultados obtenidos en la aplicación del procedimiento TFME-LIBS correspondiente. Entre las diferentes películas delgadas evaluadas, merecen especial mención aquellas producidas por nuestro grupo mediante la técnica de deposición por electrospray

(*Electro-Spray Deposition, ESD*) (Figura 4c). La técnica ESD consiste en aplicar un alto voltaje entre un capilar conductor y una placa metálica situada justamente debajo (Figura 5). La muestra líquida a nebulizar se suministra al sistema a través del capilar, y a la salida de este la presencia del campo eléctrico causa la elongación del líquido, dando lugar a la formación de un “jet” que se desintegra inmediatamente en pequeñas gotas cargadas que se dispersan en el espacio formando un aerosol. Las gotas cargadas son atraídas hacia la placa metálica y, debido a las fuerzas electrostáticas, se dispersan y se depositan homogéneamente sobre ella. Si esta placa metálica se mantiene a temperatura elevada, y sobre ella se deposita una lámina del sustrato sólido deseado, el soluto nebulizado (*e.g.*, óxido de grafeno o cualquier otro material adsorbente) se deposita sobre la superficie de este sólido generándose un recubrimiento homogéneo, como puede observarse en la Figura 4c.

Mediante el uso de las películas generadas con ESD, y utilizando láminas de vidrio como sustrato sólido y óxido de grafeno como adsorbente, se han conseguido límites de detección del orden de $15 \mu\text{g Kg}^{-1}$ para diferentes analitos en muestras de agua (Tabla 1). Los resultados preliminares de esta investigación, actualmente en curso, demuestran las grandes posibilidades que presenta la asociación TFME-LIBS para el análisis elemental a nivel de trazas en muestras líquidas destacándose, además, la viabilidad que ofrece este método de análisis para su futura automatización.

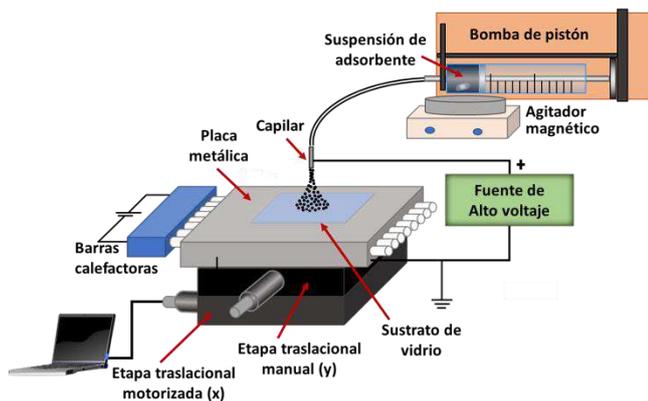


Figura 5. Sistema ESD utilizado para la generación de películas delgadas recubiertas con material adsorbente.

Materiales magnéticos en técnicas de (micro)extracción

Otro de los temas de investigación recientes del grupo es el empleo de materiales con propiedades magnéticas como sorbentes en técnicas de (micro)extracción en fase sólida y líquida. El uso de materiales magnéticos facilita principalmente el manejo de la fase extractante mediante la aplicación de un campo magnético externo, evitando así el uso de un proceso posterior de centrifugación para realizar la separación de ambas fases (*i.e.*, sorbente y muestra). Evitar el uso de agitadores o centrifugadoras en el proceso de extracción reduce el gasto energético dándole un carácter más ecológico y, además, le proporciona portabilidad a la técnica de extracción, pudiendo así realizar la extracción *on-site*. En el grupo de investigación se han estudiado tres sorbentes con propiedades magnéticas, dos de ellos modificados con óxido de hierro para conferirles el carácter paramagnético (*i.e.*, óxido de grafeno y zeolitas), y uno de ellos con magnetismo intrínseco (*i.e.*, líquido iónico magnético).

El óxido de grafeno modificado con Fe_3O_4 (OG/ Fe_3O_4) se ha empleado para extraer 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) [7] y nueve clorobenzenos [8] contenidos en muestras de agua de diferente naturaleza (*i.e.*, grifo, mineral y residual). La extracción del TNT se llevó a cabo mediante la técnica de extracción de fase sólida magnética en la que 40 mg del sorbente magnético se introducen directamente en la muestra, se agita mediante vortex durante 10 minutos y con ayuda de un campo magnético externo (*i.e.*, imán de neodimio) se realiza la separación de las fases. A continuación, se realiza la elución del compuesto retenido en el sorbente con 1 mL de acetonitrilo. Finalmente, se realiza la separación por cromatografía de líquidos con detección UV-Vis. El límite de detección obtenido fue de $0.3 \mu\text{g L}^{-1}$ [7]. En el segundo trabajo en el que se ha empleado OG/ Fe_3O_4 se ha desarrollado una nueva técnica denominada "Magnetic Headspace Adsorptive Extraction (Mag-HSAE)" [8]. En esta técnica se emplean 10 mg de sorbente que se depositan, por atracción magnética, en uno de los extremos de un imán de neodimio de pequeñas dimensiones (3 mm diámetro, 8 mm longitud). Dicho imán se introduce en el espacio de cabeza del vial que contiene la muestra sostenido desde el exterior por otro imán de neodimio de iguales dimensiones (Figura 6).

Este dispositivo evita la perforación del vial o emplear sistemas más complejos, facilitando así el manejo del sorbente. En la Figura 7 se muestra un esquema de la metodología Mag-HSAE-TD-GC-MS. Una vez extraídos los analitos, el imán junto con el sorbente son introducidos en un tubo de desorción comercial que posteriormente se somete a desorción térmica (TD) acoplada a un GC-MS. Destacar que los límites de detección obtenidos

fueron del orden de ng L^{-1} , mejorando así la sensibilidad de métodos publicados anteriormente.

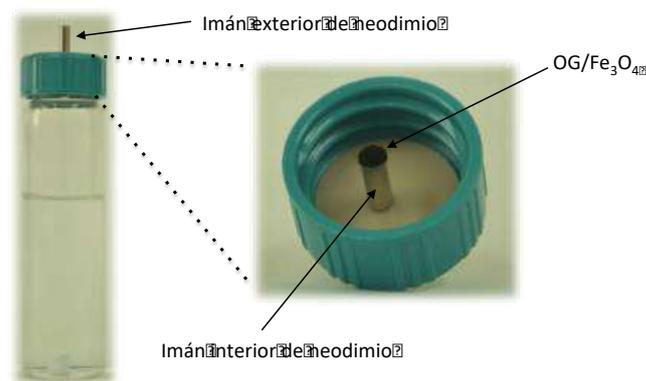


Figura 6. Sistema de extracción empleado en la técnica Mag-HSAE.

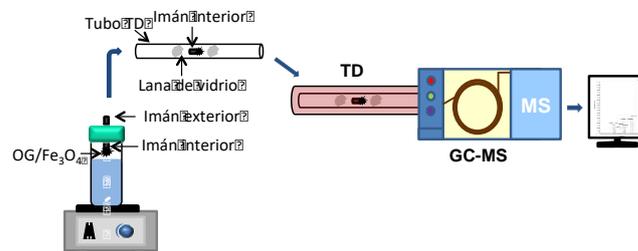


Figura 7. Esquema de la metodología Mag-HSAE-TD-GC-MS (tomado de la referencia [8], copyright (2018), con permiso de Elsevier).

Otro de los materiales utilizados ha sido la zeolita ZSM-5, también modificada con óxido de hierro, para la extracción de BTEX, como analitos modelos, contenidos en muestras de agua [9]. La modalidad de extracción ha sido similar a la de extracción del TNT [7], es decir, 138 mg de sorbente magnético se introducen directamente en la muestra. La misma se agita manualmente durante 11 minutos y a continuación se separan las fases mediante un campo magnético externo. La elución de los analitos se realiza con 0.5 mL de acetona y el eluato, separado también mediante un campo magnético externo, se analiza mediante GC-MS. Las principales ventajas que presentan las zeolitas son su bajo precio, la disponibilidad de más de 200 tipos con propiedades diferentes y, además, existen como minerales naturales.

Por último, destacar el empleo de un líquido iónico magnético (MIL) con propiedad paramagnética intrínseca, sin necesidad de realizar ninguna modificación adicional. El MIL empleado es el $[\text{Emim}]_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$, el cual se deposita, al igual que el OG/ Fe_3O_4 en la técnica Mag-HSAE [8], sobre un imán de neodimio que se introduce en el espacio de cabeza del vial con la ayuda de otro imán desde el exterior (Figura 7). En este caso la técnica de extracción ha sido denominada "Magnetic Headspace Single-Drop Microextraction (Mag-HS-SDME)" [10]. En este trabajo, también se han determinado nueve clorobenzenos y se realiza una desorción térmica de los mismos y posterior separación-detección por GC-MS (Figura 7). Destacar que los límites de detección obtenidos son del orden de los ng L^{-1} empleando únicamente $1 \mu\text{L}$ de sorbente [10].

Como conclusión, destacar que todos los métodos desarrollados comparten el carácter ecológico, la portabilidad, son rápidos,

económicos, fáciles de manejar y proporcionan una elevada sensibilidad para los analitos estudiados.

Dispositivos portátiles basados en teléfonos móviles

El desarrollo de dispositivos portátiles basados en teléfonos móviles para el análisis químico es otro de los objetivos recientes de nuestro grupo de investigación. Esta nueva generación de dispositivos ofrece ventajas significativas sobre los equipos tradicionales en términos de velocidad de análisis, bajo coste, facilidad de manejo, análisis *in-situ* y la posibilidad de compartir los resultados del análisis de forma inalámbrica. El desarrollo de estos dispositivos está ganando cada vez más atención en los sectores de salud, medioambiente y alimentario, ya que permite obtener información analítica preliminar de forma rápida y eficaz. El objetivo es eludir los análisis de rutina basados en el uso de instrumentación de gran tamaño, realizados por personal capacitado, con el objetivo de ahorrar costes y eficiencia en el tiempo.



Figura 8. Fotografía del dispositivo portátil mostrando el espectro de transmisión.

Gracias a la colaboración entre el grupo de investigación “Nanosensors group” de la Universidad de Illinois en Urbana-Champaign (EEUU) dirigido por el Dr. Brian T. Cunningham y nuestro grupo de investigación se ha desarrollado un dispositivo que permite realizar el análisis de vitamina C en suplementos vitamínicos y en zumos de naranja recién exprimidos, convirtiendo el teléfono móvil en un instrumento miniaturizado capaz de medir el espectro de transmisión de la muestra (Figura 8) [11].

En esta investigación se cuantifica la vitamina C mediante la conocida reacción con azul de metileno. Este colorante es de color azul en su forma oxidada y se reduce en presencia de vitamina C formando un compuesto incoloro. La degradación del color en presencia de concentraciones crecientes de vitamina C permite un análisis colorimétrico compatible con el nuevo sistema portátil.

Además, para mejorar los parámetros analíticos de calidad se emplea la microextracción líquido-líquido dispersiva. Para la realización de dicha microextracción se utilizan disolventes de extracción y de dispersión capaces de eliminar tanto los procesos de agitación manual, por vórtex o por ultrasonidos como la utilización de centrifugadoras para la separación de fases, de forma que la metodología analítica desarrollada emplea métodos de preparación de la muestra y detección *in-situ*. En resumen, el

potencial de este dispositivo es, sin lugar a duda, la piedra angular para desarrollar laboratorios portátiles y promete revolucionar el futuro del análisis químico.

Referencias

- [1] M.A. Aguirre, H. Nikolova, M. Hidalgo, A. Canals, Hyphenation of single-drop microextraction with laser-induced breakdown spectrometry for trace analysis in liquid samples: a viability study, *Anal. Methods*, **7**, 877-883 (2015).
- [2] M.A. Aguirre, E.J. Selva, M. Hidalgo, A. Canals, Dispersive liquid-liquid microextraction for metals enrichment: A useful strategy for improving sensitivity of laser-induced breakdown spectrometry in liquid samples analysis, *Talanta*, **131**, 348-353 (2015).
- [3] I. Gaubeur, M.A. Aguirre, N. Kovachev, M. Hidalgo, A. Canals, Dispersive liquid-liquid microextraction combined with laser-induced breakdown spectrometry and inductively coupled plasma optical emission spectrometry to elemental analysis, *Microchem. J.*, **121**, 219-226 (2015).
- [4] I. Gaubeur, M.Á. Aguirre, N. Kovachev, M. Hidalgo, A. Canals, Speciation of chromium by dispersive liquid-liquid microextraction followed by laser-induced breakdown spectrometry detection (DLLME-LIBS), *J. Anal. At. Spectrom.*, **30**, 2541-2547 (2015).
- [5] A.M.D. de Jesus, M.Á. Aguirre, M. Hidalgo, A. Canals, E.R. Pereira-Filho, The determination of V and Mo by dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) combined with laser-induced breakdown spectrometry (LIBS), *J. Anal. At. Spectrom.*, **29**, 1813-1818 (2014).
- [6] F.J. Ruiz, L. Ripoll, M. Hidalgo, A. Canals, Dispersive micro solid-phase extraction (D μ SPE) combined with laser induced breakdown spectrometry (LIBS) for sensitive elemental analysis of aqueous samples, *Microchim. Acta* (enviado para su publicación).
- [7] L. Costa, L. Vidal, A. Canals, Graphene oxide/Fe₃O₄ as sorbent for magnetic solid-phase extraction coupled with liquid chromatography to determine 2,4,6-trinitrotoluene in water samples, *Anal. Bioanal. Chem.*, **409**, 2665-2674 (2017).
- [8] L. Vidal, M. Ahmadi, E. Fernández, T. Madrakian, A. Canals, Magnetic headspace adsorptive extraction of chlorobenzenes prior to thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **971**, 40-47 (2017).
- [9] E. Fernández, L. Vidal, A. Canals, Zeolite/iron oxide composite as sorbent for magnetic solid-phase extraction of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes from water samples prior to gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **1458**, 18-24 (2016).
- [10] E. Fernández, L. Vidal, A. Canals, Hydrophilic magnetic ionic liquid for magnetic headspace single-drop microextraction of chlorobenzenes prior to thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.*, **10.1007/s00216-017-0755-2**.
- [11] M.Á. Aguirre, K.D. Long, A. Canals, B.T. Cunningham, Point-of-use detection of ascorbic acid using a spectrometric smartphone-based system, *Anal. Chim. Acta* (enviado para su publicación).