



Boletín informativo del grupo de

Cromatografía y Técnicas Afines

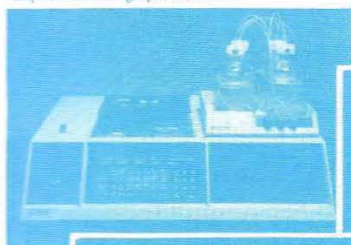
Real Sociedad Española de Química

Madrid, julio 1986. vol. 7, núm. 1

CROMATOGRAFIA LIQUIDA AUTOMATIZADA

Los equipos Spectra Physics están diseñados para resolver sus problemas cromatográficos

Liquid Chromatograph, SP8100XR



Autosampler, SP8780XR



Extended Range Pump, SP8700XR



Refractive Index Detector, SP6140

Para un eficaz laboratorio de HPLC

Nuestro sistema local de comunicaciones LABNET™ es único. Permite que dos o más instrumentos Spectra Physics funcionen como un sistema integrado.

Aunque Ud necesite analizar diariamente centenares de muestras, puede estar tranquilo, seguro de que sin atender su sistema cromatográfico obtendrá resultados positivos.



UV-Vis Detector, SP8440XR

Computing Integrator, SP4290



Computing Integrator, SP4270

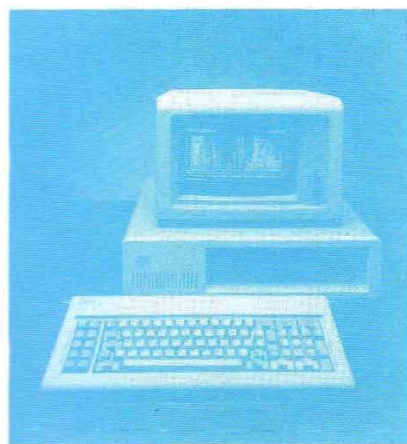


Computing Integrator, SP4200

Para una integración fiable y exacta

Los integradores Spectra Physics hacen mucho más que imprimir picos y calcular áreas. Sus programas manejan datos complejos y ofrecen automáticamente la impresión de su información y análisis.

Con sólo pulsar una tecla, un diálogo simple le permitirá comenzar. Si Ud. está interesado, puede incluso escribir y añadir sus propios programas.



LABNET-XT Computer

Para un seguro almacenamiento, recuperación y reprocesado de cromatogramas

El ordenador LABNET-XT/AT recoge datos de sus integradores mientras Ud. se comunica con cualquier módulo del cromatógrafo líquido, sin salir de su despacho. El IBM PC XT/AT, equipado con nuestro software, garantiza el máximo rendimiento del sistema. Y es muy sencillo aprender a trabajar con LABNET-XT/AT.

LASING, S.A.
Marqués de Pico Velasco, 64
28027 Madrid
Tels. (91) 268 36 43 - 268 08 79

 Spectra-Physics

LIDER DE AUTOMATIZACION EN CROMATOGRAFIA

BOLETIN INFORMATIVO DEL GCTA

Madrid, julio de 1986. Volumen 7, número 1

INDICE

- 3 PALABRAS DEL PRESIDENTE
- 4 NECROLOGICA
- 5 APLICACIONES DE LA CROMATOGRAFIA DE LIQUIDOS DE ALTA EFICACIA
CON FASES UNIDAS QUIMICAMENTE A LA SEPARACION DE CATIONES
METALICOS, por M.L. Marina.
- 20 EL ANALISIS DE FLAVONOLIS POR HPLC, por E. Revilla, E. Alonso y M.I. Es-
trella.
- 28 ACTIVIDADES INMEDIATAS DEL GCTA
- 33 INFORMACIONES
- 37 RESEÑA DE LIBROS
- 38 ALGUNAS PUBLICACIONES DE MIEMBROS DEL GCTA.
- 42 NUEVOS MIEMBROS DEL GCTA
- 45 DE NUESTRAS EMPRESAS COLABORADORAS.

Edita: Grupo de Cromatografía y Técnicas Afines
(Real Sociedad Española de Química)

Redacción: Isabel Martínez Castro
Guillermo Reglero

Depósito legal: M-1902-1975.

Imprime: HELIOS, S.A., Conde de Cartagena, 18 - 28007 MADRID

Han colaborado en este número: I. Martínez Castro, Guillermo Reglero, J.C. Díez Masa, E. Gelpí, M.L. Marina, E. Revilla, E. Alonso, M.I. Estrella y L. Gascó.

HPLC ¡CAPTURE ESTA IDEA!

LKB

IZASA

TECNOLOGIA Y SERVICIO

Madrid Tel.: 91/734 61 14

Barcelona Tel.: 93/254 81 00

Imagínese un sistema que:

- Trabaje en cualquier tipo de cromatografía líquida desde preparativa a rápida, ultrarrápida y microbore.
- Sea capaz de realizar gradientes en alta y baja presión sin pérdida de rendimiento.
- Realice cualquier perfil de gradiente por complejo que éste sea.
- Reuniendo las ventajas de la modularidad, pueda ser totalmente automatizado con control total del sistema autoinyector e incluso colector de fracciones.
- Obtenga información espectral cada 0,2 seg. de lo que eluye por la célula del detector.
- Pueda ser conectado a un IBM para tratamiento y manipulación de los datos cromatográficos, así como para la realización del análisis cuantitativo.
- Sea biocompatible o inerte.

¡L.K.B. debe ser su próximo sistema de HPLC!

Delegaciones en: Bilbao, Gijón, Granada, Las Palmas de Gran Canaria, Málaga, Murcia, Palma de Mallorca, Salamanca, Santa Cruz de Tenerife, Santander, Santiago de Compostela, Sevilla, Valencia, Valladolid, Zaragoza.

palabras del presidente

En una encuesta realizada en 1985 y publicada en el mes de febrero de este año en la revista "Research and Development", acerca de la utilización de equipos e instrumentos analíticos en los laboratorios de investigación y desarrollo de los Estados Unidos, se resalta un hecho muy significativo e importante para todos los que nos dedicamos a la cromatografía y otras técnicas de medida con ella relacionadas. Hasta hace poco tiempo el equipo analítico más corriente y extendido en los laboratorios de análisis químicos ha sido el muy conocido espectrofotómetro de ultravioleta y visible, con bastante diferencia en cuanto a proporción con todos los demás, sin embargo, a partir de ahora el primer lugar lo ocupa el cromatógrafo de gases. Un 42,6 por ciento de los laboratorios encuestados utilizaba cromatógrafos de gases, el 41,9 por ciento espectrofotómetros de ultravioleta y visible, y el 35,0 por ciento cromatógrafos de líquidos. Estos eran los puestos primero, segundo y tercero de la escala general de equipos de análisis instrumental.

Las cifras citadas no necesitan comentario, son autodescriptivas y ponen de manifiesto la importancia de la cromatografía como técnica señera en los laboratorios de investigación y de análisis. No conozco datos equivalentes en España, pero creo que se pueden considerar con suficiente plausibilidad bastante parecidos a estas proporciones.

Somos muchos socios en el GCTA, pero de acuerdo con las cifras antedichas creo que aún debíamos de ser más. Cuando en un seminario realizado en el mes de junio en Madrid sobre Cromatografía de Gases, de líquidos y de masas, asisten 170 especialistas, nos hace pensar que quedan muchos técnicos pendientes de asociarse y a los que debemos de brindarles por los medios que sean esta oportunidad.

Como dato complementario al citado me parece que vale la pena resaltar la importancia que ha adquirido la química entre las ciencias más avanzadas, sobre todo en el momento actual, en que tanto se habla de tecnologías avanzadas y punta en la investigación científica. En un trabajo publicado en "Science" y titulado "Opportunities in Chemistry", hace referencia a los caminos punteros en la investigación química: a) Reactividad química, b) Catálisis química, c) Química de los procesos vitales, d) Química analítica y cinética de reacciones, y e) Química en condiciones extremas.

Esto resalta la importancia de la química en las investigaciones avanzadas, y la cromatografía en todos los aspectos de la química. En España la producción de químicos está sobredimensionada, como se dice ahora. Producimos al año 2.000 químicos y según estudios europeos tenemos capacidad de absorber unos 1.000. Ello permite abordar con clara suficiencia y más bien muchos medios todas las tecnologías punta de las que tanto se habla en los medios de masas. Es difícil que podamos hacer en España la ciencia con grandes medios a "big science" como dicen los anglosajones, sin embargo, podemos abordar otros campos de la ciencia más de acuerdo con nuestras posibilidades. Por ejemplo, la química biológica, bioingeniería, productos farmacéuticos, investigaciones médicas y otras tecnologías que no exijan instalaciones muy costosas. En tales casos la cromatografía IR, EM, RMN y otras, juegan un papel preponderante. Para ello no se necesitan grandes inversiones; así por ejemplo, en la industria farmacéutica y en el año 1985 se han sintetizado por métodos de bioingeniería compuestos muy utilizados y de importancia económica extraordinaria como la vitamina C y el Diazepam. Estos descubrimientos no hubieran sido posibles sin la cromatografía. Por otra parte, la automatización cromatográfica es un hecho que sirve como complemento esencial a la gran dispersión de la técnica en la investigación y desarrollo avanzada y la evolución de tecnologías punta.

Como muestra de todos estos avances tendremos la ocasión de discutirlos y tratarlos en la XXI Reunión Bienal de la Real Sociedad de Química que se celebrará en el mes de setiembre en Santiago, y en la que se van a presentar muchos trabajos de la especialidad. Asimismo contribuirá el GCTA con la concesión de 00 becas, y se tiene proyectado un programa social muy avanzada también que permitirá el intercambio de ideas y de experiencias entre los cromatografistas.

Con todos estos hechos podemos considerar que el GCTA y el boletín han adquirido la mayoría de edad, pero, debido al gran número de posibilidades de desarrollo que se presentan ante nosotros hemos de permanecer vigilantes y tratar de mantenernos por todos los medios al nivel que nos exige la comunidad científica mundial y especialmente la incorporación en la Comunidad Económica Europea.

Finalmente y aunque sea reiterativo, creo que hemos de hacer todos un mayor esfuerzo para conseguir mayor número de socios y llegar a ser el grupo especializada más numeroso de la Real Sociedad de Química, publicar muchos más trabajos y asistir a mayor número de mesas redondas, seminarios y reuniones científicas a nivel nacional e internacional para adquirir, compartir y extender aún más nuestros conocimientos cromatográficos.

* * *

NECROLOGIA

Profesora Cristina Valls Pallés

El pasado 28 de febrero, y después de una larga y penosa enfermedad, falleció la profesora Cristina Valls Pallés, doctora en Farmacia y profesora titular del Departamento de Bromatología, Toxicología y Análisis Químico Aplicado de la Facultad de Farmacia de la Universidad Complutense de Madrid. Era, además, técnico brotamólogo y miembro del GCTA.

La profesora Valls permaneció en la Facultad de Farmacia desde que finalizó sus estudios de licenciatura y estuvo siempre vinculada al citado departamento. En él realizó su tesis doctoral y su memoria fin de estudios de la Escuela de Bromatología, y en él continuó como profesora ayudante de clases prácticas hasta su ingreso en el Cuerpo de Profesores Adjuntos (hoy profesores Titulares), cargo que desempeñó hasta su muerte.

Su valer docente y científico queda demostrado en las numerosas clases que impartió de las distintas asignaturas del Departamento; en las tesinas dirigidas, en los numerosos trabajos científicos publicados en revistas científicas, así como en los cursos de especialización impartidos, conferencias pronunciadas, etc.

Pero si muy importante ha sido su dedicación científica y docente, tanto o más lo era su valor humano, ya que siempre ayudó a cuantos compañeros o alumnos acudieron a ella en alguna dificultad.

Es por todo lo expuesto por lo que su muerte ha dejado un vacío entre cuantos la conocimos y tratamos.

Descansen en paz nuestra querida amiga y compañera.

aplicación de la cromatografía de líquidos de alta eficacia con fases unidas químicamente a la separación de cationes metálicos

María Luisa Marina

Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias. Universidad de Alcalá de Henares (Madrid).

1. Introducción.

Las técnicas más utilizadas hasta el momento para el análisis de iones metálicos han sido la espectrofotometría de absorción atómica y los métodos electroquímicos, tales como polarografía y voltamperometría de redisolución anódica.

La cromatografía gas-líquido se ha empleado en pocas ocasiones debido, entre otros inconvenientes, a la escasa volatilidad de los compuestos de los iones metálicos (1). Muchas de las dificultades que presenta el análisis de iones metálicos por cromatografía gaseosa, se han eliminado con el desarrollo de la cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC). Las técnicas cromatográficas más empleadas en HPLC de iones metálicos son intercambio iónico y fase inversa, en las que se puede modificar la selectividad del sistema variando la composición de la fase móvil. Sin embargo, en cromatografía en fase inversa se pueden conseguir mejores eficacias de separación que en intercambio iónico.

Las técnicas de trabajo en HPLC que implican el empleo de iones metálicos, pueden dividirse en dos grupos: las que permiten la separación de compuestos orgánicos mediante el empleo de iones metálicos en la fase móvil para modificar la selectividad del sistema cromatográfico y las que permiten llevar a cabo la separación y análisis de los propios iones metálicos como complejos.

Pueden encontrarse en la literatura diferentes revisiones aparecidas en los últimos años sobre diferentes aspectos del análisis de iones metálicos por cromatografía (2-7).

El objetivo del presente trabajo es revisar las aplicaciones de la HPLC con fases unidas químicamente a la separación de iones metálicos. Para ello, se han incluido los trabajos aparecidos entre los años 1982 y 1985, ambos inclusive, en los que se han empleado fases químicamente unidas polares (ciano, amino) y no polares (8). En primer lugar, se comentará la separación de cationes por cromatografía de pares de iones; a continuación, el empleo de agentes complejantes para el análisis de iones metálicos como complejos, ya sean formados en el exterior del sistema cromatográfico o en la propia columna ("in situ") y, finalmente, se llevará a cabo un pequeño estudio comparativo de estas dos formas de complejación en HPLC de iones metálicos.

Aunque se han realizado diferentes trabajos sobre la separación de compuestos orgánicos empleando iones metálicos, éstos no se incluirán en la presente revisión que está dedicada, como ya se ha mencionado, a la separación de iones metálicos. Sin embargo, pueden encontrarse en la literatura separaciones de aminoácidos (9-11), azaareños (12), ácidos aminopolicarboxílicos (13-14) y pentaamino complejos (15) utilizando iones metálicos.

2. Separación de iones metálicos por cromatografía de pares de iones.

Aunque la cromatografía de pares de iones en fase inversa ha sido utilizada ampliamente en la separación de compuestos orgánicos, también se ha empleado, como alternativa al intercambio iónico, para el análisis de sustancias inorgánicas.

Bushee y col. han determinado los factores de capacidad de Na^+ , K^+ , Li^+ , Cu^+ , Cu^{+2} ,

Zn^{+2} , Cd^{+2} , Fe^{+2} y Pb^{+2} en un sistema de fase inversa empleando una columna Alltech RP-18 y como fase móvil una disolución 0.005M en ácido octanosulfónico (16). Estos mismos autores han separado Zn^{+2} , Hg^{+2} y Cd^{+2} empleando una columna Hibar-11 RP-18 y como fase móvil disoluciones de tributilfosfato (TBP) conteniendo NaCl o LiCl y, en ocasiones, también tampón fosfato (17). En el primer caso, se han logrado separar las especies de carga unidad de las especies divalentes pero la detección mediante ICP permite conocer los iones metálicos presentes en cada grupo. En el segundo caso, es posible separar Cd^{+2} , Zn^{+2} y Hg^{+2} empleando una fase móvil de TBP, 2.0M en LiCl utilizando detección refractométrica y por ICP.

Por otra parte, ciertas moléculas hidrófobas conteniendo grupos funcionales iónicos han sido fijadas en condiciones dinámicas sobre fases apolares unidas químicamente a la sílice, con el fin de llevar a cabo la separación de iones metálicos por HPLC. Así, disoluciones acuosas de hexil y octil sulfato sódico se equilibran rápidamente con una columna de octadecil sílice permitiendo la separación de mezclas Cu^{+2} - Pb^{+2} - Zn^{+2} - Ni^{+2} - Co^{+2} - Mn^{+2} . Separaciones similares se obtienen con dodecil y eicosil sulfato sódico (18).

Otro tipo de fase estacionaria empleada para la separación en cromatografía de capa fina de Cd^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} y Zn^{+2} , se ha obtenido mediante la reacción entre la sílice y diferentes alquiltrióxosilanos (19).

Cr^{+3} y Cr^{+6} pueden separarse convenientemente y con resultados reproducibles en un sistema de fase inversa con una columna Ultrasphere ODS C-18, empleando detección refractométrica y por ICP. Se han empleado hidróxido de tetrabutilamonio (PIC-A) y n-pentanosulfonato sódico (PIC-B) en fase móvil de tres modos diferentes: 1/ PIC-B sólo, 2/ PIC-A sólo, y 3/ cantidades equimolares de ambos. Los resultados óptimos se obtienen cuando se emplea sólo el PIC-B, que forma un par de iones con el Cr^{+3} , ya que Cr^{+6} está como anión CrO_4^{2-} . No es posible utilizar una mezcla de ambos contraiones como fase móvil, debido probablemente a su tendencia a aparearse entre sí en vez de formar un par de iones separadamente (20). Por otra parte, Cr^{+3} y Cr^{+6} se han determinado por HPLC-DCP (espectroscopía de emisión con plasma de corriente continua) empleando una columna de fase inversa y disoluciones conteniendo ión tetrabutilamonio (TBA) o camforsulfonato sódico, como fase móvil. El orden de elución de los dos cationes viene controlado por el contraión empleado en fase móvil. Los límites de detección obtenidos, en el rango de 5 a 10 ppb, han permitido la determinación de Cr en muestras de agua de diferente procedencia (21).

3. Separación de iones metálicos como complejos.

Mediante esta técnica, los iones metálicos son separados como complejos de cada catión con un agente quelatante común para todos ellos. La formación del complejo puede llevarse a cabo fuera del sistema cromatográfico o "in situ". En este último caso, el agente complejante forma parte de la fase móvil y el complejo se forma en la columna cromatográfica, donde tiene lugar la separación. La exclusión del ligando de la fase móvil evita en algunos casos posibles problemas de interferencia en la detección así como corrosión del sistema cromatográfico (22).

3.1. Formación del complejo fuera del sistema cromatográfico.

Se ha llevado a cabo la determinación de numerosos iones metálicos como complejos, empleando el procedimiento de la inyección del complejo previamente formado fuera del sistema cromatográfico. En su mayoría, los cationes estudiados han sido metales de transición, pero también se ha llevado a cabo la separación de algunas tierras raras.

Como agentes complejantes se han empleado numerosos compuestos orgánicos entre los que son frecuentes las dicetonas y los ditiocarbamatos. Tanto los iones metálicos estudiados como los agentes complejantes empleados se han agrupado en la Tabla I, donde se detallan las condiciones experimentales en las que se llevan a cabo las determinaciones.

En los trabajos que se incluyen en la Tabla I, se han llevado a cabo numerosas determinaciones y separaciones de iones metálicos como complejos y, asimismo, se han estudiado diferentes factores que afectan a la retención de los mismos en el sistema cromatográfico.

Uno de los parámetros más estudiados ha sido la naturaleza y/o la concentración del modificador orgánico, generalmente metanol o acetonitrilo, en la disolución empleada como fase móvil. Así, se ha comprobado que la naturaleza del modificador orgánico influye sobre el orden de elución de algunos acetilacetatos de Mn^{+2} , Be^{+2} , Co^{+3} , Cr^{+3} , Rh^{+3} , Ru^{+3} , Ir^{+3} , Pd^{+2} y Pt^{+2} (22). También se ha comprobado su influencia sobre la selectividad cromatográfica y, por tanto, sobre la resolución, en la determinación de los complejos de Ni^{+2} , Fe^{+3} , Cu^{+2} , Hg^{+2} , Co^{+2} y Zn^{+2} con *n*-butil-2-naftilmetilditiocarbamato (25), y de Fe^{+3} , Co^{+2} y Ni^{+2} con 4-hidroxi-3-(2-piridilazo)naftalen-1-sulfónico (33). En el caso particular de la determinación de Se^{+2} en un sistema de HPLC, la elección del disolvente se realiza en base a obtener la mayor intensidad de fluorescencia del complejo Se-DAN (2,3-diaminonaftaleno) en la posterior detección del elemento mediante fluorescencia (34). Por otra parte, la concentración del modificador orgánico puede variar la retención de los complejos metálicos que, en general, aumenta cuando el porcentaje del disolvente en fase móvil disminuye. Estos mismos resultados se han puesto de manifiesto también en diferentes trabajos tales como la determinación de B^{+3} con ácido 1,8-dihidroxinaftalen-3,6-disulfónico (31), la separación de los complejos de Ni^{+2} y Fe^{+2} con 2,2'-bipiridina (40) y en el estudio de la variación del factor de capacidad de los iones Bi^{+3} , Fe^{+3} y Cu^{+2} , como complejos de DCTA, con el porcentaje del disolvente orgánico en fase móvil (43). En todos estos trabajos se ha empleado metanol como modificador orgánico.

En un estudio de la separación de los quelatos formados por Mg^{+2} , Ni^{+2} , V^{+4} , Mn^{+3} , Fe^{+3} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Pd^{+2} y Cd^{+2} con tetrafenilporfirina (TPP) por fase inversa cuando se emplean como fase móvil diferentes disolventes, se encuentra que la secuencia de retención de estos compuestos en orden creciente de factor de capacidad es $Zn(TPP) < V(TPP) < Fe(TPP) < C1 < Mg(TPP) \approx Cd(TPP) \approx H_2TPP < Ni(TPP) \approx Pd(TPP) < Cu(TPP)$; sin embargo, se observan algunas irregularidades según los disolventes empleados. Los resultados obtenidos permiten elegir acetona como el modificador orgánico más adecuado. Empleando acetona se ha llevado a cabo la separación de $Zn(TPP)$, $Mg(TPP)$, $Pd(TPP)$ y $Cu(TPP)$ mientras que no es posible la separación de los pares $Zn(TPP)-V(TPP)$ y $Ni(TPP)-Pd(TPP)$. Sin embargo, utilizando como fase móvil mezclas 60:40 acetona/acetonitrilo, se han separado $Zn(TPP)-V(TPP)-Mg(TPP)-Ni(TPP)-Pd(TPP)-Cu(TPP)$ (30).

Debido a que, en general, la estabilidad de los complejos en disolución depende del pH de la misma, se puede esperar que el pH sea un parámetro que influya sobre la retención de los complejos de iones metálicos (51). En la mayoría de los trabajos encontrados en la literatura sobre la separación de iones como complejos formados en el exterior del sistema cromatográfico, se emplea un tampón en la fase móvil con el fin de fijar el pH de la disolución, como puede observarse en la tabla I. Sin embargo, son pocos los estudios realizados sobre la influencia de este parámetro. Únicamente en el caso de la determinación de Fe^{+3} , Co^{+2} y Ni^{+2} como complejos del ácido 4-hidroxi-3-(2-piridilazo) naftalen-1-sul-

Tabla I. Determinación de iones metálicos como complejos formados fuera del sistema cromatográfico.

Iones estudiados	Fase estacionaria	Complejante	Fase móvil	Disolvente de la muestra	Detección	Separaciones	Ref.
Mn ⁺² , Be ⁺² , Co ⁺³ , Cr ⁺³ , Rh ⁺³ , Ru ⁺³ , Ir ⁺³ , Pd ⁺² , Pt ⁺²	Ultrasphere-ODS Supelco C18	Acetilacetona, Benzoiacetona	Metanol/Agua, Acetonitrilo/Agua	Fase móvil	U.V. (254 nm)	Mn-Be-Co-Cr, Co-Rh-Ir-Pd, Co-Be-Rh-Cr-Ru-Pd-Pt, Co-Be-Rh-Cr-Ru-Ir-Pd-Pt	22
Zn ⁺² , Al ⁺³ , Cu ⁺² , Mn ⁺³ , Mn ⁺² , Co ⁺² , Mo ⁺⁶ , Cr ⁺⁶	LiChrosorb RP-8, RP-18 SI-60	Oxina	Tetrahidrofurano/Cloroformo	Cloroformo	U.V. (254 nm)		23
Cu ⁺² , Zn ⁺² , Fe ⁺³ , Co ⁺²	ODS-sílice	Acetilacetona DDTC	Metanol Metanol/Agua	Metanol/Cloroformo	ICP, U.V. (254 nm)		24
Ni ⁺² , Fe ⁺³ , Cu ⁺² , Hg ⁺² , Co ⁺² , Zn ⁺²	RCM-100 C18	n-butil-2-naftilmetilditiocarbamato	96/5 Metanol/Agua, 1 mM Tris (pH 8.25)	Fase móvil	U.V. (221 nm)	Fe-Ni-Cu-Hg-Co	25
Cu ⁺² , Ni ⁺² , Co ⁺² , Cr ⁺⁶ , Cr ⁺³	C18 μ -Bondapak	DDTC, pirrolidintiocarbamato	70/30 Acetonitrilo/Tampón	Fase móvil	EC*	Co-Ni-Cu-Cr ⁺³ -Cr ⁺⁶	26
Pd ⁺² , Rh ⁺³ , Pt ⁺⁴	Econosphere C-18	DDTC	70/30 Acetonitrilo/Acetato sódico 0.02M (pH 6)	Acetonitrilo	U.V. (254, 297, 245 nm)	Pt-Pd-Rh, Co-Cu, Cd-Pb-Pd	27
Cr ⁺³ , Co ⁺³ , Fe ⁺³ , Ni ⁺²	LiChrosorb RP-18	4-(2-piridil-azo) resorcinol en trietanol-amina	40/60 Metanol/Agua, 0.0098 mol/Kg N,N,N,N', N', N'-hexametil-1,4-butanodiamonio (bromuro), 2.10 ⁻³ mol/Kg Tris-HCl (ph 7.5), 10 ⁻⁴ mol/Kg EDTA		Visible (525 nm)	Co-Cr-Fe-Ni	28

Tabla I. (Continuación).

Iones estudiados	Fase estacionaria	Complejante	Fase móvil	Disolvente de la muestra	Detección	Separaciones	Ref.
Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+2}	Biophase-ODS	4-(2-piridil-azo) resorcinol	65/35 0.1 M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (pH 6.5)/ Metanol	Fase móvil	U.V. (254 nm) EC*	Cu-Co-Ni-Fe	29
Mg^{+2} , V^{+4} , Mn^{+3} , Fe^{+3} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Pd^{+2} , Cd^{+2}	LiChro-sorb RP-18	Tetrafenilporfirina	40/60 Acetona/ Acetonitrilo	Cloroformo	Visible (420 nm)	Zn-V-Mg-Ni-Pd-Cu	30
B^{+3}	TSK LS-410 K (ODS)	Acido 1,8-dihidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico	48/52 Metanol/ Agua, 1.1.M TBABr, $8.5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ tampón fosfato	Agua	U.V. (350 nm)		31
Ni^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+3}	LiChro-sorb RP-2, RP-8, RP-18	1-(piridil-2-azo) naftol-2	80/18/2 Acetonitrilo/Agua/Citrato (pH 5), 0.01M NH_4SCN	Acetonitrilo	Visible (565 nm)	Cu-Ni-Co, Cu-Fe-Co	32
Co^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+3}	Silice ODS	Acido 4-hidrox-3-(2-piridilazo) naftalen-1-sulfónico	37-40/63-60 Acetonitrilo/ Agua, 0.025M TBABr	Agua	Visible (550 nm)	Fe-Ni-Co	33
Se^{+2}	μ -Bondapak C18, Unisil 5 C-18	8,3-diaminonaf-taleno	Acetonitrilo	Ciclohexano	Fluorescencia		34
Er^{+3} , Dy^{+3} , Eu^{+3}	Gel de sílice 60 HPLC, C8-RP	EDTA	99/1 Agua/Metanol, $7.5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ TBACl, $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ tampón fosfato (pH 6.5)	Agua/Acetona	U.V./visible Er-Dy-Eu		35

Tabla I. (Continuación).

Iones estudiados	Fase estacionaria	Complejante	Fase móvil	Disolvente de la muestra	Detección	Separaciones	Ref
Cd ⁺² , Co ⁺³ , Cr ⁺³ , Cr ⁺⁶ , Fe ⁺³ , Hg ⁺² , Mn ⁺² , Ni ⁺² , Pb ⁺² , Se ⁺⁴ , Te ⁺⁴ , V ⁺⁵ , Zn ⁺²	Radial Pak C18	DDTC	40/35/25 Metanol/Acetonitrilo/Agua, Idem + 1,1.10 ⁻⁵ M EDTA, Idem+EDTA+5.10 ⁻³ M (TBA) ₃ PO ₄	Metanol	U.V. (254 nm)	Ni-Co-Cr-Fe-Cu-Hg, Cd-Pb-Ni-Co-Cr-Se-Cu-Hg-Te	36
Cd ⁺² , Co ⁺² , Cu ⁺² , Pb ⁺² , Hg ⁺² , Ni ⁺²	C18	Pirrolidinditiocarbamato	70/30 Acetonitrilo/tampón acetato 0.02M (pH 6), 0.01M NaNO ₃	Diclorometano o cloroformo	U.V. (254 nm) EC*	Cd-Co-Cu	37
Cd ⁺² , Pb ⁺² , Pd ⁺²	C8-RP	DDTC	50/25/25 Metanol/Agua/Cloroformo		U.V. (270 nm)	Cd-Pb-Pd	38
Ni ⁺² , Cu ⁺²	C18	Pirrolidin-ditiocarbamato y dietil-ditiocarbamato	70/30 Acetonitrilo/Tampón acetato	Acetonitrilo o Metanol	EC*, U.V., visible (320 y 423 nm)	Cu-Ni	39
Ni ⁺² , Fe ⁺²	μ -Bondapak-CN	2,2'-bipiridina	60/40 Metanol/Agua, 0.02M KNCS	Agua/Metanol	U.V. (295 nm)	Ni-Fe	40
Fe ⁺³	Octadecil-Spherisorb Octilsilíce	Deferoxamina	12.5/87.5 Acetonitrilo/Agua, 0.002M EDTA, 0.02M tampón fosfato		U.V. (220 nm)		42
Bi ⁺³ , Fe ⁺³ , Cu ⁺²	ERC-ODS	Acido Trans-1,2-ciclohexanodiamino-tetraacético (DCTA)	45/55 Metanol/Agua, 0.01M TBABr	Agua	U.V. (254 nm)	Bi-Fe-Cu	43

*Detección electroquímica.

fónico se ha estudiado el rango óptimo del pH del eluyente. Se observa que a pH superiores a 3.5 la retención disminuye con el pH, por lo que se elige pH=7, valor al cual se obtienen mayores alturas de pico (33).

Cuando se emplea un contraión en fase móvil que permite retener un complejo cargado en un sistema de fase inversa, la concentración y naturaleza de contraión también pueden jugar un papel importante. Como se observa en la tabla I, el contraión más empleado ha sido el tetrabutilamonio (TBA^+). Por ejemplo, el $TBACl$ se ha utilizado para separar algunas tierras raras como complejos de EDTA (35). $TBACl$ ha permitido la determinación de B^{+3} como complejo del ácido 1,8-dihidroxinaftalen-3,6-disulfónico (31) y la separación de Bi^{+3} , Fe^{+3} y Cu^{+2} con EDTA (43) y de Fe^{+3} , Co^{+2} y Ni^{+2} con el ácido 4-hidroxí-3-(2-piridilazo)-naftalen-1-sulfónico (33). Los resultados indican un aumento de la retención de los complejos con la concentración de contraión (31,43). Otros contraiones empleados han sido el ión tetrafenilarsonio, con el que se obtienen peores resultados que para $TBACl$, en la determinación de Fe^{+3} , Co^{+2} y Ni^{+2} (33), dibromuro de N,N,N',N',N' -hexametil-1,4-butanodiamonio, en la determinación de Cr^{+3} con 4-(2-piridilazo)resorcinol en un sistema de fase inversa (28), y NCS^- en la separación de 2,2'-bipiridina y sus complejos de Ni^{+2} y Fe^{+2} (40).

Dado que la columna cromatográfica es la parte más importante de un sistema de HPLC, es fundamental la elección de la fase estacionaria para lograr las mejores separaciones. Debido a la diferente superficie específica de la sílice empleada como base y del distinto grado de recubrimiento conseguido por cada fabricante, pueden obtenerse diferentes retenciones y selectividades con columnas que, en principio, deberían ser idénticas. Como puede observarse en la tabla I, se han empleado una gran variedad de fases estacionarias con el fin de llevar a cabo la separación de diferentes iones metálicos como complejos. En algunos de estos trabajos se han empleado diferentes tipos de fases estacionarias, comparándose los resultados. Así por ejemplo, el factor de capacidad de los complejos de Ni^{+2} , Fe^{+3} , Cu^{+2} , Hg^{+2} , Co^{+2} y Zn^{+2} con n-butil-2-naftilmetilditiocarbamato, varía considerablemente según se empleen como fases estacionarias, RCM-100 C18 (10 μm), Supelcosil LC-8 (5 μm) o μ -Bondapak C18 (10 μm), disminuyendo con el contenido en carbono de la columna C18, por lo que los autores admiten que existe una interacción parcial entre los complejos y los grupos silanol libres de la fase estacionaria (25). De las fases estacionarias LiChrosorb RP-2, RP-8 y RP-18, empleadas en la determinación de Ni^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+3} y Cu^{+2} con 1-(piridil-2-azo)-2-naftol (PAN), resulta ser la RP-2 la que proporciona mejores separaciones (32). Cuando se reemplaza la columna μ -Bondapak C18 (10 μm) por una Unisil 5C18 (5 μm) en la determinación de Se^{+2} con DAN, el número de platos teóricos para el complejo aumenta de 4.000 a 14.400 (34). Finalmente, el complejo Fe^{+3} -feroxamina experimenta una retención considerablemente mayor en una columna de octilsílice (5 μm) de IBM (Danbury, CT, USA) que en una de octadecil-Spherisorb (5 μm) (42).

En lo que respecta a los métodos de detección empleados, el más frecuente es la detección U.V. o visible, como puede apreciarse en la tabla I. La detección fotométrica ha sido utilizada en sus diferentes formas: detección fotométrica directa, detección fotométrica indirecta y formación de derivados pre- y post-columna (41). Es menos frecuente la detección electroquímica. En algunos casos, se han comparado los límites de detección de diferentes iones metálicos mediante detección fotométrica y electroquímica con resultados similares (29, 37, 39). También se han empleado los detectores de espectroscopía de emisión de plasma en HPLC para el análisis de trazas y especiación. Este tipo de detección es interesante porque puede proporcionar información que no puede obtenerse utilizando otros detectores en HPLC. Se han discutido los diferentes

tipos de espectroscopía de emisión de plasma, aplicados a diferentes elementos metálicos y no metálicos, en una amplia variedad de muestras (44).

Los límites de detección alcanzados en la determinación de diferentes iones metálicos por complejación externa a la columna, varían entre algunos femtogramos y varios cientos de nanogramos, dependiendo del tipo de detección y del agente complejante empleados (23, 25, 27, 31, 33, 34, 36, 40, 43).

Las determinaciones y separaciones realizadas de diferentes iones metálicos a los niveles de detección comentados, han permitido la aplicación de los métodos empleados a diferentes muestras reales. Entre ellas, se encuentran la determinación de Pd^{+2} como complejo de dietilditiocarbamato, en polvo de platino y en disoluciones patrón para absorción atómica (27), la separación de Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} y Fe^{+3} procedentes de muestras de agua de río tratadas con una disolución de PAR (29), la determinación de B^{+3} como complejo del ácido 1,8-dihidroxinaftalen-3,6-disulfónico, como ácido bórico, en agua de manantial, agua de mar y muestras de acero (31), el análisis de Fe^{+3} , Co^{+2} y Ni^{+2} en muestras de vidrio mediante la formación de los complejos respectivos con 4-hidroxi-3-(2-piridilazo)naftalen-1-sulfónico (33), la determinación de Cd^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Hg^{+2} y Ni^{+2} como impurezas en una matriz con un alto contenido en sulfato de cinc y ácido sulfúrico (37) y el análisis de diferentes muestras procedentes de refinerías así como líquidos residuales procedentes de industrias, y aguas potables, determinando su contenido en Ni^{+2} y Cu^{+2} como dietilditiocarbamatos (39).

3.2. Formación de complejos "in situ".

Este procedimiento consiste en la determinación de iones metálicos como complejos originados en el propio sistema cromatográfico, mediante la inclusión del agente complejante en la fase móvil. Este método presenta la ventaja de simplificar la determinación de los iones metálicos al eliminar los pasos previos de complejación y extracción del complejo (45). Además, en muchos casos, la inyección del ión metálico se realiza en fase acuosa.

Con el fin de emplear este método, en ocasiones, ha sido necesario realizar experiencias previas con el fin de determinar si la formación de los complejos estables de los iones metálicos que se desean determinar, es cinéticamente rápida (47). Otro inconveniente son los problemas que puede ocasionar la inclusión del agente complejante en la fase móvil, tales como interferencia en la detección y corrosión del sistema cromatográfico. En ocasiones, dicho agente complejante ha sido eliminado antes de llevar a cabo la detección de los complejos metálicos mediante una columna supresora de resina aniónica (37, 47).

A pesar de emplear agente complejante en la fase móvil, en algunos casos se realiza la inyección de los iones metálicos como complejos. Sin embargo, estos trabajos se han incluido en este apartado debido a que la no existencia del agente complejante en la fase móvil provoca, a menudo, la descomposición del complejo en la columna, y por tanto, la pérdida de sensibilidad de la técnica (48, 49).

Se han encontrado en la literatura un número inferior de trabajos dedicados a la determinación de iones metálicos mediante la formación de complejos "in situ". Las condiciones experimentales en las que se ha llevado a cabo dicha determinación se han agrupado en la tabla II.

Cuando se emplea este método, además de los parámetros anteriormente comentados que pueden influir sobre la retención de los iones metálicos, la concentración de agente complejante en la fase móvil es un factor más a tener en cuenta. Varios autores han

estudiado su influencia, encontrándose que la concentración de ligando en fase móvil debe ser suficientemente elevada para eliminar el ensanchamiento de picos y pérdida en resolución que se observa en la determinación de Cu^{+2} , Co^{+2} y Ni^{+2} con dietilditiocarbamato, para bajas concentraciones de éste en disolución (45), y la disociación del complejo, como en el caso de Mo^{+6} en ausencia del complejante, 4,5-dihidroxi-1,3-bencenosulfonato sódico (Tiron) (48). Sin embargo, la concentración de complejante no debe ser tampoco demasiado alta, pues podría impedir la detección de algunos complejos a longitudes de onda próximas a las de absorción del complejante (49).

La influencia de la naturaleza y concentración del modificador orgánico en fase móvil sobre la retención de los complejos metálicos, se ha puesto de manifiesto en diferentes trabajos, en los que se observa para un mismo disolvente, una disminución de la retención de los complejos al aumentar el porcentaje de modificador orgánico en fase móvil, como es el caso de la determinación de Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} y Fe^{+3} como dietilditiocarbamatos (46) y de Mo^{+6} y W^{+6} con 4,5-dihidroxi-1,3-bencenosulfonato sódico (48). En el caso en que se estudia la influencia de la naturaleza del modificador orgánico sobre la resolución del sistema, en ocasiones se llega a una solución de compromiso empleando como fases móviles mezclas acuosas de diferentes disolventes estudiados, como en la determinación de Pb^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} y Cu^{+2} como dietilditiocarbamatos (47) y de Ni^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} , Co^{+2} y Bi^{+3} con hexametilditiocarbamato (49).

Como se mencionó en el apartado anterior, es de esperar que el pH influya sobre la retención de los iones metálicos, debido al efecto que ejerce sobre la estabilidad de los complejos. Se ha encontrado una influencia del pH sobre la resolución y la altura de pico en la separación de Mo^{+6} y W^{+6} como complejos de 4,5-dihidroxi-1,3-bencenosulfonato sódico (48), mientras que en la determinación de Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} y Fe^{+3} con dietilditiocarbamato, la retención de Co^{+2} , Cu^{+2} y Pb^{+2} permanece constante a pH 6.69 y 9.72, observándose que el complejo de Cd^{+2} eluye más rápidamente al pH más alto (45). En algunos trabajos en los que se emplean como fases móviles disoluciones que contienen un agente complejante y los iones metálicos se inyectan como quelatos, se elige como pH de la fase móvil un valor al que se ha comprobado previamente que tiene lugar la extracción completa de los quelatos (49).

Como era de esperar, se ha comprobado que también en el caso en que el agente complejante se incluye en fase móvil, un aumento de la concentración de contraión provoca una mayor retención de los complejos (48).

Tres diferentes fases estacionarias, μ -Bondapak C18, Spherisorb ODS y Radial-Pak C18, se han comparado entre sí en lo que se refiere a las características que presentan para ser usadas durante un largo espacio de tiempo. Radial-Pak C18 no es aconsejable para utilización durante largo tiempo debido a la pérdida de eficacia que se observa con el transcurso de los días. Se encontraron ventajas en la utilización continuada de μ -Bondapak C18 y Spherisorb ODS, siendo esta última la que proporciona una mayor eficacia cromatográfica (47).

En cuanto a métodos de detección empleados, como se puede observar en la tabla II, se ha empleado detección espectrofotométrica en la mayoría de los casos, aunque también se ha utilizado detección electroquímica. En algunos casos, se han comparado los límites de detección obtenidos empleando ambas técnicas. Este es el caso de la determinación de Pb^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} y Co^{+2} por formación de complejos con dietilditiocarbamato "in situ" empleando detección espectrofotométrica y electroquímica. Se observa que sólo en el caso de Pb^{+2} y Cd^{+2} el límite de detección por medidas espectro-

Tabla II. Determinación de iones metálicos como complejos formados "in situ".

Iones estudiados	Fase estacionaria	Complejante	Fase móvil	Modo inyección ión	Detección	Separaciones	Ref.
Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} , Fe^{+3}	Hypersil-ODS	DDTC	80/20 Metanol/Agua, 0.1% m/v N,N-tetrametil-ditiocarbamato amónico o sódico	Disolución acuosa del ión	U.V.-visible (320-450 nm)	Cu-Co-Pb-Cd	45
Fe^{+3} , Ni^{+2} , Ru^{+2}	Hamilton PRP-1	1,10-fenantrolina	Acetonitrilo/Agua, HClO_4 , LiClO_4 , 1,10-fenantrolina	Disolución del complejo en acetonitrilo o fase móvil	U.V. (265 nm)	Fe-Ni-Ru	46
Pb^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2}	C18 μ -Bondapak, C18 Spherisorb, C18 Radial Pak	DDTC	70/30 Acetonitrilo/Agua, 70/30 Metanol/Agua, 50/20/30 Acetonitrilo/Metanol/Agua 0.02M tampón acetato (pH 5.8) 0.01M NaNO_3	Disolución acuosa del ión	U.V. (254 nm) EC*	Cd-Pb-Ni-Co-Cu-Hg	47
Mo^{+6} , W^{+6}	Cosmosil C18	Sal sódica ácido 1,2-dihidroxibenzeno-3,5-disulfónico	57/43 Metanol/Agua, $1.5 \cdot 10^{-3}$ M complejante, $3 \cdot 10^{-2}$ M TBABr, $1.5 \cdot 10^{-3}$ M tampón acetato (pH 3.8)	Disolución acuosa del complejo	U.V. (315 nm)	Mo-W	48
Ni^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} , Co^{+2} , Bi^{+3}	Cosmosil 5 C18	Hexametilen-ditiocarbamato de hexametilamonio	76/16.5/6/1.5 Metanol/Agua/Cloroformo/0.01M complejante	Disolución del complejo en cloroformo	U.V. (260 nm)	Cd-Ni-Pb-Zn-Cu-Hg-Co-Bi	49

Tabla II. (Continuación)

Iones estudiados	Fase estacionaria	Complejante	Fase móvil	Modo inyección ión	Detección	Separaciones	Ref.
Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Hg^{+2}	C18 μ -Bondapak	Pirrolidin-carboditioato, Morfolincarboditioato	60/40 Acetonitrilo/Agua, 0.02M tampón acetato (pH 5.5) +pirr o morf o pirr+morf.	Disolución acuosa del ión	U.V.-visible (269, 423 nm) EC*	Cu-Hg	50
Mn^{+2} , Mn^{+3} , Cr^{+6} , Co^{+2} Cu^{+2} , Zn^{+2} , Al^{+3}	LiChrosorb RP-8, RP-18 y Si-60	Oxina	60/40 Metanol Agua (20% tampón borato en agua). Oxina 10^{-3} M	Disolución acuosa de tampón borato a pH9	Visible (394 nm)	Mn(II) - Mn(III)	23
Cd^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} Hg^{+2} , Ni^{+2}	C18 μ -Bondapak	Pirrolidin-ditiocarbamato	70/30 Acetonitrilo/Agua, tampón acetato (pH6, 0,02M)	Disolución de ZnSO_4 (como electrolito)	Visible (400 nm) EC*	Co-Cu	37
Bi^{+3} , Fe^{+3} , Cu^{+2}	ERC-ODS	DCTA	40/60 Metanol/ Agua 10^{-3} M DCTA/ 10^{-2} M TBA	Disolución acuosa de tartrato y tampón acetato	U.V. (254 nm)	Bi-Fe-Cu	43

*Detección electroquímica.

fotométricas es inferior al encontrado mediante detección electroquímica, siendo en ambos casos los límites de detección próximos al nanogramo. Para los restantes cationes, esta última técnica proporciona una mayor sensibilidad respecto a la detección espectrofotométrica (47). Por otra parte, en la determinación de Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} y Hg^{+2} como complejos mixtos de pirrolidincarboditioato y morfolincarboditioato, se han detectado 1.2, 1.1, 1.2 y 1.4 ng, respectivamente, utilizando tanto detección electroquímica como espectrofotométrica (50). Es interesante resaltar que en este trabajo se lleva a cabo la formación "in situ" de los complejos controlando la selectividad mediante la obtención de complejos ternarios a partir de los dos agentes complejantes empleados.

En el caso en que se emplea detección espectrofotométrica exclusivamente, se han obtenido límites de detección de 1.6 y 2.2 ng para Mo^{+6} y W^{+6} , respectivamente, como complejos de Tiron (48). También se han podido detectar cantidades comprendidas entre 10 y 100 ng de Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} y Fe^{+3} como complejos de DDTTC (dietilditiocarbamato) (45), entre 100 y 200 ng de Fe^{+3} , Ni^{+2} y Ru^{+2} con 1,10-fenantrolinea (46), y entre 50 y 200 ng de Cd^{+2} , Hg^{+2} , Co^{+2} , Bi^{+3} , Ni^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} y Cu^{+2} como complejos de HMA-HMDC (hexametilenditiocarbamato de hexametilamonio) (49).

Como se observa en la tabla II, se han llevado a cabo numerosas separaciones de mezclas de iones metálicos contenidos en disoluciones sintéticas. Esta separación de iones metálicos y posterior determinación a los niveles de concentración ya comentados, han dado lugar a diversas aplicaciones prácticas. Así, se han determinado diferentes iones metálicos en muestras reales: Cu^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} , Co^{+2} y Hg^{+2} en diferentes efluentes de industrias (47), Ni^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} y Cu^{+2} contenidos en hojas de cítrico y harina de arroz (49) y Co^{+2} , Cu^{+2} y Ni^{+2} como impurezas presentes en la matriz de sulfato de cinc empleada para la producción de Zn metálico, a concentraciones inferiores a 1 ppm (37).

3.3. Comparación entre los métodos de formación de complejos "in situ" y en el exterior del sistema cromatográfico.

En algunos trabajos se han determinado diferentes iones metálicos empleando ambas técnicas. En unos casos resulta ventajosa la formación de los complejos antes de su inyección en la columna cromatográfica y en otros se prefiere la formación "in situ". Esta última es más cómoda y rápida cuando no hay problemas de cinéticas lentas de formación de complejos, problemas de hidrólisis de los cationes, o interferencia del ligando en fase móvil en la detección de los iones metálicos. Así, la determinación de Cr^{+6} , Co^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Al^{+3} y Mn^{+3} como oxinatos da una buena reproducibilidad cuando se forman los complejos "in situ", pudiéndose separar la mezcla Cr^{+6} - Mo^{+6} - Co^{+2} - Cu^{+2} - Mn^{+2} - Mn^{+3} , mientras que Co^{+2} , Mo^{+6} , Mn^{+2} y Mn^{+3} no pueden separarse cuando se forman los complejos antes de su inyección en la columna (23). También se encuentran ventajas en la formación "in situ" de los complejos de Bi^{+3} , Fe^{+3} y Cu^{+2} con DCTA, debido a la rapidez del método. Sin embargo, hay que salvar los inconvenientes de la hidrólisis de los cationes (que se elimina mediante la inyección en medio tartrato) y de la pérdida de eficacia de la columna con el tiempo debido a la presencia del DCTA en la fase móvil (43).

Por el contrario, la determinación de Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Cr^{+6} y Cr^{+3} como complejos de ditiocarbamato requiere su formación antes de la inyección en el sistema cromatográfico, ya que la formación "in situ" de los mismos, si bien permite la determinación rápida de Cu y Ni, no hace posible la determinación de Co y Cr. Además, en el caso de este último catión, la cinética de formación del complejo es demasiado lenta para emplear la técnica "in situ" (26). Asimismo, la determinación de Ni^{+2} , Co^{+2} y Cu^{+2} presentes

en una matriz de sulfato de cinc empleada para la producción de Zn metálico, requiere la formación previa de los ditiocarbamatos, ya que aunque la sensibilidad obtenida por ambos métodos es similar, la formación de los complejos "in situ" presenta un mayor número de problemas: interferencia del complejante en fase móvil en la detección de los cationes y rápida deterioración de la columna (37).

BIBLIOGRAFIA

1. G. Guiochon y C. Pommier, "La Chromatographie en Phase Gazeuse en Chimie Inorganique", Gauthier-Villars, París, 1971.
2. H. Veening y B.R. Willeford. Rev. Inorg. Chem., 1 (1979) 281.
3. B.R. Willeford y H. Veening. J. Chromatogr., 251 (1982) 61.
4. R.M. Cassidy. Trace Anal., 1 (1981) 122.
5. R.M. Smith. Anal. Proc., 21 (1984) 73.
6. G. Schmuckler. J. Chromatogr., 313 (1984) 47.
7. G. Nickless. J. Chromatogr., 313 (1985) 129.
8. C. Horvath, "Techniques in Liquid Chromatography". John Wiley. N. York, 1982.
9. E. Grushka, S. Levin y C. Gilon. J. Chromatogr., 235 (1982) 401.
10. E. Grushka, I. Atamna, C. Gilon y M. Chorev. J. Chromatogr., 281 (1983) 125.
11. S.S. Isied, J. Lyon, A. Vassilian y G. Worosila. J. Liquid Chromatogr., 5 (1982) 537.
12. L.A. d'Avila, H. Colin y G. Guiochon. Anal. Chem., 55 (1983) 1019.
13. A. Yamaguchi, A. Rakha Rajput, K. Ohzeki y T. Kambara. Bull. Chem. Soc. Jpn., 56 (1983) 2621.
14. A. Yamaguchi, A. Toda, K. Ohzeki y T. Kambara. Bull. Chem. Soc. Jpn., 56 (1983) 2949.
15. D.A. Buckingham, Ch. R. Clark, M.M. Deva y R.F. Tasker. J. Chromatogr., 262 (1983) 219.
16. D. Bushee, I.S. Krull, R.N. Savage y S.B. Smith, Jr. J. Liq. Chromatogr., 5 (1982) 463.
17. D. Bushee, D. Young, J.S. Krull, R.N. Savage y S.B. Smith, Jr. J. Liq. Chromatogr., 5 (1982) 693.
18. R.M. Cassidy y S. Elchuck. Anal. Chem., 54 (1982) 1558.
19. J.B. Henry y T.R. Sweet. Chromatographia, 17 (1983) 79.
20. I.S. Krull, D. Bushee, R.N. Savage, R.G. Schleicher y S.B. Smith Jr. Anal. Lett., 15 (1982) 267.

21. I.S. Krull, K.W. Panaro y L.L. Gershman.
J. Chromatogr. Sci., 21 (1983) 460.
22. R.C. Gurira y P.W. Carr.
J. Chromatogr. Sci., 20 (1982) 461.
23. B.W. Hoffmann y G. Schwedt.
J. High Resolution Chromatogr. & Chromatogr. Communicat., 5 (1982) 439.
24. K. Jinno y H. Tsuchida.
Anal. Lett., 15A (1982) 427.
25. Y.T. Shih y P.W. Carr.
Anal. Chim. Acta, 142 (1982) 55.
26. A.M. Bond y G.G. Wallace.
Anal. Chem., 54 (1982) 1706.
27. B.J. Mueller y R.J. Lovett.
Anal. Chem., 57 (1985) 2693.
28. H. Hoshino y T. Yotsuyanagi.
Anal. Chem., 57 (1985) 625.
29. D.A. Roston.
Anal. Chem., 56 (1984) 241.
30. K. Saitoh, M. Kobayashi y N. Suzuki.
J. Chromatogr., 243 (1982) 291.
31. S. Motomizu, I. Sawatani, M. Oshina y K. Toel.
Anal. Chem., 55 (1983) 1629.
32. G. Schwedt y R. Budde.
Chromatographia, 15 (1982) 527.
33. H. Wada, S. Nezu, T. Ozawa y G. Nakagawa.
J. Chromatogr., 295 (1984) 413.
34. Y. Shibata, M. Morita y K. Fuwa.
Anal. Chem., 56 (1984) 1527.
35. H.J. Gotze y D. Bialkowski.
Fresenius Z. Anal. Chem., 320 (1985) 370.
36. S.R. Hutchins, P.R. Haddad y S. Dilli.
J. Chromatogr., 252 (1982) 185.
37. A.M. Bond y G. Wallace.
J. Liq. Chromatogr., 6 (1983) 1799.
38. G. Drash, L.V. Meyer y G. Kauert.
Fresenius Z. Anal. Chem., 311 (1982) 695.
39. A.M. Bond y G.G. Wallace.
Anal. Chem., 55 (1983) 718.
40. A. Mangia y M.T. Lugari.
J. Liq. Chromatogr., 6 (1983) 1073.
41. P.A. Perrone y J. Russel Gant.
Publicación 787. Conferencia de Pittsburg. 1984.
42. S.M. Cramer, B. Nathanael y C. Horvath.
J. Chromatogr., 295 (1984) 405.
43. S. Inoue, N. Hashimoto, S. Hoshi y M. Matsubara.
Talanta, 32 (1985) 1093.
44. I.S. Krull.
Trends Anal. Chem., 3 (1984) 76.

45. R.M. Smith y L.E. Yankey.
Analyst, 107 (1982) 744.
46. J.W. O'Laughlin
Anal. Chem., 54 (1982) 178.
47. A.M. Bond y G.G. Wallace.
Anal. Chem., 56 (1984) 2085.
48. H. Yamada y T. Hattori.
J. Chromatogr., 320 (1985) 403.
49. S. Ichinoki y M. Yamazaki.
Anal. Chem., 57 (1985) 2219.
50. K.P. O'Riordan, G. Heneghan y G.G. Wallace.
Anal. Chem., 57 (1985) 1354
51. C.S. Horvath, W. Melander y A. Nahum.
J. Chromatogr., 186 (1979) 371.

* * *

el análisis de flavonoles por hplc

E. Revilla*, E. Alonso** y M.I. Estrella**

*Departamento de Química Agrícola, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid.

**Instituto de Fermentaciones Industriales, Juan de la Cierva, 3, 28006 Madrid.

Los flavonoles forman uno de los grupos de compuestos fenólicos más abundantes en el reino vegetal, y pueden considerarse como componentes típicos de las Angiospermas leñosas (Gottlieb, 1975), pues su formación en las plantas se encuentra asociada tanto con la lignificación en las hojas y en el tallo (Bate-Smith, 1962) como con la absorción de luz ultravioleta por parte de las flores (Thompson y col., 1972). Por estas razones, son menos frecuentes en Angiospermas herbáceas y sólo aparecen de forma excepcional en plantas inferiores.

De forma general los flavonoles se presentan en los vegetales como glicósidos, esto es, combinados con azúcares (Harborne y Williams, 1975), si bien es frecuente que aparezcan agliconas libres en pequeñas cantidades (Wollenweber y Dietz, 1981). Las diferencias en cuanto a número y variedad de sustituyentes en el esqueleto flavonoideo básico (figura 1) dan como resultado la existencia de una gran diversidad de flavonoles en la Naturaleza.

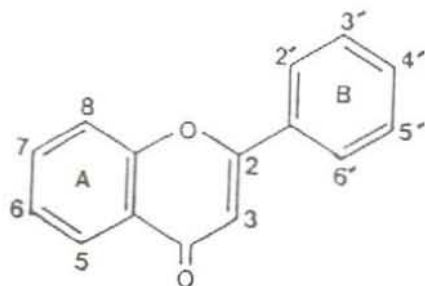


Figura 1.—Estructura Flavonoidea Básica.

Los flavonoles que básicamente aparecen en los vegetales son cuatro: galangina, con grupos hidroxilo en posiciones 3, 5 y 7; kaemferol, con grupos hidroxilo en 3, 5, 7 y 3'; quercetina, con grupos hidroxilo en 3, 5, 7, 3' y 4'; y miricetina, con grupos hidroxilo en 3, 5, 7, 3', 4' y 5'. La modificación del modelo de sustitución de estas estructuras da lugar a derivados que aparecen en un número de especies más restringido, lo que da a estos compuestos un alto valor como marcadores quimiotaxonómicos. Así, es posible la hidroxilación en las posiciones 6 u 8, la deshidroxilación en las posiciones 5 ó 7, la aparición de metoxilación en alguna o en varias posiciones, o a la aparición de otros sustituyentes, como sulfato, metilo, isopentilo o prenilo.

En cuanto a los azúcares que pueden combinarse, Harborne y Williams (1975) citan un número muy elevado, y si bien en muchos casos se trata de glucosa, galactosa o ramnosa en posición 3, existen numerosas posibilidades que incluyen el concurso de otros monosacáridos, de disacáridos, de trisacáridos, de ácidos urónicos y de restos glucídicos más complejos de otra naturaleza, tanto en la posición 3 como en otra.

Por todo esto, el análisis de flavonoles de un vegetal o de un producto elaborado a partir de vegetales puede convertirse en un problema muy complejo, por lo que los métodos cromatográficos constituyen una herramienta fundamental para la elucidación de los componentes flavonólicos de una muestra de esa naturaleza, lo que tiene una importancia singular en ciertos campos científicos, tales como Quimiotaxonomía y Fisiología Vegetales, Química de Productos Naturales, Química Agrícola, Farmacología, y Química y Tecnología de Alimentos.

Las primeras separaciones cromatográficas de flavonoles se realizaron mediante cromatografía en papel (Wender y Gage, 1949; Bate-Smith y Westall, 1950), habiéndose descrito numerosos eluyentes y empleándose las técnicas mono y bidimensional (Mabry y col., 1970); así como por cromatografía en columna (Harborne, 1959), que suele emplearse como técnica preparativa, utilizando como rellenos celulosa, gel de sílice, poliamidas y geles de Sephadex, con diversos eluyentes (Markham, 1975). La cromatografía en capa fina se aplicó pronto al análisis de estos compuestos, habiéndose utilizado como soportes celulosa, poliamida y gel de sílice con variados eluyentes (Stahl, 1969; Markham, 1975). La cromatografía en capa fina de alta resolución se ha empleado tanto con fases directas como con fases inversas (Vanhaelen y Vanhaelen-Fastré, 1980).

El desarrollo de la cromatografía en fase gaseosa apenas afectó el análisis de flavonoles, pues la escasa volatilidad de estos compuestos hace precisa su derivatización previa al análisis. Pese a ello, algunos autores han realizado separaciones gas-cromatográficas con trimetilsililderivados (Furuya, 1965; Pierce y col., 1969; Andersen y Vaghan, 1970).

La aplicación de la cromatografía líquida de alta eficacia al análisis de compuestos fenólicos ha constituido un hito de gran importancia, habiéndose publicado varias revisiones bibliográficas sobre el tema (Kingston, 1979; Van Sumé y col., 1979; Hostettmann y Hostettmann, 1982; Daigle y Conkerton, 1983), y habiéndose desarrollado sistemas cromatográficos que permiten separar un número muy elevado de compuestos, como el de Vande Castele y col. (1982).

En la actualidad, la cromatografía líquida de alta eficacia es una técnica habitual en el análisis de flavonoles, y para su aplicación correcta deben considerarse tres parámetros fundamentales, como son las características de la fase estacionaria, la composición de la fase móvil y el tipo de detección, que van a analizarse con detenimiento a continuación.

Fases estacionarias

Para la separación de flavonoles por HPLC se han utilizado sobre todo columnas de acero inoxidable rellenas con gel de sílice modificada mediante la unión de organosilanos a los grupos hidroxilo de la superficie de la sílice, que generalmente se conocen como columnas de fase reversa o de fase inversa. Los organosilanos más utilizados con estos fines son octadeciltriclorosilano, octiltriclorosilano y pentilclorosilano, y muy especialmente el primero por su fácil preparación.

De las columnas de fase reversa existentes en el mercado las μ Bondapak C₁₈ son las que se han utilizado con más profusión (Adamovics y Stermitz, 1976; Wulf y Nagel, 1976; Asen, 1977; Court, 1977; Stewart y col., 1979; Clark y col., 1980; Charpentier y Cowles, 1981; McMurrough, 1981; Daigle y Conkerton, 1982; Tamma y col., 1985). Otras columnas, como Lichrosorb RP-18 y RP-8 (Strack y Krause, 1978; Schuster, 1980; Vande Castele y col., 1982), Zorbax ODS (Niemann, 1977; Niemann y Koerselman-Koy, 1977; Clark y col., 1980; Wulf y Nagel, 1980); Partisil ODS (Labosky y Sellers, 1980; Bankova y col., 1982), Micropak MCH 10 (Salagoity-Auguste y Bertrand, 1984); Zipax HCP (Okuda y col., 1979), y μ Bondapak alquilfenil (Vanhalen y Vanhaelen-Fastré, 1980)

se han mostrado igualmente muy eficaces. Los cartuchos de compresión radial con relleno de fase reversa Novapak C₁₈ también han conseguido buenas resoluciones (Alonso, 1985; Revilla y col., 1986).

Las columnas con relleno de fase directa apenas se han empleado, pues si bien las columnas de gel de sílice pueden resultar eficaces para separar agliconas flavonoideas de baja polaridad, tales como flavonas polimetoxiladas, isoflavonas y biflavonoides (Daigle y Conkerton, 1983), su empleo puede presentar grandes problemas para separar flavonoles, pues pueden producirse retenciones irreversibles (Vande Castele y col., 1982). Sin embargo, el equipo de Herrmann ha demostrado que pueden realizarse buenas separaciones de flavonoles en fase directa de gel de sílice si se realiza una acetilación previa. Aunque una de las mayores ventajas de la HPLC, que es evitar la derivatización previa al análisis, desaparece según este procedimiento, estos investigadores consideran que de esta forma se reduce el tiempo de análisis y se abarata el coste, al poder emplearse elución isocrática con más facilidad que en el caso de fase reversa, lo que evita reequilibrar el eluyente tras el análisis, y al ser mayor la vida de las columnas. Estos autores han empleado para sus experimentos columnas Lichrosorb Si 60 (Galens y Herrmann, 1978, 1979, 1980a y 1980b; Henning y Herrmann, 1980).

Fases móviles

La elección de la fase estacionaria condiciona enormemente la de la fase móvil. Las separaciones en fase directa con acetilación previa de la muestra exigen el empleo de una fase móvil formada por un disolvente extremadamente apolar, modificado por la adición de pequeñas cantidades de otro u otros disolventes orgánicos de mayor polaridad. Galens y Herrmann (1980a) proponen como disolvente base benceno o i-octano, y como modificadores, acetonitrilo, agua o metanol. De acuerdo con estos autores, el disolvente base se debe incorporar en una proporción cercana al 80 por 100, variando el porcentaje de modificador en función de su polaridad, y la elución puede realizarse perfectamente en condiciones isocráticas.

La separación en fase reversa exige el empleo de una fase móvil de alta polaridad, lo que se consigue empleando agua bidestilada y desionizada como disolvente base. A éste se le incorpora un modificador orgánico y, general, un modificador ácido, que mejora las separaciones pero que puede alterar la fase estacionaria.

El modificador orgánico más empleado es el metanol, si bien ciertos autores han empleado otros, como acetonitrilo (Stewart y col., 1979; De Loose, 1980; Wulf y Nagel, 1980; Charpentier y Cowles, 1981), tetrahidrofurano (Asen, 1977; Stewart y col., 1979; McMurrough, 1981; Alonso, 1985), etanol (Niemann, 1977; Vanhaelen y Vanhaelen-Fastré, 1980), o acetato de etilo y etanol (Okuda y col., 1979). El pH del eluyente se suele rebajar con la incorporación de ácido acético, aunque en ocasiones se han utilizado ácido fosfórico (Niemann, 1977; Schuster, 1980) o ácido fórmico (Vande Castele y col., 1982). En ocasiones el modificador ácido se omite, y en su lugar se utiliza como disolvente base una disolución acuosa de fosfato monopotásico (Court, 1977) o de fosfato monoamónico (Labosky y Sellers, 1980). Por todo esto, las mezclas de agua y metanol con pequeñas cantidades de ácido acético (entre 1 y 5 por 100 en la mayor parte de los casos) son los eluyentes más comunes para separar flavonoles por HPLC.

De forma general, la separación en fase reversa se realiza empleando un gradiente de elución, durante el que se va incrementando el porcentaje de modificador orgánico en la fase móvil. En algunos casos se ha empleado elución isocrática (Adamovics y Stemitz, 1976; Wulf y Nagel, 1976; Labosky y Sellers, 1980; Vanhaelen y Vanhaelen-Fastré, 1980;

Charpentier y Cowles, 1981; Bankova y col., 1982; Revilla y col., 1986), y si bien las resoluciones obtenidas con sistemas de este tipo pueden ser inferiores a las que suelen conseguirse con el empleo de un gradiente de elución, su uso puede ser ventajoso cuando la muestra contiene un número reducido de componentes y también cuando se pretende realizar un análisis cuantitativo rutinario, pues de esta forma se consigue una reproducción exacta de las condiciones de elución, lo que es más difícil cuando se realiza un gradiente de elución.

La fijación de las condiciones óptimas de elución que permitan resolver una mezcla compleja de flavonoles por HPLC se realiza mediante pruebas sucesivas con distintas fases móviles y estacionarias. Este procedimiento resulta largo y tedioso, y por estas razones se han desarrollado métodos específicos de optimización de las condiciones de separación cromatográfica que se basan en modelos que permiten predecir el comportamiento que han de tener una serie de compuestos con relación a su retención en unas condiciones dadas o en técnicas de búsqueda secuenciales o estadísticas.

Entre ellos cabe destacar el método de la función de respuesta cromatográfica (Morgan y Dening, 1975), el método basado en los diagramas de ventana (Laub y Purnell, 1975; Hsu y col., 1984); el método sistemático de Glajch y col. (1980), y el método de optimización de parámetros de solubilidad (Schoenmakers y col., 1982; Drouen y col., 1982). Dos de estos métodos, el de diagramas de ventana y el de optimización de parámetros de solubilidad, han sido aplicados con éxito por Cooper y Hurtubise (1985a, 1985b) para optimizar fases móviles ternarias para la separación por HPLC de mezclas complejas de compuestos aromáticos hidroxilados, y podría ser muy interesante su aplicación a la optimización de las condiciones de elución de mezclas complejas de flavonoles y de otros compuestos fenólicos.

Detección

La detección de flavonoles en HPLC se ha realizado normalmente por espectrofotometría visible-ultravioleta, aprovechando la intensa absorción que presentan estos compuestos en esa zona del espectro, que unida a la elevada sensibilidad de los detectores existentes permite el análisis de muestras que contengan cantidades muy pequeñas de estos compuestos. Por supuesto, la longitud de onda empleada en la detección debe ser compatible con el eluyente utilizado y debe ser la adecuada para que los compuestos que han de ser detectados presenten una sensibilidad lo más elevada posible.

En el caso de los flavonoles, las longitudes de onda más adecuadas en base a su absorción son las comprendidas entre 250 y 280 nm y entre 335 y 375 nm, y esto no suele suponer ningún problema, pues los disolventes comúnmente empleados son transparentes a dichas longitudes de onda. La excepción más notable es la de varios sistemas cromatográficos propuestos por Galensa y Herrmann (1980a), ya que el empleo de benceno como componente principal del eluyente puede originar problemas a la hora de realizar la detección a longitudes de onda inferiores a 300 nm.

Las longitudes de onda más empleadas son las comprendidas entre 250 y 280 nm, lo que es debido a que muchos de los sistemas cromatográficos citados anteriormente se han diseñado para el análisis conjunto de flavonoles y de otros compuestos fenólicos flavonoideos y no flavonoideos. En algunos trabajos muy concretos, como los de De Loose (1980), Alonso (1985) y Revilla y col. (1986), se usan longitudes de onda correspondientes a la banda de 335 a 375 nm, en la cual los flavonoles presentan una respuesta muy específica.

Normalmente, la detección visible-ultravioleta se realiza a una única longitud de onda, pero en ocasiones se ha realizado la detección simultánea a dos longitudes de onda. Bankova y col. (1982) proponen realizar la detección a 275 y a 320 nm, y consideran que un análisis de este tipo puede permitir realizar la detección de dos sustancias cuyos picos se solapan en base a la distinta extinción molar que presenten a una y otra longitud de onda. Esta metodología precisa el empleo de un patrón interno, pero resulta muy interesante de cara a realizar análisis cuantitativos.

Se han desarrollado detectores visible-ultravioleta de longitud de onda variable que permiten realizar espectros completos de las sustancias separadas por HPLC. El empleo de este tipo de detección puede ser una gran ayuda para la elucidación de las estructuras de los compuestos separados. Schuster (1980) los ha utilizado para el análisis de diversos compuestos fenólicos, entre ellos flavonoles. Hostettmann y col. (1984) preconizan el empleo de este tipo de detectores junto con una derivatización post-columna que permita realizar un análisis estructural completo por espectrofotometría visible-ultravioleta en base a las modificaciones que sufre el espectro en presencia de distintos reactivos, en la línea propuesta por Mabry y col. (1970).

Otro detector que puede emplearse para realizar la detección de flavonoles y de otros compuestos fenólicos es un espectrómetro de masas acoplado a HPLC, Schuster (1980), con un equipo cromatográfico dotado de este acoplamiento, consigue separar y detectar diversos flavonoles y otros compuestos fenólicos flavonoideos y no flavonoideos.

Bibliografía

- J. ADAMOVIĆ, F.R. STERMITZ (1976): *J. Chromatogr.*, **129**, 464.
E. ALONSO (1985): Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid.
R.A. ANDERSEN, T.H. VAGHN (1970): *J. Chromatogr.*, **52**, 385.
S. ASEN (1977): *Hort. Sci.*, **12**, 447.
V.S. BANKOVA, S.A. POPOV, M.L. MAREKOV (1982): *J. Chromatogr.*, **242**, 135.
E.C. BATE-SMITH (1962): *J. Linn. Soc. (London)*, **58**, 95.
E.C. BATE-SMITH, R.G. WESTALL (1950): *Biochim. Biophys. Acta*, **4**, 427.
W.D. CLARK, G.K. BROWN, R.L. MAYS (1980): *Phytochemistry*, **19**, 2042.
H.A. COOPER, R.J. HURTUBISE (1985a): *J. Chromatogr.*, **324**, 1.
H.A. COOPER, R.J. HURTUBISE (1985b): *J. Chromatogr.*, **328**, 81.
W.A. COURT (1977): *J. Chromatogr.*, **130**, 287.
B.A. CHARPENTIER, J.R. COWLES (1981): *J. Chromatogr.*, **208**, 132.
D.J. DAIGLE, E.J. CONKERTON (1982): *J. Chromatogr.*, **240**, 202.
D.J. DAIGLE, E.J. CONKERTON (1983): *J. Liq. Chromatogr.*, **6** (S-1), 105.
R. DE LOOSE (1980): *Med. Fac. Landbouw. Rijksuniv. Gent*, **45**, 81.
A.C.J.H. DROVEN, M.A.H. BILLIET, P.J. SCHOENMAKERS, L. DE GALAN (1982): *Chromatographia*, **16**, 48.
T. FURUYA (1965): *J. Chromatogr.*, **19**, 607.
R. GALENSA, K. HERRMANN (1978): *Z. Lebensm. Unter. Forsch.*, **166**, 355.
R. GALENSA, K. HERRMANN (1979): *Z. Lebensm. Unter. Forsch.*, **169**, 170.
R. GALENSA, K. HERRMANN (1980a): *J. Chromatogr.*, **189**, 217.
R. GALENSA, K. HERRMANN (1980b): *Deut. Lebensm. Rund.*, **76**, 270.
J. GLAJCH, J.J. KIRKLAND, K.M. SQUIRE, J.M. MINOR (1980): *J. Chromatogr.*, **199**, 57.
O.R. GOTTLIEB (1975): En "The Flavonoids", ed. por J.B. Harborne, T.J. Mabry y H. Mabry, Chapman and Hall, Londres, pp. 296-375.

- J.B. HARBORNE (1959): *J. Chromatogr.*, **2**, 581.
- J.B. HARBORNE, C.A. WILLIAMS (1975): En "The Flavonoids", ed. por J.B. Harborne, T.J. Mabry, Chapman and Hall, Londres, pp. 376-441.
- W. HENNING, K. HERRMANN (1980): *Z. Lebensm. Unter. Forsch.*, **170**, 433.
- K. HOSTETTMANN, B. DOMON, D. SCHAUFELBERGER, M. HOSTETTMANN (1984): *J. Chromatogr.*, **283**, 137.
- K. HOSTETTMANN y M. HOSTETTMANN (1982): En "The Flavonoids. Advances in Research", ed. por J.B. Harborne y T.J. Mabry, Chapman and Hall, Londres, pp. 1-18.
- A.J. HSU, R.J. LAUB, S.J. MADDEN (1984): *J. Liq. Chromatogr.*, **7**, 615.
- D.G.I. KINGSTON (1979): *J. Natural Prod.*, **42**, 237.
- P. LABOSKY, J.A. SELLERS (1980): *Wood Sci.*, **13**, 32.
- R.J. LAUB, J.H. PURNELL (1975): *J. Chromatogr.*, **112**, 71.
- T.J. MABRY, K.R. MARKHAM, M.B. THOMAS (1970): *The Systematic Identification of Flavonoids*. Springer-Verlag, Nueva York.
- K.R. MARKHAM (1975): En "The Flavonoids", ed. por J.B. Harborne, T.J. Mabry y H. Mabry, Chapman and Hall, Londres, pp. 1-45.
- I. McMURROUGH (1985): *J. Chromatogr.*, **108**, 419.
- S.L. MORGAN, S.N. DEMING (1975): *J. Chromatogr.*, **112**, 267.
- G.J. NIEMANN (1977): *Z. Naturforsch.*, **32c**, 1015.
- G.J. NIEMANN, J.W. KOERSELMAN-KOY (1977): *Planta Med.*, **31**, 297.
- T. OKUDA, K. MORI, K. SENO, T.J. HATANO (1979): *J. Chromatogr.*, **171**, 313.
- A.R. PIERCE, H.N. GRAHAM, S. GLASSNER, H. MAOLIN, J.G. GONZALEZ (1969): *Anal. Chem.*, **41**, 298.
- E. REVILLA, E. ALONSO, M.I. ESTRELLA (1986): *Chromatographia*, **22**.
- M.H. SALAGOITY-AUGUSTE, A. BERTRAND (1984): *J. Sci. Food Agric.*, **35**, 1241.
- P.J. SCHOENMAKERS, A.C.J.H. DROVEN, M.A.H. BILLIET, L. DE GALAN (1982): *Chromatographia*, **16**, 48.
- R. SCHUSTER (1980): *Chromatographia*, **13**, 279.
- E. STAHL (1969): *TLC. A Laboratory Handbook*. Springer-Verlag, Berlín.
- R.N. STEWART, A. ASEN, D.R. MASSIE, K.H. NORRIS (1979): *Biochem. Syst. Ecol.*, **7**, 281.
- D. STRACK, J. KRAUSE (1978): *J. Chromatogr.*, **156**, 359.
- R.V. TAMMA, G.C. MILLER, R. EVERETT (1985): *J. Chromatogr.*, **322**, 236.
- W.R. THOMPSON, J. MEINWALD, D. ANESHANSLEY, T. EISWER (1972): *Science*, **177**, 528.
- K. VANDE CASTEELE, H. GEIGER, C.F. VAN SUMERE (1982): *J. Chromatogr.*, **240**, 81.
- M. VANHAELLEN, R. VANHAELLEN-FASTRE (1981): *J. Chromatogr.*, **187**, 255.
- C.F. VAN SUMERE, W. VAN BRUSSEL, K. VANDE CASTEELE, L. VAN ROMPREY (1979): En "Recent Advances in Phytochemistry", **12**, 1 (eds., T. Swain, J.B. Harborne y C.F. Van Sumere). Plenum Press, Nueva York.
- S.W. WENDER, T.B. GAGE (1949): *Science*, **109**, 287.
- E. WOLLENWEBER, V.H. DIETZ (1981): *Phytochemistry*, **20**, 869.
- L.W. WULF, C.W. NAGEL (1976): *J. Chromatogr.*, **116**, 271.
- L.W. WULF, C.W. NAGEL (1980): *J. Food Sci.*, **45**, 479.

K CROMATOGRAFIA con K de KONIK



KNK-3000 HRGC
Cromatógrafo de Gases

Sistema de Datos
basado en IBM, PC



Conseguir el más alto nivel en Cromatografía no es obra de la casualidad; 10 años de investigación, especialización, dedicación exclusiva, y la consideración de nuestros clientes en 42 países, lo han hecho posible.

La perfecta respuesta a sus necesidades cromatográficas.
¡Conózcamos mejor!



KNK-500 HPLC
Cromatógrafo de Líquidos

KONIK

INSTRUMENTS, S.A.

Especialistas en cromatografía y técnicas afines.
Specialists in chromatography and ancillary techniques.

BARCELONA: C/ra Condemoya, 55-57 - Apdo. 136 Sant Cugat del Valerí
Tel. (33) 674 32 50 - Téx. 59199
MADRID: Ramón Proa, 15 - 28020 Madrid - Tel. (91) 279 44 44/279 44 95
VALENCIA: Avda. del Puerto, 79, pta. 12 - 46023 Valencia - Tel. (96) 352 26 64

En el desarrollo de

- ANALITICA INSTRUMENTAL
- BIO-INGENIERIA
- CIENCIAS DE MATERIALES
- FERMENTACION
- MICROELECTRONICA...

aportamos nuestra
especialización en

- análisis orgánico, elemental,
isotópico, superficies (XPS,
AUGER, SIMS...)
- crecimiento epitaxial,
implantación, vaporización
catódica y deposición superficial
- espectrometría (masas,
plasma-ICP...) y ultra-vacio

con las representaciones de



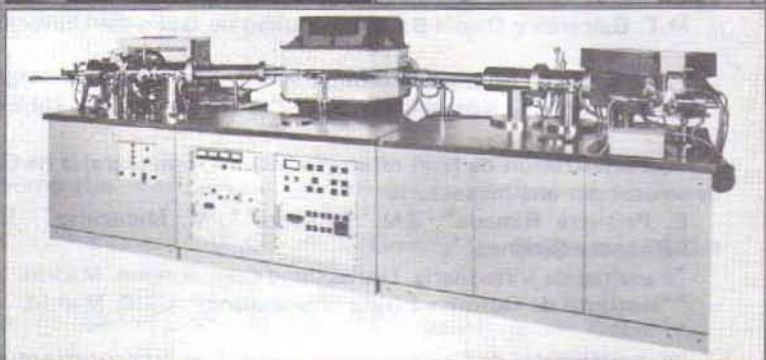
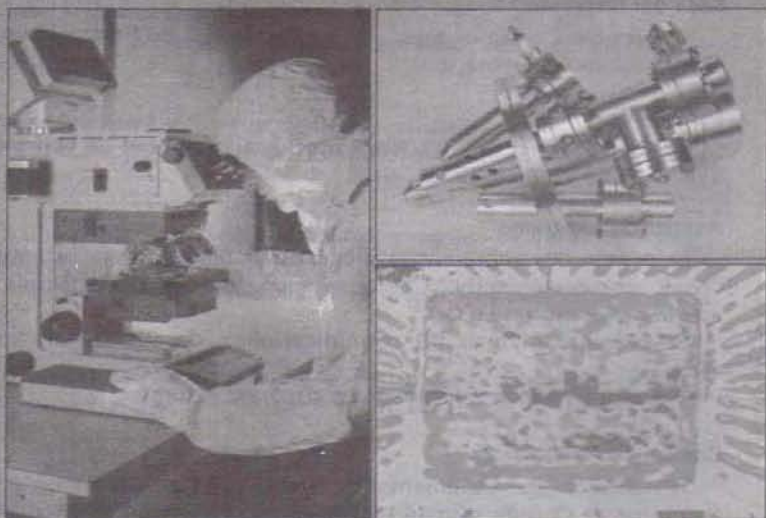
VG INSTRUMENTS plc



Edwards High Vacuum



IONTECH LTD



En Altas Tecnologías...

KONIXBERT

S.A.

BARCELONA: C/la. Cardenera, 66-67 - Apdo. 136 Sant Cugat del Valles - Tel. (93) 874 32 50 - Tlx. 59199
MADRID: Rosario Pino, 18 - 28020 Madrid - Tel. (91) 279 44 84/279 44 88
VALENCIA: Avda. del Puerto, 79 pta 12 - 46021 Valencia - Tel. (96) 362 26 04

una empresa del Grupo

COMPANIA DE INSTRUMENTACION CIENTIFICA Y MEDICA, S.A.

KONIK

actividades inmediatas del GCTA

Reunión Científica Anual

El Grupo de Cromatografía y Técnicas Afines organizará su próxima Reunión Anual durante los días 22 y 23 de setiembre próximo, en el marco de la XXI Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química; tendrá lugar en Santiago de Compostela.

Sede del Congreso

Las sesiones tendrán lugar en las Facultades de Farmacia y Ciencias Químicas, situadas en el Campus universitario.

Información

Puede solicitarse a: XXI Reunión Bienal, Facultad de Química, Santiago de Compostela. Tels. (91) 59 79 36 y 59 43 36.

Avance de programa

Se prevén dos conferencias plenarias: la primera de ellas a cargo del Dr. F. Smith, sobre "Ionic chromatography", y la segunda, del Dr. J.A. García Domínguez, sobre "Fases estacionarias mixtas en GC".

Se presentarán unas 42 comunicaciones, de ellas 22 en forma oral y las restantes en carteles.

A continuación se relacionan los títulos y autores:

Comunicaciones orales

"Predicción de Volúmenes de Retención en Cromatografía de Gases. Aplicación a Columnas de Chromosorb 101 y diversas fases estacionarias".

M.T. Galcerán y Damiá Baeló. Facultad de Química. Universidad de Barcelona.

"Predicción de parámetros cromatográficos de series homólogas en CG".

M. de Frutos, J. Sanz e I. Martínez-Castro. Instituto de Química Orgánica. CSIC. Madrid.

"Caracterización de fases estacionarias en Cromatografía de Gases. Reducción del número de solutos por análisis factorial.

E. Perterra Rimada*, J.M. Santiuste**, V. Menéndez*, J.A. García Domínguez** y E. Fernández Sánchez**.

*Facultad de Veterinaria. Universidad Complutense. Madrid.

**Instituto de Química-Física "Rocasolano". CSIC. Madrid.

"Cromatografía de Gases en columnas de fase estacionaria mixta: Cianosiliconas".

J.M. Santiuste, M.J. Molera, J. García Muñoz, J.A. García Domínguez, A. Fernández Torres y E. Fernández Sánchez. Instituto de Química-Física "Rocasolano". CSIC. Madrid.

"Influencia de factores extracolumna en un Cromatógrafo de Gases adaptado a columnas capilares".

María J. Molera y J.A. García Domínguez. Instituto de Química Física "Rocasolano". CSIC. Madrid.

"Determinación de difusividades en fase líquida por un método cromatográfico.

Aplicación a sistemas cristales líquidos-subproductos del carbón".

María J. Suárez, R. Alvarez y J. Coca. Facultad de Química. Universidad de Oviedo.

"Evaluación del inyector con temperatura programada (PTV)".

E. Loyola*, G. Reglero**, M. Herráiz** y M.D. Cabezudo**.

*Facultad de Agronomía. Universidad de Chile.

**Instituto de Fermentaciones Industriales. CSIC. Madrid.

"Las columnas microrrellenas: Una alternativa al empleo de columnas capilares".

G. Reglero, T. Herráiz, R. Alonso, M. Herráiz y M.D. Cabezudo. Instituto de Fermentaciones Industriales. CSIC. Madrid.

"Ácidos grasos libres en aceites de oliva obtenidos de frutos atrojados".

J.M. Olías, M.D. Lozano, J.J. Ríos y R. Gutiérrez. Instituto de la Grasa y sus Derivados. CSIC. Sevilla.

"Aislamiento y determinación del aminoácido 1-aminociclopropano-1-carboxílico (ACC) de frutos pasados por Cromatografía de Intercambio Iónico".

M.A. Albi, A. López, B. Vioque, J.M. Castellano y A. Vioque. Instituto de la Grasa y sus Derivados. CSIC. Sevilla.

"Análisis de DES y otros anabolizantes en hígado de cerdo mediante HPLC-HRGC".

J.A. García-Regueiro, M. Hortós y J.M. Monfort. Institut Català de la Carn (IRTA). Monells (Gerona).

CARTELES

"Estudio estadístico sobre los resultados de los análisis cromatográficos".

M.I. Rey. Junta Energía Nuclear. Madrid.

"Estudio por Cromatografía de Gases de TMS-derivados de flavonas".

E. Gil-Alberdi, I. Martínez-Castro y J. Sanz. Instituto de Química Orgánica General. CSIC. Madrid.

"Aplicación de la Cromatografía Gas-Líquido al análisis de dímeros no polares presentes en grasas termoxidadas".

M.C. Pérez-Camino y M.C. Dobarganes. Instituto de la Grasa y sus Derivados. CSIC. Sevilla.

"Determinación porcentual de ácidos grasos mediante Cromatografía de Gases con columna capilar (CGC)".

I. Díaz y J.A. García-Regueiro. Institut Català de la Carn (IRTA). Monells (Gerona).

"Cromatografía de Gases de los ácidos grasos de cadena corta y la identificación de bacterias mediante microordenador".

L. Margarit* y A. Díaz**.

*Hospital Sant Pau, Barcelona.

**Instituto Químico de Sarrià. Barcelona.

"Confirmación de opiáceos en orina por Cromatografía Gaseosa".

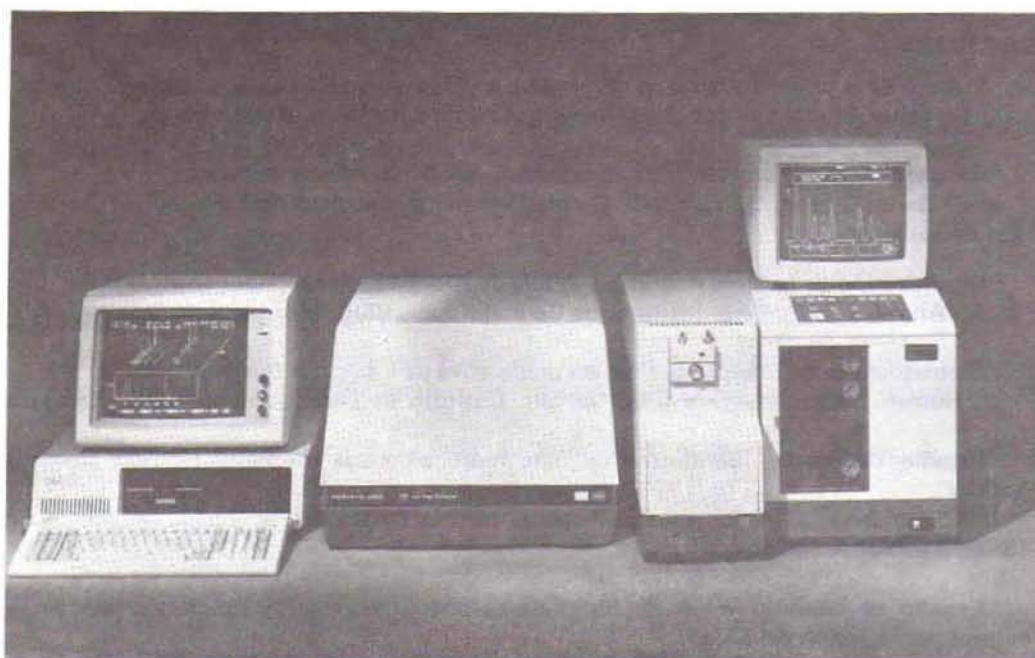
J. Alfaro, J. Sotelo, J.S. Pacheco, D. Carriazo. Policlínica Naval. Madrid.

- "Determinación del poder calorífico superior del gas natural por CG".
E.A. Cepeda y J.M. Resa. Colegio Universitario de Alava. Vitoria.
- "Determinación de aminas en alimentos por Cromatografía de Gases".
M.V. García Atienza, R. Barrera y L. Gascó. Junta de Energía Nuclear. Madrid.
- "Determinación de Metimazol y 2-Mercaptobencimidazol en tejidos animales mediante Cromatografía en Capa Fina".
L. Saldaña, J.L. Milán y J.A. Ortiz. Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias. Madrid.
- "Determinación de cationes metálicos por Cromatografía de Líquidos de Alta Eficacia en fase inversa empleando EDTA como agente acomplejante en fase móvil".
M.L. Marina*, J.C. Díez-Masa** y M.V. Dabrio**.
*Facultad de Químicas. Universidad de Alcalá de Henares.
**Instituto de Química Orgánica General. CSIC. Madrid.
- "Análisis cuantitativo en detección fotométrica indirecta".
F. Fernández-Lucena, J.C. Díez-Masa y M.V. Dabrio. Instituto de Química Orgánica General. CSIC. Madrid.
- "Principios amargos de los aceites de oliva".
F. Gutiérrez, J.M. Olías, J.J. Ríos y R. Gutiérrez. Instituto de la Grasa y sus Derivados. CSIC. Sevilla.
- "Determinación de residuos de los fungicidas imazalil, procloraz, tiabendazol y fenpropimorf en frutos cítricos por Cromatografía líquida (HPLC)".
M.T. Lafuente y J.L. Tadeo. Instituto Valenciano de Investigaciones Agrarias.
- "Determinación de furazolidona en Premix y Piensos".
J. Blanco. Cyanamid Ibérica.
- "Influencia de la Temperatura y proporción de Tetrahydrofurano en el análisis de triglicéridos por HPLC en fase inversa".
L.J.R. Barrón*, G. Santa-María* y J.C. Díez-Masa**.
*Instituto de Fermentaciones Industriales. CSIC. Madrid.
**Instituto de Química Orgánica General. CSIC. Madrid.
- "Determinación de niveles plasmáticos de Piroxicam mediante HPLC".
A. Díaz y L. Comellas. Instituto Químico de Sarriá. Barcelona.
- "Separación de Proteínas por Cromatografía de Líquidos de Alta Eficacia: Puesta a punto del método de rellenado columnas".
A. Moro, J.C. Díez-Masa y M.V. Dabrio. Instituto de Química Orgánica General. CSIC. Madrid.
- "Estudio mediante HPLC de la estabilidad fotoquímica del nitroprusiato sódico en solución acuosa".
A. Díaz Marot. Laboratorio Fides. Barcelona.

PERKIN-ELMER HISPANIA, S.A.

LA ALTERNATIVA ESPERADA EN ESPECTROMETRIA DE MASAS

- DETECTOR ESPECIFICO Y UNIVERSAL
- IDENTIFICACION
- CUANTITATIVO LIBRE DE INTERFERENCIAS



Todo lo que usted hubiese deseado

- Línea de transferencia en sílica fundida adaptable a cualquier cromatógrafo capilar.
- Librería de espectros de masa NBS/EPA conteniendo 42.000 compuestos.
- Velocidad media de búsqueda de un espectro en biblioteca 35''.
- Resolución una unidad de masa en todo el rango.
- Autodiagnóstico incorporado.
- ...y muchísimas cosas más.

A PARTIR DE 6.500.000

Para cualquier información:

PERKIN-ELMER HISPANIA, S.A.

28034 Madrid. La Maso, 2. T. 734 04 00
08017 Barcelona. General Vives, 25-27. T. 212 22 58
41011 Sevilla. Avda. Rep. Argentina, 39. T. 45 70 22
48014 Bilbao. Avda. del Ejército, 11. T. 447 10 21
46008 Valencia. Buen Orden, 11. T. 325 17 52
18008 Granada. Compositor Ruiz Aznar, 1. T. 11 96 12

"Obtención por Cromatografía Líquida preparativa del ácido delta 9 tetrahidrocannabinico".

J. Sotelo, J. Alfaro, J.S. Pacheco, D. Carriazo. Hospital Naval. Madrid.

"Estudio de extractos de materia orgánica de suelos en disolventes acuosos por Cromatografía de Exclusión Molecular de Alta Eficacia (HPSEC)".

L. Comellas, M. Gassiot, A. Puigbó, J. Municoy. Instituto Químico de Sarriá. Barcelona.

CARTELES

"Estudio de la presencia del pico del sistema en Cromatografía Líquida Iónica".

L. Comellas, M. Gassiot y R. Puig. Instituto Químico de Sarriá. Barcelona.

"Características del proceso cromatográfico de gel filtración del glucógeno".

M.L. García López, O. Valls y S. García Fernández. Facultad de Farmacia. Universidad de Barcelona.

"Optimización de la Cromatografía Líquida de Alta Eficacia de ácidos fúlvicos".

J.M. Andrés y C. Romero. Instituto de Carboquímica. CSIC. Madrid.

"Cromatografía de Intercambio Iónico preparativa de los ácidos fúlvicos".

C. Romero, J.M. Andrés y J.M. Gavilán. Instituto de Carboquímica. CSIC. Zaragoza.

"Estudio de aceites lubricantes de base hidrocarbonada mediante técnicas cromatográficas".

M.C. Gutiérrez, L. Aliste y L.M. Peloché. Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial. Torrejón de Ardoz (Madrid).

"Estudio de recubrimientos de fibras de carbono ("Sizing") y modificaciones de los mismos por la acción del agua".

P. Matute y M.C. Gutiérrez. Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial Esteban Terradas. Torrejón de Ardoz (Madrid).

"Separación de alfa-ácidos y beta-ácidos de un extracto hexánico de lúpulo mediante HPLC preparativa".

L. Comellas, M. Gassiot, C. Roquet y A. Tsi. Instituto Químico de Sarriá. Barcelona.

"Aplicación de la Cromatografía Líquida de Alta Eficacia a la separación y purificación de metabolitos potenciales del 3,4-epoxiprecoceno 2".

A. Conchillo y A. Messeguer. Dpto. de Química Orgánica Biológica. CSIC. Barcelona.

"Separación en grupos de ácidos y aldehídos fenólicos como etapa previa al fraccionamiento mediante HPLC".

C.G. Barroso, D.A. Guillén, R. Cela y J.A. Pérez-Bustamante. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz.

"Separación de Fenoles contaminantes por HPLC".

P. Alarcón*, A. Bustos*, L.M. Polo** y B. Cañas**.

*Centro de Investigaciones del Agua. CSIC. Arganda del Rey (Madrid).

**Facultad de Químicas. Universidad Complutense. Madrid.

Otras actividades

Se celebrará una exhibición comercial sobre libros, material didáctico e instrumental científico relacionados con los temas de la Bienal.

Becas

El GCTA impartirá Becas de Asistencia. Los requisitos para solicitarlas son:

- Ser miembro del GCTA.
- Presentar alguna Comunicación.
- Justificar que no se percibe ningún tipo de remuneración estable, mediante carta del Director de Tesis o Centro de Trabajo.

Las solicitudes se dirigirán al Secretario del GCTA, Juan de la Cierva, 3, 28006 Madrid, y deberán recibirse antes del 15 de julio.

informaciones

ASAMBLEA ANUAL DEL GCTA

Tendrá lugar, como es costumbre, durante la Reunión Científica Anual. En ella se renovará la mitad de la junta directiva: un vicepresidente, el tesorero y tres vocales. Los que cesan en su cargo son:

J.A. García Domínguez, M.C. Polo Sánchez, M.D. Cabezudo Ibáñez, J. Grimalt Obrador, R. Matas Docampo.

El plazo de admisión de candidaturas finaliza el 15 de julio. Se recuerda a todos los socios que la junta directiva hará suyas todas aquellas candidaturas que, por no reunir el número suficiente de firmas, no pudieran presentarse con otro respaldo.

* * *

Ha sido constituida Sartorius, S.A. Desde el próximo día 1 de julio será la importadora en exclusiva para España de las balanzas analíticas y de precisión Sartorius, procurándose de esta forma mejorar el servicio y ofertar una variada y completa gama a los usuarios de estos equipos en nuestro país.

La dirección comercial se establecerá en Madrid y la dirección administrativa en Barcelona, además de varias sucursales en otras ciudades.

* * *

El primer premio del concurso de trabajos sobre medio ambiente convocado por el Ayuntamiento de Madrid, ha recaído este año sobre el trabajo titulado "Estudio de la contaminación por metales pesados en sustratos bióticos de la ciudad de Madrid", del que son autores M.C. Rico Ruiz, M.J. González Carlos y L.M. Hernández Saint Aubin, del Instituto de Química Orgánica General (CSIC), los dos últimos miembros del GCTA.

En estas líneas queremos añadir nuestra más cordial felicitación.

* * *

Cromatografistas en todo el mundo disfrutan ya de sus servicios. Más de 3.500 unidades vendidas en Europa



LLAMENOS a:
Madrid Tel.: 91/734 61 14
Barcelona Tel.: 93/254 81 00



Disponemos de equipos en "stock" para atender de inmediato pedidos y demostraciones.



El Chromatopac C-R3A aporta todas las funciones de proceso de datos requeridas en Cromatografía:

- Puede conectarse a cualquier Cromatógrafo de Gases o de Líquidos de cualquier marca.
- Proporciona informe cromatográfico completo.
- Fácil manejo.
- Memoria de gran capacidad para archivar cromatogramas.
- Programación en lenguaje BASIC.
- Capaz de procesar hasta 4.000 picos.
- Interfase estándar para cassette.
- Puede comunicarse con un ordenador externo vía interface opcional.
- Precio muy atractivo.
- Etc.

Pantalla opcional.

Disco Floppy opcional:

- Sencillo o doble.
- Floppy de 5" y 1'2 Megabyte para archivo de programas o datos.
- Hasta 100 horas de archivo de cromatogramas (20 horas para capilares).

Delegaciones en: Bilbao, Gijón, Granada, Las Palmas de Gran Canaria, Málaga, Murcia, Palma de Mallorca, Salamanca, Santa Cruz de Tenerife, Santander, Santiago de Compostela, Sevilla, Valencia, Valladolid, Zaragoza

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON APPLIED MASS SPECTROMETRY IN THE HEALTH SCIENCES

Barcelona, Palacio de Congresos, 28-30 de setiembre, 1987.

Los últimos avances instrumentales y aplicaciones de la espectrometría de masas (EM) en el campo biomédico, incluyendo las nuevas tendencias y perspectivas de la técnica, serán discutidas por expertos internacionalmente reconocidos.

El programa científico comprenderá una selección de conferencias invitadas, comunicaciones libres y sesiones de posters, que en conjunto cubrirán los siguientes tópicos:

- Instrumentación y nuevas técnicas.
- Métodos de ionización (SIMS, FD, PD, FAB) y mecanismos de fragmentación.
- Acoplamiento CG-EM, CL-EM y EM-Em.
- Aplicaciones en:
 Biomedicina, Medio ambiente, Alimentación, Toxicología y Farmacología.
- Manipulación y procesamiento de datos.

Los trabajos presentados se publicarán en un volumen especial del Journal of Biomedical and Environmental Mass Spectrometry.

Se ha previsto espacio para exhibición de instrumentos.

Para información detallada dirigirse a: Dr. Emilio Gelpí, Dpto. de Neuroquímica, Centro de Investigación y Desarrollo, CSIC, calle Jorge Girona Salgado, 18-26. 08034 Barcelona. Tels. 203 70 86 / 204 06 00. Télex 97 977.

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PHARMACEUTICAL AND BIOMEDICAL ANALYSIS

Barcelona, Palacio de Congresos, 23-25 de setiembre, 1987.

El objetivo del simposio reside en la presentación y evaluación contrastada de las nuevas tendencias, avances y aplicaciones relacionadas con todos los aspectos de los métodos y técnicas analíticas para el análisis de fármacos y de los diversos componentes del metabolismo humano en muestras biológicas.

El programa científico cubrirá como tópicos especiales los fármacos anticancerosos y psicoactivos, el análisis asistido por ordenador incluida la robótica y los nuevos avances y aplicaciones en estos campos.

Estos tópicos así como cualquier otro de interés en el campo del análisis farmacéutico y biomédico, se discutirán en conferencias invitadas, así como en comunicaciones libres y sesiones de posters.

Los trabajos presentados se publicarán en un volumen especial del Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis.

Se ha previsto espacio para exhibición de instrumentos.

Para información detallada dirigirse a: Dr. Emilio Gelpí, Dpto. de Neuroquímica, Centro de Investigación y Desarrollo, CSIC, calle Jorge Girona Salgado, 18-26. 08034 Barcelona. Tels. 203 70 86 / 204 06 00. Télex 97 977.

MERCK/HITACHI HPLC SYSTEM

MERCK

IGODA, S.A.
Mollet del Vallés (Barcelona)
Apartado 47
Ctra. N-152 - Km. 19
Tel. (93) 593 31 04-593 07 50
Télex 52 824 merck e



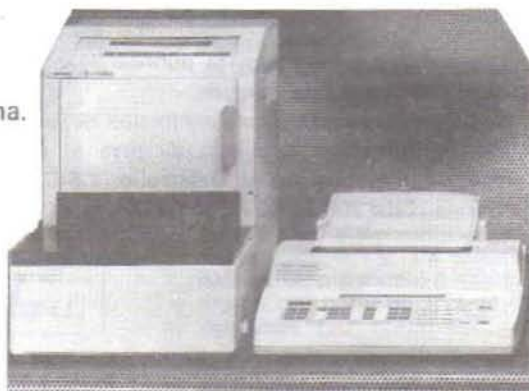
- Sistemas modulares adecuados a sus necesidades (HPLC convencional, rápida y preparativa).
- Sistemas isocráticos.
- Sistemas de gradientes con mezcla en alta y baja presión.
- Sistemas de inyección:
 - Manual.
 - Autosampler con 108 viales y posición de urgencias.
- Detectores:
 - UV con longitud de onda variable.
 - Fluorímetros.
- Integradores (uno o dos canales).
- Horno para columnas.
- Derivatización post-columna.
- Sistema PAN de comunicación.

Y AHORA

DETECTOR DE DIODOS UV - VIS Mod. L-3000 Diode Array

- Sensibilidad de detección máxima.
- Almacenamiento de espectros.
- Control de la pureza del pico.
- 100 etapas de programación.
- Diálogo vía LCD.

300 años Medicamentos	Investigación Eficiencia Calidad
150 años Química	MERCK Darmstadt, R.F. Alemania



reseña de libros

"Ion-Pair Chromatography. Theory and Biological and Pharmaceutical Applications"
Editado por M.T.W. Hearn. Chromatographic Science Series Vol. 31. Marcel Dekker Inc.,
New York 1985, 294 + IX págs.

Este libro reúne en seis capítulos los fundamentos, mecanismos y algunas de las más importantes aplicaciones de la cromatografía de pares de iones. Cada capítulo está escrito por un conocido especialista en esta técnica cromatográfica. Es, en nuestro conocimiento, el primer libro que aparece dedicado íntegramente a la cromatografía de pares de iones. El primer capítulo, escrito por M.T.W. Hearn, constituye una breve introducción a la cromatografía de pares de iones. En él describe el efecto de los diversos factores (ph de la fase móvil, solvatación, fuerza iónica, constante de formación del par iónico, etc.), que controlan el coeficiente de reparto de la sustancia ionizada entre la fase estacionaria y la fase móvil. El segundo capítulo, del que son autores W.R. Melander y C.S. Horvath, está dedicado a la teoría de la cromatografía de pares de iones; este capítulo, que es sin duda el más brillante de todo el libro, hace una discusión crítica de los diferentes mecanismos que se han propuesto para explicar la retención de los solutos en la cromatografía de pares de iones en fase inversa. Este capítulo resultará apasionante para aquellos que han seguido este polémico tema en la literatura especializada de los últimos diez años.

Otro capítulo, escrito por E. Tomlison y C.M. Riley, revisa toda una serie de trabajos dedicados a determinar la contribución de los diferentes grupos funcionales de la molécula a su retención en cromatografía de pares de iones en fase inversa; en este estudio se hace hincapié fundamentalmente en las relaciones extratermodinámicas, aunque parte del capítulo está dedicado también a las relaciones termodinámicas. El capítulo puede ser de interés para aquellos que estudian relación estructura-retención en sustancias ionizadas o fácilmente ionizables.

Los tres últimos capítulos están dedicados a aplicaciones: productos farmacéuticos (R.A. Adams), aminoácidos, peptidos y proteínas (M.T.W. Hearn y bases, nucleosidos y nucleotidos (P.A. Perrone y P.R. Brown). En los tres se dedica especial atención a la fase móvil a emplear en estas separaciones y en algunos casos —separación de proteínas— se echa de menos una discusión detallada sobre la fase estacionaria más adecuada para el análisis de este tipo de sustancias.

En términos generales, el libro puede resultar interesante tanto para los cromatografistas que quieran iniciarse en esta modalidad de la cromatografía de líquidos, como para aquellos usuarios habituales de la cromatografía de pares de iones que deseen tener una visión puesta al día de los aspectos más fundamentales de la técnica.

J.C. Díez-Masa

"Sample introduction in capillary gas chromatography". Vol. I. Ed. P. Sandra, Huthig Verlag, 1985, 285 pág.

Este libro sigue el formato habitual de la serie "Chromatographic Methods". Está distribuido en doce capítulos, redactados por otros tantos especialistas.

El primero, por L.S. Ettre, es una reseña histórica, bien documentada, sobre los distintos modos de introducción de muestras en columnas abiertas. El segundo, por W. Jennings, es un repaso breve (diez páginas) y superficial de los cuatro principales modos de inyección. J.V. Hinshaw describe acertadamente la inyección con división de flujo, en sus aspectos cuali y cuantitativo. Los tres siguientes capítulos, dedican un

amplio espacio a la inyección con temperatura programada, recogiendo aspectos generales (Schomburg) y de los equipos comerciales (Poy-Cobelli y Vogt-Jacobi), a la vez que se muestran las aplicaciones más destacadas. El séptimo, dedicado a inyección en columnas de gran diámetro ("wide-bore") es otro brevísimo repaso a los distintos modos de inyección. El capítulo octavo, por E. Geeraert, describe un inyector de diseño propio para altas temperaturas, y dedica la mayor parte de las 20 páginas de que consta a mostrar sus aplicaciones. Los capítulos 9, 10 y 11 tratan, respectivamente, de pirólisis, espacios de cabeza ("head-space") y trampas de desorción térmica activadas por microondas (lo que es una novedad interesante, pero debería tal vez incluir también la desorción térmica clásica, que está ausente en muchos libros). En el último capítulo, G. Schomburg habla de cromatografía multidimensional considerada como una técnica de inyección, algo en lo que quizá no todo el mundo esté de acuerdo, a pesar de su evidente interés.

El libro tiene algunos de los defectos típicos de las obras de muchos autores (desigualdad de nivel y de profundidad en los diferentes capítulos, algunas repeticiones innecesarias...) pero en conjunto es positivo, y sobre todo, recoge muchos de los avances aparecidos en la bibliografía de los últimos años, y que aún no se encuentran en otras obras, al menos de forma completa. Decimos completa, ya que el editor promete una segunda parte donde se cubran aspectos como efectos del disolvente (esperamos que se le encargue a K. Grob, Jr.) o inyección sin división de flujo ("splitless").

La edición es cuidada, aunque abundan erratas de imprenta (hasta tres en la misma página) lo que parece excesivo. En resumen recomendable para quienes trabajan en cromatografía de gases con capilares.

algunas publicaciones de miembros del GCTA

"Studies on Tryptamine Metabolism by GC-MS and HPLC Techniques". Suñol, C., Tusell, J.M., Artigas, F., Martínez, E., Adell, A., Gelpí, E., *Neurobiology of the Trace Amines*, (A.A. Boulton, Baker, G.B., Dewhurst, W.G., and Sandler, M., eds.) Humana Press, Clifton, New Jersey, (1984), pp. 71-84.

"Comparison of High-Performance Liquid Chromatography and Gas-Chromatography-Mass Spectrometry for the Analysis of Indole-3-Acetic Acid in Brain Tissue". Tusell, J.M., Artigas, F., Suñol, C., Martínez, E., Gelpí, E. *Journal of Chromatography, Biomedical Applications*, 306, 338-344, (1984).

"Improvement of the Method for Liquid Chromatographic Determination of 5-Hydroxy-indoles". Artigas, F., Martínez, E., Tusell, J.M., Suñol, C., Gelpí, E. *Clinical Chemistry*, 30, 160-161, (1984).

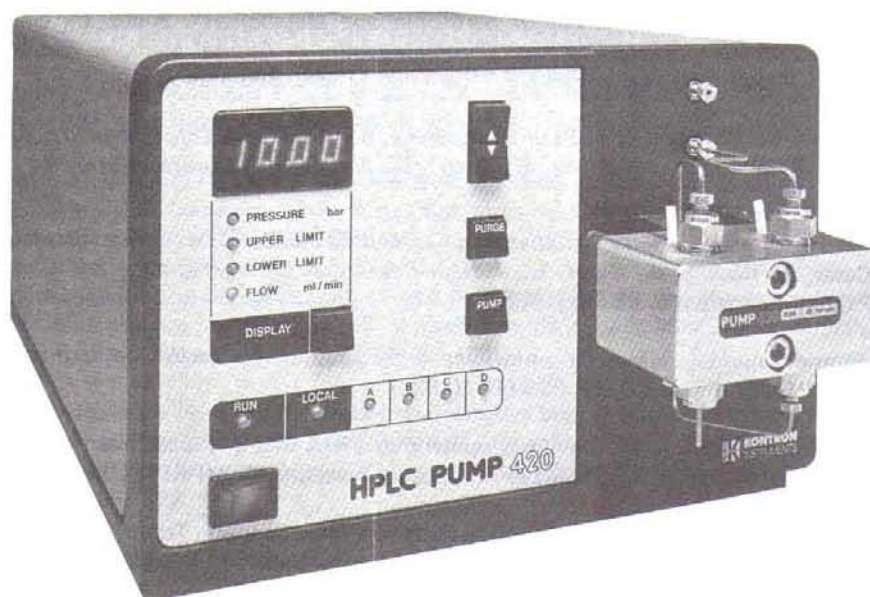
"Determination of Tryptamine in Brain Tissue by Capillary GC-MS (Selected Ion Monitoring)". Artigas, F., Suñol, C., Tusell, J.M., Martínez, E., Gelpí, E., *Biomedical Mass Spectrometry*, 11, 142-144, (1984).

"Comparison on HPLC and GC-MS Methods for the Determination of Tryptophan and its Metabolites in Biological Samples". Martínez, E., Adell, A., Suñol, C., Artigas, F., Tusell, J.M., Gelpí, E., *Progress in Tryptophan and Serotonin Research*. Eds. H.G. Schlossberger, W. Kochen, B. Linzen, H. Steinhart, pp. 83-90. Walter de Gruyter & Co. Berlin, (1984).



BOMBA MODELO 420 MARCA "KONTRON"

LA PRIMERA BOMBA PARA CROMATOGRAFIA LIQUIDA EQUIPADA CON CABEZAL CERAMICO Y SISTEMA C.S.P.



- Sistema de Columna Shock Protección (C.S.P.) protege la columna contra los daños producidos por golpes de presión.
- Tres diferentes cabezales, que cubren el rango de 10 μ l. a 20 ml/min. con absoluta precisión en todo el rango de flujo.
- Operación hasta 600 bares.



OFICINAS CENTRALES:
Salvatierra, 4 - Tel.: 91/729 11 55
Télex: 23 382 KONT E - 28034 MADRID

OFICINAS EN ESPAÑA:
BARCELONA: 93/330 77 13
VALENCIA: 96/362 51 10
BILBAO: 94/447 06 62
SANTIAGO: 981/59 73 68
OVIEDO: 985/24 43 43
ZARAGOZA: 976/38 87 09
SEVILLA: 954/66 36 94
LAS PALMAS: 928/37 32 00
GRANADA: 958/22 81 93

"High Performance Liquid Chromatography Profiling of Prostaglandins". Freixa, R., Casas, J., Roselló, J., Gelpí, E. *J. High Resolution Chromatography and Chromatography Communications*, 7, 156-157, (1984).

"Comparative Study of antiinflammatory Drugs and Sulphasalazine in Relation to Prostaglandin E and 19 Hydroxylated Prostaglandin E Levels and Human Male Fertility". Freixa, R., Roselló, J., Gelpí, E., Iglesias Cortit, J.L., Ballescà, J.L., De Paz, J.L., Iglesias Guíu, J., González Merlo, J., Puig Parellada, P. *Prostaglandins Leukotriens and Medicine*, 16, 359-370, (1984).

"Evolución de los compartimentos plasmático y plaquetario de serotonina y metabolitos relacionados en pacientes depresivos durante el tratamiento con clomipramina". Sarrias, M.J., Artigas, F., Martínez, E., Gelpí, E. *Rev. Farmacol. Clin. Exp.*, 1, 125-130, (1984).

"Capillary GC-MS/SIM Analysis of Serotonin and Metabolites". Suñol, C., Gelpí, E., capítulo para el libro *"Glass Capillary Chromatography in Clinical Medicine and Pharmacology"*. (H. Jaeger, ed.), Marcel Dekker, New York, (1985), 393-418.

"Comparative Ontogenesis of Brain Tryptamine, Serotonin and Tryptophan". Artigas, F., Suñol, C., Tussell, J.M., Martínez, E., Gelpí, E., *Journal of Neurochemistry*, 44, 31-37, (1985).

"High Performance Liquid Chromatographic Method for 2,3-Dinor-6-Keto-Prostaglandin F₁". Casas, J., Roselló, J., Gelpí, E., *J. High Resolution Chromatography and Chromatography Communication*, 8, 88-89, (1985).

"Depresión mental. Hipótesis aminérgica y mecanismos de acción de fármacos anti-depresivos". Gelpí, E., *JANO*, 29, 685-689, (1985).

"Radioimmunoassay and the Development of RIA-HPLC Procedures: an Updated Literature Survey". Gelpí, E., *Trends in Analytical Chemistry*, 4, XII-XIV, (1985).

"Biochemical and Analytical Investigations on the Spanish Toxic Oil Syndrome: Toxicological Implications of the Arachidonic Acid Cascade". Gelpí, E., *Trends in Analytical Chemistry*, 4, VI-IX, (1985).

"Serotonin in Body Fluids: Characterization of Human Plasmatic and Cerebrospinal Fluid Pools by Means of a New HPLC Method". Artigas, F., Sarrias, M.J., Martínez, E., Gelpí, E., *Life Sciences*, 37, 441-447, (1985).

Book review on "Analysis of Neuropeptides by Liquid Chromatography and Mass Spectrometry", by D.M. Desiderio. Gelpí, E., *Trends in Analytical Chemistry*, 4, XXIII-XXIV, (1985).

"Bases bioquímicas de la actividad cerebral y mecanismos de acción de los psicofármacos". Gelpí, E. *Informaciones Psiquiátricas*, 102, 307-315, (1985).

"Biosíntesis y metabolismo de prostaglandinas, troboxanos y leucotrienos". Gelpí, E., en *"Bioquímica y Biología Molecular"*. (S. Ochoa, L.F. Leloir, J. Oro y A. Sols, Eds), Salvat Editores, S.A., 49-56, (1986).

"Estudio de la posible correlación entre los niveles de opiáceos endógenos en sangre y la administración de analgésicos narcóticos". Peralta, E., Figueras, M., Gelpí, E., Landeira, J.V., Casas, I., en II Reunión Científica Neurociencia Investigación FIS Serie 5 Insalud, Madrid 1985.

"Increased Synthesis of Systematic Prostacyclin in Cirrothic Patients". Guarner, F., Guarner, C., Prieto, J., Colina, I., Quiroga, J., Casas, J., Freixa, R., Roselló, J., Gelpí, E., Balanzó, J. *Gastroenterology*, 90, 687-694, (1986).

"Analysis, accumulation and central effects of Trihalomethanes: Bromoform". Parra, P., Martínez, E., Suñol, C., Gelpí, E., Albaigés, J. *Toxicol. Environ. Chem.*, 24, 79-91, (1986).

"Changes in polyalcohol and phenol compound contents in the ageing of sherry wines". M.I. Estrella, M.T. Hernández y A. Olano. *Food Chem.* 20 (1986) 137.

"Mercury in human hair: a study of residents in Madrid, Spain". M.J. González, M.C. Rico, L.M. Hernández y G. Baluja *Arch. Environm. Health* 40 (1985) 225.

"Aceites calentados. Estudio de toxicidad crónica. I. Evaluación química de las muestras". M.C. Dobarganes, M.C. Pérez Camino, R. Gutiérrez González-Quijano, M. Repetto *Grasas y Aceites*, 36 (1985) 30.

"Métodos analíticos de aplicación en grasas calentadas. III. Evolución de los ácidos grasos e influencia de su posición en la molécula de triglicéridos". M.C. Dobarganes, M.C. Pérez Camino. *Grasas y Aceites*, 36 (1985) 186.

"Nuevos derivados de la anilina en aceites asociados con el síndrome tóxico. II. Síntesis de mono y diésteres grasos del 3-fenil amino-1, 2-propano diol". A. Vázquez Roncero, R. Mateo Durán, C. Janer del Valle, E. Graciani Constante, R. Gómez Gómez, *Grasas y Aceites*, 36 (1985) 382.

"Application of pyrolysis-Gc to the study of the composting process of barley straw and pear-tree wood". A. Seres-Aspax, J.M. Alcañiz Baldellou, M. Gassiot Matas, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 8 (1985) 415.

"Synthesis of D-ribo-nucleoside analogues by dehydration of new D-allo pentitol-1-y 1 heterocycles". J.A. Galbis Pérez, R. Babiano Caballero, A. Cert Ventula *Carbohydr. Res.* 143 (1985) 129.

"GC analysis of free fatty acids and glycerides of milk fats using TMAH as catalyst". I. Martínez Castro, L. Alonso, M. Juárez. *Chromatographia*, 21 (1986) 37.

"Chemical constituents of *Achillea Santolinoides*". J. Sanz, I. Martínez Castro, M. Pinar, *J. Nat. Prod.* (1985) 993.

"Estudio de alimentos para niños de pecho y de corta edad. III. Contenido de microelementos de leches maternizadas". R. García Olmedo, C. Díaz Marques *An. Bromatol.* 37 (1986) 43.

"Estudio de alimentos para niños de pecho y de corta edad. IV. Contenido de macroelementos de leches maternizadas". R. García Olmedo, C. Díaz Marqués. An. Brotamol., 37 (1986) 53.

"Detección de conservadores en productos cárnicos mediante cromatografía líquida de alta eficacia". J.A. García Regueiro, G. Casademont, J.M. Monfort. Rev. Agroquím. Tecnol. Alimentos, 25 (1985) 355.

"Obtención de beta-lactosa, lactulosa y de mezclas de fructosa y galactosa a partir de suero de quesería desproteínizado". S.J. López Covarrubias, A. Olano, M. Juárez, 25 (1985) 355.

"Separating of Fe (III), Cr (III), Ni (II), Cu (II), Mn (II) and Pb (II) by RP-HPLC using EDTA in mobile phase as complexing agent". M.L. Marina, J.C. Díez Masa, M.V. Dabrio, HRCC 9 (1986) 300.

"Obtención industrial de peptonas a partir de subproductos de origen animal". J. Coll Petit, M. Pera, C. Bertran, S. Nos. Técnicas de Laboratorio núm. 128, tomo X, pág. 123-130.

"Aplicación de la cromatografía de intercambio iónico en el análisis de fertilizantes foliares con aminoácidos libres". J. Coll Petit. Afinidad núm. 396, tomo XLII, pág. 187-190.

"Anomalous beers due to incorrect epoxi coated cans". M.D. Cabezudo, M.G. Raurich, M. Herráiz, G. Reglero, J.A. García-Domínguez and E. Fernández-Sánchez, in "The self life of foods and beverages", by G. Charalambous. Elsevier. Amsterdam, 1985, pp. 501-512.

"Using discriminant analysis to characterize Spanish variety white wines". M.D. Cabezudo, M.C. Polo, M. Herráiz, G. Reglero, M.G. Raurich, J. Cáceres and P. Martín Álvarez, in "The self life of foods and beverages", by G. Charalambous, Elsevier, Amsterdam, 1985, pp. 186-204.

nuevos miembros del GCTA

Consuelo MANADA DEL CAMPO
Smith Kline & French, S.A.E.
Ctra. de Ajalvir, Km. 2,500
ALCALA DE HENARES (Madrid)

José Antonio MARQUEZ GARCIA
Kontron, S.A.
San Francisco Javier, s/n, Ed. Sevilla
41005 SEVILLA

Juan Carlos GOMEZ DEL MORAL
Beckman Instruments España, S.A.
Avda. del Llano Castellano, 15
28034 MADRID

Pedro GUILABERT
Beckman Instruments España, S.A.
Avda. del Llano Castellano, 15
28034 MADRID

Miguel Angel CORTES FERNANDEZ
Kontron, S.A.
Salvatierra, 4
28034 MADRID

María Angeles MORO SANCHEZ
Instituto Química Orgánica
Juan de la Cierva, 3
28006 MADRID

Marta CALVO RODRIGUEZ
Inst. Fermentaciones Industriales
Juan de la Cierva, 3
28006 MADRID

Luis Manuel CUADRA RODRIGUEZ
Inst. Edafología y Biología Vegetal
Serrano, 115, dpdo.
28006 MADRID

María Isabel REY OUTERIÑO
Junta de Energía Nuclear. Medio Ambiente.
Avda. Complutense, 22
28040 MADRID

Dolores GONZALEZ DE LLANO
Inst. Fermentaciones Industriales
Juan de la Cierva, 3
28006 MADRID

Enrique OLIVA PUERTAS
Dpto. de Química-Física
Facultad de Ciencias Químicas
Ciudad Universitaria
28040 MADRID

María Belén ALVAREZ LOPEZ
Zujar, 32
28019 MADRID

Pedro GUTIERREZ RIVAS
Inst. Edafología y Biología Vegetal
Serrano, 115, dpdo.
28006 MADRID

Fernando GOMEZ ULLATE
Beckman Instruments España, S.A.
Avda. del Llano Castellano, 15
28034 MADRID

Jordi RATERA FORASTE
Codorniu, S.A.
SAN SADURNI DE NOYA (Barcelona)

María Consuelo DE LA RIVA REYERO
Laboratorio Municipal
Arco de Animas, 2
24003 LEON

Lourdes CANTON ORTIZ DE PINEDO
Dpto. Ciencias Naturales y Medio Ambiente
Facultad de Ciencias Químicas
Barrio de Alza, s/n
20017 SAN SEBASTIAN

Pablo ALARCON DE PABLO
Centro de Investigaciones del Agua
La Poveda
ARGANDA DEL REY (Madrid)

Juan José BUENESTADO MUÑOZ
Petroquímica Española, S.A.
Apartado 40
SAN ROQUE (Cádiz)

Fernando BARAHONA NIETO
Instituto de Biología Molecular
Canto Blanco
28049 MADRID

Estefanía M.S. MENDEZ ALVAREZ
Dpto. Bioquímica - Facultad de Medicina
San Francisco s/n
SANTIAGO DE COMPOSTELA
(La Coruña)

Francisco FERRE
Beckman Instruments España, S.A.
Avda. del Llano Castellano, 15
28034 MADRID

Serie Vega 6.000

Cromatógrafo de gases

Para columnas empaquetadas y capilares Tipo WIDE BORE.
Con 25 años de experiencia.

La serie VEGA es una línea moderna de Cromatógrafos versátiles y económicos, suficientemente compactos para equipar cualquier laboratorio y suficientemente modular para cubrir todas las necesidades

☐ El VEGA suministra amplia información de una sola mirada a través del display y utiliza el lenguaje del operador.

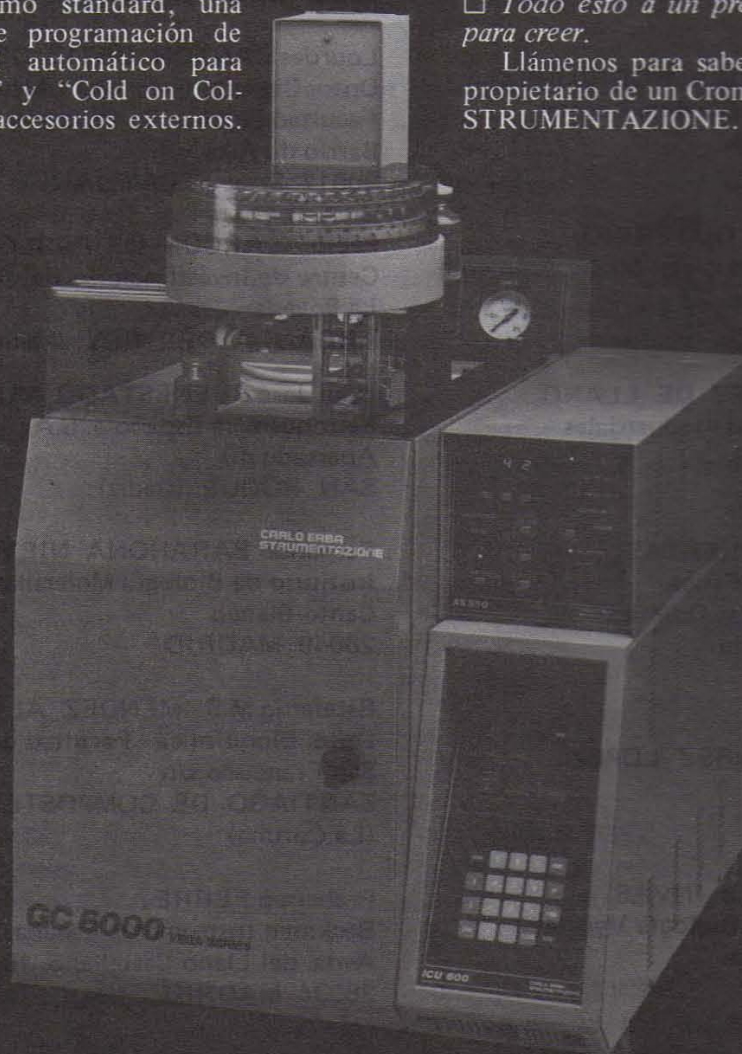
☐ VEGA suministra además de todas las opciones esenciales como standard, una capacidad de doble programación de temperatura, control automático para inyectores "Splitless" y "Cold on Column" y control de accesorios externos.

☐ VEGA incorpora dos interfases RS-232 para fácil comunicación entre instrumentos.

☐ VEGA, utiliza los mismos inyectores, detectores, muestreadores y accesorios auxiliares que nuestro Cromatógrafo MEGA de alta resolución.

☐ *Todo esto a un precio que se tiene que ver para creer.*

Llámenos para saber lo poco que cuesta ser propietario de un Cromatógrafo CARLO ERBA STRUMENTAZIONE.



EN ESPAÑA CON:

CES analitica.s.a.

Santa Engracia, 141, 1.º 1 - Tels. 234 51 96 - 234 56 12
Tlx 49338 CA E - 28003 MADRID
Providencia, 152 - Tels. (93) 214 54 69 - 210 02 53
08024 BARCELONA

**CARLO ERBA
STRUMENTAZIONE**

FARMITALIA CARLO ERBA SUBSIDIARY  MONTEDISON GROUP

de nuestras empresas colaboradoras

PERKIN-ELMER

PERKIN-ELMER ENTRA EN EL MERCADO DE CROMATOGRAFIA DE GASES Y ESPECTROMETRIA DE MASAS CON EL DETECTOR SELECTIVO DE MASAS ION TRAP DETECTOR (ITD)

Perkin-Elmer añade a su línea de cromatografía de gases el nuevo detector de masas ITD. Este detector, a un precio excepcionalmente bajo, potenciará a todos los usuarios de cromatografía de gases capilar. Este detector está controlado por un PC/IBM, XT o AT para facilitar la adquisición e interpretación de resultados.

La GC/MS es la técnica ideal para la investigación y control de calidad. Este detector nos reemplaza a gran número de sistemas de detección convencional. Acoplado a un cromatógrafo de gases capilar, nos complementa una técnica indispensable para el campo farmacéutico, biomédico, contaminación, polímeros y todo tipo de análisis que requieran una identificación cualitativa y cuantitativa de los compuestos eluidos en un cromatógrafo. Las muestras se identifican ya sea por su masa o por su tiempo de retención. La identificación, por comparación con la librería interna, que contiene cerca de 32.000 espectros almacenados, requiere menos de 30 segundos.

En el caso de analizar sustancias marcadas isotópicamente pueden obtenerse resultados cuantitativos incluso sin separación completa. Asimismo pueden utilizarse isótopos marcados como estándar cuantitativo, característica que no ofrecen los otros detectores cromatográficos. El sistema incluye un programa de diagnósticos para el instrumento y los programas.

El Ion Trap Detector es una marca de Finnigan Corporation.

EL NUEVO SISTEMA DE BOMBAS PARA CROMATOGRAFIA LIQUIDA DE ALTA RESOLUCION EL MODELO 410 LC

Perkin-Elmer introduce una nueva serie de bomba para cromatografía líquida, el modelo 410 LC. Esta nueva bomba es la tercera generación de los sistemas de cuatro disolventes y ofrece una excepcional flexibilidad y altas especificaciones a bajo precio.

Las bombas de cuatro disolventes Perkin-Elmer, facilitan los análisis en el campo farmacéutico, contaminación, polímeros, biomedicina y biotecnología.

La serie 410 LC se adapta fácilmente para análisis de investigación y rutina, y se puede utilizar en cualquier tipo de cromatografía líquida incluyendo alta velocidad, microbore y semipreparativa. Incluye un programa multitarea que permite modificar los programas de análisis mientras la bomba está en operación.

La serie 410 LC permite la selección de programas simultáneos hasta cuatro disolventes y a flujos de 0,01 a 10 ML/min. Se puede mezclar cualquier combinación de cuatro disolventes produciéndose mezclas binarias, terciarias y cuaternarias para análisis isocráticos y gradiente. La serie 410 LC puede producir gradientes lineales, cóncavos y convexos. El programa multitarea nos permite editar los métodos analíticos en memoria o en funcionamiento cuando el sistema está en operación. Se incluye encadenamiento de métodos para analizar hasta cien muestras automáticamente. Tiene protección para almacenar diez métodos de hasta diez niveles y una protección de todos estos datos de hasta cinco años.

La serie 410 LC incluye eventos externos programables, entradas y salidas para inyector automáticos, sistemas de integración y periféricos, programa de autodiagnóstico y límites de alta y baja presión y un sistema de desgasificación de helio.

EL NUEVO SISTEMA PERKIN-ELMER DE PROCESAMIENTO DE DATOS CROMATOGRÁFIC 3

El nuevo programa Perkin-Elmer Cromatografic 3, versión 2.00, nos permite utilizar nuestro ordenador 7500 con una configuración de 8 canales cromatográficos, trabajando simultáneamente desde nuestras interfases LCI-100 o SI/316.

Además de esta expansión, el nuevo programa Cromatografic 3 incluye muchas y nuevas ventajas:

- Nos permite el trabajo con inyectores utilizando diferentes métodos, identificación de cada muestra, así como de su peso y los estándares.

- Permite la posibilidad de implementar programas de aplicaciones después de cada análisis, lo cual incrementa enormemente la flexibilidad del sistema.

- La reintegración incluye la modificación de los tiempos de inicio y fin de integración. Permite el agrupado de picos, integración de picos negativos y modificación de línea de base en cualquier momento del cromatograma.

Este sistema se puede integrar con el LIMS 2000, Programa de Gestión de Laboratorio, y con el CLAS, Sistema Automático para Cromatografía.

En ambos casos, utilizando los Super Miniordenadores de la Serie 3200, los métodos, resultados y filas de datos quedan integrados en el entorno del LIMS y/o CLAS.

Utilizando el Basic o el Fortran 77 se pueden implementar programas de usuarios que personalizan una aplicación concreta, por ejemplo: alcohol en sangre, análisis de gas natural, PONA y destilación simulada.

Cromatografía multidimensional

El nuevo instrumento MUSIC (Multiple Switching Intelligent Controller) de CHROMPACK, permite ampliar el análisis de una parte del cromatograma, eliminando el resto del mismo que no interesa. Una primera columna efectúa una separación de la muestra. La parte del cromatograma que interesa, es separada a continuación en una segunda columna capilar. Una trampa fría entre ambas columnas, anula cualquier ensanchamiento de picos motivado por la precolumna.

Se analizan así, los compuestos que interesen, de una forma exacta y limpia, sin interferencias de picos juntos. Indicado para análisis de mezclas complejas en petroquímica, pesticidas, industria alimentaria, etcétera.

Totalmente automatizado y adaptable a cualquier cromatógrafo moderno, permite un gran número de operaciones: **Heart-cutting** seleccionando los picos de mayor interés del cromatograma; **back-flushing**, reduciendo los tiempos de análisis; **alta capacidad de muestra, lavado de disolventes y pre-separación** de cromatografía capilar.

Injector de Purga y Trampa Fría

Para "detectar lo indetectable" CHROMPACK ofrece dos poderosos instrumentos para el análisis de trazas a niveles de ppb-ppt de compuestos volátiles en gases, líquidos y sólidos.

Totalmente automatizado y adaptable a cualquier cromatógrafo moderno, el sistema combina las técnicas de desorción térmica (TCT) y la purga dinámica de espacio en cabeza (PTI), con una trampa fría, previa al análisis en columna capilar.

Las aplicaciones son muy amplias: análisis de residuos de polímeros; residuos de aditivos en muestras alimentarias sólidas o líquidas; hidrocarburos en rocas; contaminación de aguas, etc.

CHROMPACK



Avda. de América, 58
28028 Madrid
Tel. (91) 256 57 34

NUEVO MODULO DE GRADIENTES PARA CROMATOGRAFIA LIQUIDA WATERS MODELO 600

La División de Cromatografía Líquida Waters de la empresa Millipore, ha presentado recientemente un nuevo módulo de gradientes, el Waters M600. Consiste en un módulo integrado, con una sola bomba, para efectuar gradientes con hasta 4 disolventes por mezclado a baja presión. El control por microprocesador de la válvula proporcional, que se sincroniza con el movimiento de los émbolos de la bomba, facilita una alta exactitud ($\pm 0,5\%$) y precisión ($\pm 0,15\%$) en la composición del eluyente.

El diseño de la bomba está basado en la experiencia de más de 40.000 bombas Waters funcionando en el mundo. Posee una precisión de flujo del 0,1%, con un amplio rango de caudales (0,01-45,0 ml/min), que le permite acomodarse a distintas escalas de separación; microbore, analítica y preparativa.

Las características del controlador hacen extremadamente fácil su utilización. Permite el control, en tiempo real, de todas las funciones de la bomba, crear perfiles de gradiente multisegmento con las 11 curvas preprogramadas y enlazar hasta 8 métodos almacenados en memoria para trabajo automatizado. El M600 facilita la ejecución automática, en ausencia del usuario, de operaciones tales como: puesta en marcha y paradas de la bomba, cambio, lavado y equilibrado de columnas, purgado y desgasificación de solventes, etc. La pantalla de vídeo, con cursor, simplifica la edición y ejecución de métodos.

Es una unidad compacta con compartimento termostatzable para columnas e inyector integrado.

DETECTOR UV-VIS WATERS 990 (DIODE ARRAY)

La División de Cromatografía Waters de la empresa Millipore completa la gama de detectores UV-Vis para cromatografía líquida con la presentación del nuevo detector por fotodiodos modelo 990.

El Waters 990 es un detector UV-Vis que incorpora 1.024 diodos integrados, de forma que abarca un amplio rango espectral (190-600 nm). El sistema de promediado entre pares de diodos proporciona una señal que se traduce en una resolución de 1,3 nm.

El tratamiento de datos se efectúa con la ayuda de un ordenador personal (NEC APC III) y un paquete de software exclusivo de Waters. Este computador incorpora un disco rígido de 20 Mb para el almacenamiento de datos, una unidad de disco flexible, pantalla de color para gráficas con alta resolución, teclado e impresora. Esta potente combinación de elementos facilita el trabajo con el sistema, ya sea en el establecimiento de las condiciones de adquisición de datos como en el tratamiento y reprocesado posterior al análisis. Los datos se pueden analizar de distintas formas:

- **Análisis de cromatogramas:** Se pueden presentar simultáneamente hasta 6 cromatogramas a distintas longitudes de onda (permitiendo sustracciones, relaciones de absorbancia a distintas longitudes de onda, etc.) o una gráfica topográfica del contorno de los picos con un cromatograma a la longitud de onda deseada.

- **Análisis de espectros:** Visualiza cualquier espectro de UV-Vis de las distintas zonas del cromatograma. El programa dispone de subrutinas que permiten la comparación con el archivo, comprobación de pureza, análisis del cromatograma, etc. El equipo permite, de forma automatizada, la comparación de los espectros en el valle, pendiente máxima y cima del pico para comprobar, así, su pureza.

- **Gráficas tridimensionales:** Representando tiempo, longitud de onda y absorbancia.

CES analítica

EL NUEVO ANALIZADOR AUTOMÁTICO DE AMINOACIDOS 3A30 HACE EL ANALISIS DE AMINOACIDOS FACIL Y POSIBLE

Carlo Erba Strumentazione ha introducido la sexta generación de analizadores de aminoácidos: el 3A30, que incluye más de 20 años de experiencia en la cromatografía de intercambio iónico.

Este nuevo analizador de aminoácidos, completamente automático, es la perfecta solución para la determinación de aminoácidos, azúcares y poliaminas mediante la técnica de cromatografía de intercambio iónico.

En nuevo analizador 3A30 va equipado con una moderna tecnología que permite trabajar sin operador y ofrece la posibilidad de obtener hoy los mejores resultados en el análisis de aminoácidos.

El 3A30 consta de dos unidades separadas:

1. La unidad analítica.
2. La unidad de control.

El sistema está controlado a través de un programador microcomputerizado fácil de usar, que incluye unidad de vídeo y teclado, con el cual se pueden gobernar todas las funciones del instrumento y complementar los ciclos automáticamente, permitiendo su repetición en cualquier momento. Esto hace que se reduzca el tiempo de análisis y la consumición de reactivos, obteniendo mejores resultados.

Detallamos a continuación una lista completa de las excepcionales características del analizador de aminoácidos 3A30:

- Análisis cualitativos y cuantitativos de todos los aminoácidos presentes.
- Operación completamente automática controlada por microprocesador.
- Análisis completo de fluidos fisiológicos en cien minutos y proteínas hidrolizadas o péptidos en treinta y cinco minutos.

- 30 pmoles de sensibilidad como ácido aspártico.

- Posibilidad de insertar columnas de diferentes tamaños.

- Incluye muestreador automático para cien muestras.

- Software de fácil diálogo con cinco programas de análisis, vídeo en tiempo real y posibilidad de intervenir el análisis en cualquier momento.

- Interfase de conexión al computador RS 232 C.

- Batería que mantiene los programas en el caso de fallo de suministro eléctrico.

- Precio atractivo.

Viendo todas estas características, podemos pensar que el 3A30 ha nacido para analizar más rápidamente, trabajar más duro y de esta forma ganarse la confianza del usuario.

¡Puede tener el mejor instrumento al mejor precio y en el mejor momento. Es una oportunidad única. No se lo pierda!

Para más información puede dirigirse a CES ANALITICA, S.A.: Sta. Engracia, 141, 1.º, 1.ª. Tel. 234 56 12 / 51 96. 28003 Madrid. Providencia, 152, bajos. Tel. 210 02 53 / 214 54 69. 08024 Barcelona.



NUEVO DETECTOR DE RADIOACTIVIDAD PARA HPLC-LKB

LKB-WALLAC ha desarrollado un nuevo detector de radioactividad con mezclador, BETACORD 1208.

El Betacord permite rápidos cromatogramas de HPLC, de los componentes β -radiomarcados que se eluyen, en forma continua, con medida precisa y con la misma forma de trabajo que con cualquier otro tipo de detector no radiactivo de HPLC.

Las más importantes ventajas metodológicas de la monitorización de la radioactividad con el Betacord son:

- Rápidos resultados que permiten una veloz y precisa detección, hasta 50-100 veces más rápido que un sistema con colector de fracciones y contador de centelleo líquido (LS).

- El monitor puede ser usado en serie con un detector UV para obtener resultados simultáneos.

- Con trabajo en modo heterogéneo no es necesario el cocktail de centelleo.

- Con trabajo en modo homogéneo permite una reducción de un mínimo de 20 veces en el volumen de cocktail, comparado con el sistema de colector de fracciones y contador de centelleo.

Como adición el mezclador de precisión del Betacord elimina los problemas tradicionalmente asociados con la tecnología de derivatización post. columnas. Dicho detector permite trabajar con:

- Célula modo homogéneo en C¹⁴, I¹²⁵, S³⁵, P³² y especialmente recomendado en H³.

- Célula modo heterogéneo en: C¹⁴, S³⁵, P³².

Como características adicionales podemos comentar que tiene:

- Amplio rango de linealidad hasta 4 x 10 cpm fondo escala, con un rango dinámico de $1,5 \times 10^{-2}$ - $6,4 \times 10^4$ cps.

- Precisión 0,4 por 100.

- Cubetas de flujo de 80, 200, 500 μ l

- Eficiencia: H³ mayor que 40%
C¹⁴ mayor que 90%

Izasa distribuidora en exclusiva en España y Portugal de LKB incorpora este producto de LKB-Wallac (división de contadores α y β) líderes en España a sus sistemas de HPLC-LKB.

CROMATOGRAFOS DE GASES SHIMADZU GC-15A/16A: NUEVAS TENDENCIAS EN INSTRUMENTACION CROMATOGRAFICA

Los cromatógrafos Shimadzu GC-15A y

GC-16A se han diseñado no sólo, como cromatógrafos de gases independientes y de altas prestaciones, sino también como instrumentos para sistemas multi-GC o sistemas de automatización de laboratorios, siendo muy sencillo trabajar con ellos, y asegurando la posibilidad de ampliaciones futuras.

Sus características más notables son las siguientes: horno de columnas espacioso; módulo de inyección de muestras con control de temperatura independiente; pantalla en color; programación del instrumento vía menú; posibilidad de programación de hasta cinco rampas y programación en el tiempo; doble inyector y doble detector para columnas empaquetadas (uno sólo para columnas capilares), protección de archivos de parámetros mediante batería y autodiagnóstico. Estos instrumentos pueden ser capaces de mostrar el cromatograma en tiempo real con corrección de línea de base así como de dar instrucciones orales sobre su programación.

La serie 16, además utiliza un accesorio para floppy disk, permitiendo almacenar cromatogramas y un teclado completo, siendo susceptible de ser programado en BASIC.

NUEVO SISTEMA PARA ANALISIS DE ESPACIO EN CABEZA, TOTALMENTE AUTOMATICO

Este nuevo sistema se compone básicamente de los siguientes componentes: el muestreador de espacio en cabeza HSS-2A, el cromatógrafo de gases GC-9A y el integrador/procesador de datos C-R3A.

El HSS-2A incorpora un carrusel de 40 muestras y puede analizarlas automáticamente ahorrando, por tanto, tiempo de operación. Estos viales de muestra se van calentando uno tras otro durante el tiempo preprogramado, procedimiento que asegura una alta repetibilidad de muestreo ya que todas las muestras se tratan idénticamente y se previene la degradación de la muestra debido al calentamiento prolongado.

La jeringa de inyección también se man-

tiene calentada a la temperatura programada, para prevenir que el vapor de la muestra se condense en la jeringa y contribuyendo, por tanto, a minimizar la pérdida de muestra y exaltar la precisión. Además la jeringa se enjuaga con gas después de la inyección de cada muestra para minimizar la contaminación entre muestra y muestra.

Por otra parte se pueden memorizar hasta cuatro juegos de condiciones de operación y cualquiera de ellos se pueden llamar automáticamente de acuerdo con el preprograma de trabajo. De hecho, cada muestra se puede analizar bajo las condiciones de operación más idóneas de entre las memorizadas.

Estos instrumentos, fabricados por Shimadzu Corporation, se distribuyen en España por la firma IZASA, S.A.



KONTRON ha desarrollado un software para ser utilizado como controlador de cromatografía líquida para ordenadores personales IBM-PC.

Este software permite el control de un sistema de gradiente binario, con 8 salidas auxiliares para control de un muestreador automático, etc.

Se han desarrollado dos versiones de este software, una para el control de bombas KONTRON 420, la primera bomba con cabezal cerámico y sistema de protección de la columna frente a shock (CSP), y otra que permite el control de bombas 420, 414 o mezcla (1 bomba 420 + 1 bomba 414).

* * *

Durante el Congreso de la Sociedad Española de Bioquímica que tendrá lugar en Zaragoza durante los días 15 a 18 de septiembre se hará entrega del I Premio de Investigación KONTRON.

MERCK

SISTEMA INSTRUMENTAL PARA HPLC DE MERCK

Fruto de la labor de cooperación llevada a cabo por Merck-Hitachi, son las dos unidades incorporadas recientemente a nuestro programa de instrumentación en HPLC, que reúnen características altamente deseables para el usuario: elevadas prestaciones y coste reducido.

Super integrador D-2000: el integrador D-2000, en versiones mono y bicanal, reúne la facilidad de uso con la capacidad de cálculo necesaria en trabajos de rutina e investigación. La base para facilitar la programación es una pantalla de cristal líquido, que junto con la función "desarrollo de métodos", permite un diálogo interactivo con el usuario sin necesidad de recurrir a manuales. El D-2000 dispone de una elevada capacidad de memoria para almacenamiento de "Raw" y "Reduced Data", lo que permite reintegraciones posteriores. El cromatografista puede seleccionar: identificación de un pico mediante RT, número o nombre; sustracción de línea base; reintegración; seguimiento del análisis vía LCD; dibujo de la línea base para el control de la integración. Toda esta información se reúne en diez programas de integración y en tablas de identificación protegidas por baterías. El D-2000 dispone de una amplia gama de opciones que permiten su extensión como: segundo canal, floppy disk, interfase RS 232 C, entradas BCD y relays controlados externamente.

Los detectores UV de filtros o redes de difracción, han venido usándose con mucha frecuencia en HPLC. Dado que no siempre se conoce la longitud de onda de máxima absorción y que desafortunadamente, los detectores tradicionales son poco selectivos, se ha planteado la necesidad de la detección con "foto diode array detector".

El L-3000 proporciona información analítica a través de dos canales, pudiéndose pedir: cromatogramas a dos longitudes de onda, registro del cromatograma y relación de absorbancias simultáneamente, memorización y registro de hasta ocho espectros. La programación se hace con una pantalla de cristal líquido mediante diálogo interactivo. Programar cambios de longitudes de onda, memorizar y registrar espectros, calcular relaciones, permite la optimización de métodos y el control de pureza de componentes.

El margen espectral es de 200-520 nm., con anchura de banda y constantes de tiempo seleccionables; célula de flujo de 5 µl con paso óptico de 10 mm; adquisición de espectros manual o automática. El detector puede "funcionar independientemente de un ordenador"; en caso de desearse su conexión a un PC, es posible realizarla a través de la interfase RS 232 C incorporada.

Si desean recibir más información, solicítela en nuestras delegaciones:

Barcelona, Avda. Diagonal, 499. Tel (93) 230 87 04 - 230 87 05.

Madrid, General Martínez Campos, 41 3.º. Tel. (91) 410 34 48 - 410 35 32.

KONIK INSTRUMENTS, S.A.
Especialistas en cromatografía y técnicas afines
Specialists in chromatography and ancillary techniques

Rosario Pino, 18 - Tel. (91) 279 44 44 -
28020 MADRID
Ctra. Cerdanyola, 73-75 - Sant Cugat del
Vallés - Tel. (93) 674 32 50
08024 BARCELONA (SPAIN)

KONIK A NIVEL INTERNACIONAL

En el curso de los seis primeros meses del año 86, KONIK INSTRUMENTS ha participado en los siguientes congresos con su propio stand:

— "The Pittsburgh Conference and Exposition on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy" en Atlantic City (Estados Unidos).

— "I Congreso Latino-Americano de Cromatografía" en Río de Janeiro (Brasil).

— "Analytica" en Munich (Alemania Federal).

En todos los casos se han introducido en estos mercados, los nuevos modelos Konik para cromatografía de gases y de líquidos: KNK-3000-HRGC y KNK-500-HPLC, que han causado un gran impacto.

KONIK INSTRUMENTS, S.A. estará presente en el segundo semestre en los siguientes eventos tanto nacionales como internacionales:

— "XVL Symposium International de Chromatographie" en París (Francia).

— "Instrumentalia-86" en Madrid (España).

— "Bienal en la Real Sociedad Española de Químicos y Reunión Anual del G.C.T.A." en Santiago de Compostela (España).

ACTIVIDADES A NIVEL NACIONAL

A lo largo de este año se han organizado varias Jornadas Analíticas de Cromatografía en Madrid, Valencia y Alicante. Que, junto con las previstas para el mes de julio (días 22, 23 y 24) y octubre (días 30 y 31) en Barcelona, completarán un ciclo de promoción e información.

Las Jornadas avanzadas para octubre, se celebrarán con motivo del décimo aniversario de KONIK, completándose con un curso de espectrometría de masas y diversos actos y conferencias.

La ampliación de la planta de Sant Cugat que anunciábamos en nuestro anterior boletín, se ha efectuado, obteniendo un resultado brillante. Las próximas Jornadas Analíticas del mes de julio ya se celebrarán en la Sala de Actos de las nuevas instalaciones, así como en el laboratorio de investigación y desarrollo en cromatografía y espectrometría de masas, sito en las citadas instalaciones.

NUEVOS PRODUCTOS

KNK-3000-HRGC serie B

Está diseñado para dar un óptimo resultado en la utilización de columnas capilares de alta resolución y de detectores selectivos, siendo igualmente compatible con las clásicas columnas empaquetadas y los detectores convencionales.

Se ha ideado un horno con una estabilidad de 0,1 °C en todo el rango de temperatura (de ambiente a 450 °C). Ello permite un extenso recorrido de rampas; de 0,5 °C/min. a 50 °C/min; e incluso tiene capacidad de multirampa. Su enfriamiento se hace a través de una abertura posterior con agitación, pudiéndose enfriar el horno de 300 °C a 100 °C en 5 minutos.

El módulo del control del microprocesador incluye: 3 "Timers" programables que permiten un alto grado de automatización, y un sistema de autodiagnóstico entre otras posibilidades.

Permite cualquier combinación de dos detectores (FID, TCD, ECD, NPD, PID, ...) y hasta tres sistemas de inyección (universal-split/splitless y "on column" para capilares y empaquetadas).

Su sistema neumático es íntegramente modular con controles independientes para los distintos gases a utilizar, y presenta la opción de termostatización.

KNK-500-HPLC serie B

El KNK-500-HPLC está diseñado de manera que permite integrar en una misma unidad instrumental desde la configuración más básica a la más compleja. Este diseño exclusivo Konik permite la modernización permanente del equipo a lo largo del tiempo, así como su evolución modular para adaptarse a sus necesidades futuras.

Es un equipo de una gran versatilidad. La configuración más adecuada para cada aplicación se obtiene mediante la elección de una versión básica y las opciones de inyección (inyector de volumen variable, para columnas "microbore" y automático de muestras), sistema (bomba) para suministro de eluyentes, detección (ultravioleta-visible, infrarrojo, fluorescencia, conductividad, electroquímico, etc...) horno de columnas, válvulas de conmutación, tratamiento de datos, etc..., que puedan requerirse en cada caso.

HUMOR, por Lopesánchez



—Me dijeron que los cromatógrafos hacían muchos ruidos.. en la línea de base.

empresas colaboradoras

PROTECTORAS:

KONIK INSTRUMENTS
PERKIN ELMER HISPANIA, S.A.

ASOCIADAS:

ABELLO, OXIGENO-LINDE, S.A.
BECKMAN INSTRUMENTS ESPAÑA, S.A.
CES ANALITICA, S.A.
CHEMICONROL, S.L.
CHROMPACK
IGODA, S.A.
IZASA, S.A.
KONTRON, S.A.
LASING, S.A.
MILLIPORE IBERICA, DIV. CROMATOGRAFIA WATERS
PHILIPS IBERICA, S.A.E.
QUIMIGRANEL, S.A.
SOCIEDAD ESPAÑOLA DEL OXIGENO
SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CARBUROS METALICOS
SUGELABOR
TEKNOKROMA LTDA.

Waters

la cromatografía líquida

DETECTOR
WATERS 490
UV-VIS
PROGRAMABLE
MULTICANAL



Confirmación
de la pureza de
picos en tiempo real,
con cuantificación a alta
sensibilidad.

Waters

Millipore Ibérica s.a.

08015 BARCELONA - Entenza, 28, entlo. - Tel. (93) 325 96 16

Division of MILLIPORE 28034 MADRID - Avda. del Llano Castellano, 13 - Tel. (91) 729 03 00