

# CROMATOLOGRAFÍA Y TÉCNICAS AFINES

**SECYTA**

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE  
CROMATOLOGRAFÍA  
Y TÉCNICAS AFINES

BOLETIN DE LA SECYTA  
VOLUMEN 24 NÚM 2 (2003)  
WWW.SECYTA.ORG

**24**



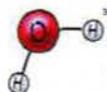
MILLIPORE

## De la pasión al compromiso

Antonio Pita  
Service Management  
Lab Water Division, España

Ya de pequeño, Antonio Pita sentía curiosidad por el agua. El agua es ahora su pasión en el seno de Millipore, donde, como miembro de la División de purificación de agua, aporta un alto nivel de servicio y de asistencia a cada uno de sus clientes en España. Todo Millipore comparte la pasión de Antonio por la purificación de agua. Esta pasión nos anima constantemente, donde y cuando quiera que trabajemos ofreciéndole asistencia personalizada para responder a sus **necesidades específicas**.

Millipore pone a su disposición una gama completa de sistemas de purificación de agua para satisfacer todo tipo de aplicaciones, desde el tratamiento previo hasta la ultrapurificación final. Añadimos una profunda experiencia en técnicas de laboratorio y la utilización de los últimos avances tecnológicos ofreciéndole un servicio completo para cumplir los requisitos específicos de sus aplicaciones, acompañándole paso a paso.



# CROMATOGRAFÍA Y TÉCNICAS AFINES

Madrid, diciembre de 2003 Vol. 24, núm. 2

ISSN 1132-1369

Sociedad Española de Cromatografía y Técnicas Afines (<http://www.secyta.org>)

## INDICE

34 **EDITORIAL**

**ARTÍCULOS**

36 Líquidos iónicos: descripción y aplicaciones de esta nueva clase de disolventes en el análisis químico, *por Alain Berthod y Samuel Carda-Broch*

45 Principios de electroforesis capilar-espectrometría de masas: aplicación al análisis de pesticidas, *por Javier Hernández Borges, Carolina Simó y Alejandro Cifuentes*

**NOMENCLATURA**

61 Términos y definiciones de GC×GC

**NOTICIAS DE LA SECyTA**

62 La 3ª Reunión Científica de la SECyTA

65 Nota de la secretaría

65 Nuevos Socios

66 Carta del Profesor Guiochon

**INFORMACIÓN BIBLIOGRÁFICA**

68 Artículos de interés

**INFORMACIONES**

70 Calendario de actividades

71 Congresos celebrados

**DE NUESTRAS EMPRESAS COLABORADORAS**

72 Novedades técnicas

**Redacción:** Isabel Martínez Castro ([iqomc16@iqog.csic.es](mailto:iqomc16@iqog.csic.es)), Lourdes Ramos ([L.ramos@iqog.csic.es](mailto:L.ramos@iqog.csic.es))  
Instituto de Química Orgánica General (CSIC)  
Elena Ibáñez ([elena@ifi.csic.es](mailto:elena@ifi.csic.es)), Alejandro Cifuentes ([acifuentes@ifi.csic.es](mailto:acifuentes@ifi.csic.es))  
Instituto de Fermentaciones Industriales (CSIC)  
Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid Tel.91-562 29 00

**Publicidad:** José Luis Andréu  
Instituto de Fermentaciones Industriales (CSIC)  
Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid Tel. 91-562 29 00, ext 355

**Comité Editorial:** A. Cifuentes, M. de Frutos, E. Ibáñez, M. L. Marina, I. Martínez Castro, L. Ramos

**Depósito legal:** M-1902-1975

**Diseño, preimpresión e impresión:** Helios, S.L. • Duque de Sevilla 16 • 28002 Madrid • Tel. 91 768 49 50

**Diseño de portada:** Pau de Riba

Los autores son responsables del contenido de sus artículos.

# EDITORIAL

Han pasado dos años desde que se inició la SECyTA a partir del Grupo de Cromatografía y Técnicas Afines (GCTA) de la Real Sociedad Española de Química. Tal como establecen los estatutos de nuestra Sociedad, se ha renovado mediante elecciones la mitad de la Junta de Gobierno durante la reunión de la Asamblea General que tuvo lugar en Aguadulce (Almería) el 20 de noviembre de 2003 en el marco de la 3ª Reunión Científica de la SECyTA, celebrada conjuntamente con el 3º Waste Water Cluster European Workshop. Se puede decir que con estas elecciones nuestra Sociedad ha entrado en una etapa de madurez.

En mi primer editorial como Presidente, quiero dar las gracias en nombre de todos los Socios a los miembros de la Junta que han dejado sus cargos. Creo que es de justicia agradecer en primer lugar a María Teresa Galcerán que ha presidido el GCTA desde 1996 y la SECyTA desde su creación. La vida de nuestra Sociedad ha estado plagada de acontecimientos durante el mandato de María Teresa, pero no puedo dejar de mencionar por su importancia la transición del GCTA a la SECyTA de la que María Teresa ha sido la principal artífice. También hay que dar las gracias a Xavier Guardino que ha permanecido como secretario de la Sociedad desde 1992. Entre los múltiples acontecimientos en los que ha intervenido Xavier en este periodo de tiempo se podrían citar la redacción de los estatutos de la SECyTA, la creación de la nueva imagen corporativa, la participación en el comité organizador de todas las reuniones científicas de nuestra Sociedad en este tiempo y, no por menos llamativo menos importante, en el trabajo diario de la secretaria. La nueva Junta de Gobierno todavía contará con la valiosa experiencia acumulada por Xavier durante todos estos años, pues continuará su trabajo en la nueva Junta como vocal. Nuestro agradecimiento a Salvador Borros que durante los últimos años ha estado al frente de la tesorería. Gracias también a Isabel Martínez Castro, Marta Herráiz, María Luisa Marina y Joan Solé que dejan sus puestos de vocales. Por último, nuestro agradecimiento a Joan Grimalt que cesa como vocal, aunque todavía podremos contar con su ayuda como vicepresidente en la nueva Junta.

Me gustaría que en la nueva etapa que iniciamos, la SECyTA siga siendo lo que hasta ahora ha sido: un foro para la comunicación y resolución de problemas dentro del campo de las técnicas de separación, abierto a todos los que trabajan o son usuarios de las diferentes técnicas analíticas que componen este campo. Para cumplir sus fines nuestra Sociedad dispone de tres elementos: las Reuniones Científicas, los Grupos Locales y los Medios de Comunicación.

Las Reuniones Científicas han sido hasta ahora, y me gustaría que sigan siendo, el lugar de comunicación por antonomasia de los miembros de la Sociedad. Mi intención es que sigan teniendo una periodicidad anual y que en ella se presenten los trabajos científicos llevados a cabo por los Socios o por aquellos colegas que, aunque no formen parte de nuestra Sociedad, quieran exponer sus trabajos en estas Reuniones. En la medida en que el presupuesto permita conceder numerosas becas de asistencia, me gustaría seguir facilitando la participación en ellas de jóvenes científicos que se encuentren en periodo de formación, sabiendo que la presentación de trabajos en este tipo de reuniones es una parte importante del quehacer científico.

Para que la SECyTA sea un amplio foro de comunicación científica, es necesario facilitar la creación e impulsar los Grupos Locales. En aquellos lugares geográficos donde la actividad científica en el campo de las técnicas de separación sea cuantiosa, el Grupo Local puede fomentar los seminarios, conferencias, reuniones científicas informales, etc. que faciliten la comunicación entre los que trabajen en cromatografía y técnicas relacionadas en esa región, de tal manera que se pueda presentar trabajos, plantear problemas o comunicar soluciones de interés.

El boletín, Cromatografía y Técnicas Afines, y la hoja web (<http://www.secyta.org>) son ventanas de comunicación de nuestra Sociedad con el mundo exterior. Habrá que procurar que a través de ambos la Sociedad y sus actividades sean cada vez más conocidas por la comunidad científica nacional e internacional. Ambos medios deben estar coordinados para contribuir eficazmente en la difusión de las actividades de la Sociedad.

Dentro de ese foro de ideas en técnicas de separación que es la SECyTA siempre ha habido una estrecha colaboración con las empresas de instrumentación científica y consumibles del campo de la cromatografía y técnicas relacionadas. Mi intención es seguir impulsando esta colaboración a través de nuestras Reuniones Científicas, el Boletín y la hoja web.

Las técnicas relacionadas con la cromatografía son cada vez más numerosas, lo que se traduce en la aparición de otras sociedades científicas de ámbito nacional e internacional que tienen algunos objetivos comunes con la nuestra. La colaboración de la SECyTA con otras sociedades en la organización de reuniones conjuntas es ya una tradición. Me gustaría que esa colaboración continuase, sabiendo que tanto en investigación como en desarrollo de nuevas técnicas analíticas, las ideas más interesantes suelen surgir de la comunicación y del trabajo conjunto en la interfase entre ramas del saber.

Por último, quiero dar las gracias a todos los socios que han depositado su confianza en mí y pedirles su colaboración para sacar adelante la SECyTA. La Sociedad es de todos y todos podemos contribuir a sacarla adelante con nuestras ideas e iniciativas. Todas ellas serán bienvenidas. También quiero dar las gracias de antemano a todos los miembros de la nueva Junta de Gobierno. Sé que puedo contar con su colaboración, ayuda y consejo.

**José Carlos Díez-Masa**  
*Presidente de la SECyTA*

## Líquidos iónicos: descripción y aplicaciones de esta nueva clase de disolventes en el análisis químico

Alain Berthod<sup>1</sup>, Samuel Carda-Broch<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire des Sciences Analytiques, CNRS, Université de Lyon 1, Bat CPE-308, 69622 Villeurbanne, France

<sup>2</sup>Area de Química Analítica, Universidad Jaime I, Cra. Borriol s/n, 12080 Castellón, Spain

### Resumen

Los líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs, del inglés *room temperature ionic liquids*) son sales cuyo punto de fusión se halla en algunos casos cerca de la temperatura ambiente y en otros por debajo de ésta. Están formados únicamente por iones, lo que les proporciona importantes propiedades como disolventes. Los RTILs son capaces de disolver tanto moléculas apolares como aquellas que son muy polares. Se han descrito usos originales de los RTILs en análisis químico. Debido a su insolubilidad en agua, algunos RTILs pueden utilizarse en extracciones agua/RTIL. En este trabajo se muestran y discuten los coeficientes de distribución de una serie de solutos en el sistema hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio/agua. Los RTILs se han empleado como aditivos en cromatografía líquida, y como fases estacionarias en cromatografía de gases debido a su baja volatilidad. Se han utilizado también como electrolitos en electroforesis capilar, y como disolventes de trabajo en condiciones de vacío (matrices para la técnica de MALDI). Se mostrarán ejemplos de estas aplicaciones.

### Palabras clave

Disolventes orgánicos, líquidos iónicos, aplicaciones analíticas, propiedades fisicoquímicas.

### 1. Introducción

Los líquidos iónicos (RTILs, del inglés **room temperature ionic liquids**) son sales fundidas a temperatura ambiente, cuyo punto de fusión es inferior a 30°C. Su aspecto es semejante al de un líquido clásico un poco viscoso, pero están formados únicamente por iones, por lo que su estructura es completamente diferente a la de otros disolventes formados por moléculas. Las propiedades fisicoquímicas de un determinado disolvente dependen de las interacciones entre las moléculas que lo constituyen. Si existen interacciones fuertes entre las moléculas del disolvente, éste se denomina polar, como por ejemplo, agua, metanol, etanol o formamida. Si las interacciones son débiles, se trata de un disolvente poco polar o apolar. Heptano, éter de petróleo o metil *t*-butil éter son ejemplos de disolventes apolares o poco polares.

En la Tabla 1 se muestran las propiedades fisicoquímicas de algunos disolventes comunes. No es fácil cuantificar con exactitud la polaridad de un disolvente. Este concepto está relacionado con el momento dipolar y la constante dieléctrica de la molécula. Estos valores se muestran también en la Tabla 1 junto con el coeficiente de reparto octanol/agua (expresado como  $\log P_{oct}$ ), y el índice de Reichardt. Estos dos últimos datos son los que habitualmente se utilizan para estimar la polaridad de un compuesto.

La gran originalidad de los RTILs reside en que no están formados por moléculas, sino únicamente por iones. Dado que el líquido es eléctricamente neutro, necesariamente debe contener un número igual de iones positivos y negativos. Los líquidos iónicos son conocidos y utilizados desde hace décadas, denominándoseles sales fundidas. Sin embargo, las sales fundidas sólo existen a elevadas o muy elevadas temperaturas. Por ejemplo, los puntos de fusión a los cuales los cloruros de sodio, potasio, aluminio o calcio se hallan como líquidos iónicos son 801, 770, 190 y 782°C, respectivamente. La mayoría de las moléculas orgánicas se descomponen a estas temperaturas tan elevadas. El hecho de disponer de sales fundidas a temperatura ambiente ha originado una nueva clase de disolventes para la química orgánica. La Figura 1 muestra el número de publicaciones sobre este nuevo tema de investigación. Se puede observar cómo el interés en este campo ha crecido rápidamente desde 1986.

El primer líquido iónico fue descubierto fortuitamente en 1914 durante la primera guerra mundial, mientras se buscaban nuevos explosivos. Se trata del nitrato de etilamonio cuyo punto de fusión es de 12°C [1]. A partir de los años ochenta, Seddon y su equipo empezaron a utilizar los RTILs como disolventes polares no acuosos. Realizaron estudios originales con complejos de metales de transición en electroquímica y espectroscopía [2-4].

De forma general, se puede decir que los líquidos iónicos están formados por un catión orgánico que contiene un heteroátomo de nitrógeno o fósforo asociado a un anión orgánico o mineral de gran tamaño [1]. Los

<sup>1</sup>berthod@univ-lyon1.fr

Disolvente	Peso molecular	Densidad g/cm <sup>3</sup>	Viscosidad cP	Punto de fusión °C	Punto de ebullición °C	Índice de refracción	Momento dipolar debye	Constante dieléctrica	Solubilidad % p/p		Log P <sub>oct</sub>	Polaridad Reichardt
									Disolvente en agua	Agua en disolvente		
Acido acético	60	1.049	1.1	16.7	118	1.3719	1.74	6.15	∞	∞	-0.20	65
Acetona	58	0.790	0.33	-94.7	56.1	1.3587	2.69	20.7	∞	∞	-0.22	35.5
Acetonitrilo	41	0.782	0.36	-43.8	81.6	1.3441	3.44	37.5	∞	∞	-0.34	46
Benceno	78	0.876	0.65	5.5	80.1	1.5011	0	2.28	0.18	0.063	2.15	11
1-butanol	74	0.810	2.95	-88.6	118	1.3993	1.75	17.5	7.8	20.1	0.88	60
2-butanol	74	0.807	3.78	-115	99.5	1.3970	1.64	15.8	12.5	44.1	0.78	50.5
cloroformo	119	1.489	0.58	-63.5	61.2	1.4892	1.15	4.9	0.815	0.056	1.97	26
dietil éter	74	0.713	0.23	-116	34.4	1.3524	1.15	4.34	6.9	1.3	0.83	11.5
dimetil formamida	73	0.949	2	-60.4	153	1.4305	3.86	36.7	∞	∞	-1.00	40.5
dímetil sulfóxido	78	1.095	2.2	18.5	189	1.4793	4.30	48.7	∞	∞	-1.30	44.5
etanol	46	0.789	1.2	-114	78.3	1.3610	1.66	26.6	∞	∞	-0.70	65.5
acetato de etilo	88	0.901	0.45	-83.5	77.1	1.3724	1.88	6.0	8.7	3.3	0.78	23
heptano	100	0.684	0.41	-90.6	98.4	1.3876	0	1.92	0.0003	0.01	4.28	1.2
hexano	86	0.659	0.32	-95.3	68.7	1.3749	0.08	1.88	0.001	0.01	3.52	0.9
metanol	32	0.791	0.55	-98	64.5	1.3284	2.87	32.7	∞	∞	-0.80	76
metil etil cetona	72	0.805	0.43	-86.7	79.6	1.3788	2.76	15.2	24	10	0.30	33
metil isobutil cetona	100	0.801	0.60	-84	116	1.3597	2.70	13.1	1.7	1.9	1.30	27
metil <i>t</i> -butil éter	88	0.741	0.27	-108	55.2	1.3689	1.32	4.5	4.8	1.5	1.38	15
octanol	130	0.827	7.2	-16.7	194.5	1.4295	1.76	10.3	0.054	4.1	3.18	34
1-propanol	60	0.804	2.3	-126	97.1	1.3856	3.10	20.3	∞	∞	0.34	62
tetrahidrofurano	72	0.888	0.55	-108	66	1.4072	1.75	7.6	∞	∞	0.54	20.5
tolueno	92	0.867	0.59	-95	111	1.4969	0.31	2.38	0.074	0.03	2.70	10
agua	18	0.998	1.0	0	100	1.3330	1.87	80.1	-	-	-1.48	100
BMIM-PF <sub>6</sub>	284	1.362	300*	-8	desc.	1.4110	iones	cond.	1.8	1.4	-1.47	65

BMIM-PF<sub>6</sub> = hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil imidazolio, \* líquido iónico seco, desc. = descompone, cond. = conduce la corriente eléctrica.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de algunos disolventes a 20°C

cationes voluminosos N-alkil piridinio y 1-alkil-3-metil imidazolio, pueden combinarse con aniones inorgánicos tales como  $\text{Cl}^-$ , la asociación  $\text{Cl}^-/\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  o  $\text{BF}_4^-$ . Dos aniones de gran tamaño, bis-(trifluorometil sulfonil) amiduro ( $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ) y trifluorometil sulfonato ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), forman líquidos iónicos con numerosos cationes orgánicos. Las posibles combinaciones de estos cationes y aniones puede originar un gran número de líquidos iónicos, proporcionando así una flexibilidad considerable en la selección del mejor RTIL para una aplicación química específica.

Las principales propiedades fisicoquímicas de los RTILs son: (i) en una atmósfera inerte, permanecen en estado líquido en un amplio intervalo de temperaturas (entre 200 y 300°C); (ii) no tienen prácticamente presión de vapor [5]; (iii) poseen una amplia estabilidad electroquímica, una fuerte conductividad en ausencia de agua

(es decir, una movilidad iónica elevada), y una estabilidad química importante [6,7]. Estas propiedades parecen indicar que por fin se ha encontrado el disolvente perfecto para ser utilizado en síntesis orgánica [1,6]. Sin embargo, antes de catalogar a los líquidos iónicos como "disolventes ecológicos", es necesario estudiar todas las facetas de la utilización de un disolvente. Sus propiedades son fundamentales pero también su síntesis así como su forma de eliminación.

Las propiedades fisicoquímicas de los RTILs dependen tanto de la naturaleza como del tamaño de los dos iones que los constituyen. En la Tabla 2 se enumeran estas propiedades para una serie de sales de 1-butil-3-metil imidazolio asociado con diferentes aniones, y similarmente, para el anión bis-(trifluorometil sulfonil) amiduro asociado a diferentes cationes [1,8-11]. Se observa que no hay ninguna relación directa y evidente entre los

**Tabla 2.** Efecto de la naturaleza del anión en las propiedades fisicoquímicas de las sales de 1-butil-3-metil imidazolio y del catión en las sales de bis-(trifluorometil sulfonil) amiduro (20°C).

Sales de 1-butil-3-metil imidazolio					
Anión o catión	p. fusión °C	d g/cm <sup>3</sup>	Ind. Ref. N	Viscosidad cP (20°C)	Conductividad S/m
$\text{BF}_4^-$	-82 (g)	1.17	1.429	233	0.17
$\text{PF}_6^-$	-8	1.36	1.411	312	0.14
$\text{Cl}^-$	65	1.10*	sólido	sólido	sólido
$\text{CF}_3\text{COO}^-$	~40 (g)	1.21	1.449	73	0.32
$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	16	1.29	1.438	90	0.37
$(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$	-4	1.43	1.427	52	0.39
$\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$	~40 (g)	1.33	1.414	182	0.10
$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$	20	1.47	1.405	373	0.045
bis-(trifluorometil sulfonil) amiduros					
1-metil-3-metil imidazolio	22	1.56	1.422	44	0.84
1-etil-3-metil imidazolio	-3	1.52	1.423	34	0.88
1-etil-3-etil imidazolio	14	1.45	1.426	35	0.85
1-butil-3-metil imidazolio	-4	1.43	1.427	52	0.39
1-isobutil-3-metil imidazolio	~30 (g)	1.43	1.429	83	0.26
1-butil-3-etil imidazolio	~30 (g)	-	1.428	-	-
1-metoxietil-3-metilimidazolio	~30 (g)	1.50	1.429	54	0.42
1-metil-2-metil-3-etilimidazolio	20	1.51	1.430	88	0.32
1-trifluoroetil-3-metil imidazolio	~30 (g)	1.66	1.409	248	0.10
1-etil-3-etil-4-metil imidazolio	-22	1.43	1.430	36	0.62
1-metil-3-etil-4-metil imidazolio	-3	1.47	1.427	37	0.66

Datos de las Refs 1, 8-11

\* líquido superenfriado a 25°C

(g) glass transition, ~ valor aproximado (+/- 10°C)

iones que constituyen un líquido iónico y sus propiedades fisicoquímicas [8]. Por ejemplo, si se cambia de lugar el grupo metilo en los cationes imidazolio para formar un isómero, se produce un gran cambio en las propiedades fisicoquímicas del RTIL. El bis-(trifluorometil sulfonil) amí-duro de 1-metil-2-metil-3-etilimidazolio funde a 20°C y tiene una conductividad de 0.32 S/m, mientras que su isómero, el bis-(trifluorometil sulfonil) amiduro de 1-metil-3-etil-4-metil-imidazolio funde a 17 grados menos, a -3°C, y su conductividad es más del doble (0.66 S/m).

La polaridad de los líquidos iónicos ha sido evaluada utilizando la escala solvatócrómica de Reichardt (ETN) [11]. Todos los líquidos iónicos estudiados proporcionaron un valor de ET<sup>N</sup> comprendido entre 64-68 [12]. A modo de comparación, los valores de ET<sup>N</sup> de disolventes como tolueno, acetona, acetonitrilo, etanol y metanol son 10, 36, 46, 65 y 76, respectivamente [13] (Tabla 1). La polaridad de un disolvente y su solubilidad están estrechamente relacionadas. Se observa una correlación importante entre la solubilidad de los líquidos iónicos y la constante dieléctrica del disolvente. La mayoría de los líquidos iónicos son miscibles en cualquier proporción con disolventes de constante dieléctrica superior a 6 (por ejemplo, agua, dimetilformamida, etanol, acetona) [1]. Por otra parte, la solubilidad de los líquidos iónicos en agua depende de forma importante de la naturaleza del anión. Los RTILs que contienen aniones cloruro, bromuro o trifluoroacetato son muy solubles en agua. El mismo catión asociado a un anión hexafluorofosfato o bis-(trifluorometil sulfonil) amiduro tiene una solubilidad limitada en agua, formando fácilmente dos fases líquidas [1].

Desde los primeros trabajos de Ford [14], Hussey [15] y Seddon [16], los líquidos iónicos han sido ampliamente estudiados en diversos campos de la química (Figura 1). Se han utilizado en aplicaciones tales como [17]: 1) disolventes no volátiles en síntesis orgánica con o sin catalizador, en electroquímica y en espectroscopía, 2) medios iónicos anhidros, y en 3) química a temperatura ambiente. En análisis químico se han utilizado como nueva fase estacionaria en cromatografía de gases (CG) [18], como aditivos en cromatografía de líquidos (CL) [19], como disolventes de selectores quirales para sintetizar fases estacionarias quirales en CG [20], o como electrolitos de propiedades específicas para la separación de fenoles en electroforesis capilar (EC) [21].

En este trabajo se describen dos aplicaciones recientes. Una es el estudio de las propiedades como disolvente de un determinado líquido iónico, así como el reparto de una serie de solutos en el sistema bifásico líquido iónico-agua. Por otro lado, y aprovechando la baja presión de vapor de

los líquidos iónicos, se estudia la posibilidad de su utilización como matrices en la técnica de MALDI (del inglés, *matrix assisted laser desorption/ionization*). También se mencionan algunas aplicaciones en CL, CG y EC.

### Líquidos iónicos a temperatura ambiente

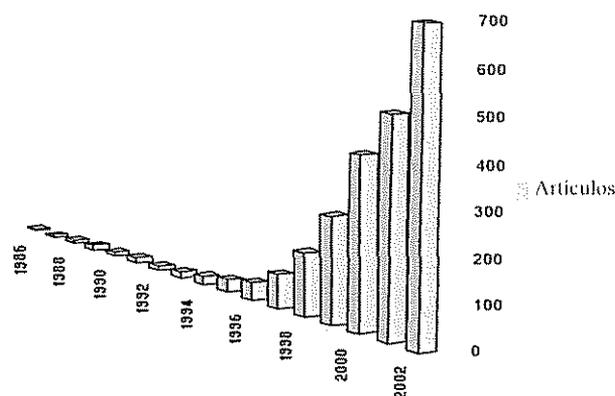
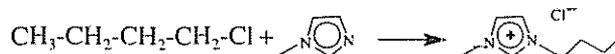


Figura 1. Número de artículos publicados en todo el mundo por año en el tema "room temperature ionic liquids" (2002 = estimación) (Bases de datos utilizadas: Chemical Abstracts, Current Contents y Medline)

### 2. Síntesis de dos líquidos iónicos: el cloruro y el hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio

El líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (BMIM-Cl) se sintetiza en una única etapa, simplemente mezclando clorobutano con 1-metilimidazol [8, 22], de acuerdo con la reacción siguiente:

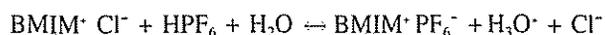


Se obtuvo un rendimiento del 97%. Este líquido iónico es soluble en agua y tiene un punto de fusión de 65°C, y una densidad de 1.10 g/cm<sup>3</sup>.

La purificación de BMIM-Cl se realiza con acetato de etilo. Esta sal presenta un importante fenómeno de superenfriamiento (supercooling). La solución que está a temperatura inferior a su punto de congelación, fenómeno conocido como superenfriamiento, debe liberar suficiente energía para cambiar de estado físico. Cuando sucede la cristalización espontánea (aproximadamente entre los -10° a -15°C), la energía acumulada se libera en forma de calor y la temperatura llega hasta el verdadero punto de congelación de la solución (aproximadamente de -4° a -7°C). Aunque el punto de fusión de BMIM-Cl es de 65°C,

puede mantenerse líquido a temperatura ambiente durante varios días. Si se le añade un microcristal de BMIM-Cl, éste cataliza su cristalización espontánea, completándose en un periodo de una hora (Figura 2). La sal BMIM-Cl no es estable cuando se calienta a 120 °C al aire libre, ya que el oxígeno la descompone. Es necesario secarla en una atmósfera de nitrógeno

Posteriormente, resulta muy sencillo obtener el hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil imidazolio (BMIM-PF<sub>6</sub>), ya que sólo debe cambiarse el ión cloruro por un ión PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, para lo cual sólo es necesario añadir ácido hexafluorofosfórico [9]:



Este ácido es muy corrosivo y debe ser manipulado con extrema precaución. Debido a que ataca lentamente el vidrio, la reacción debe realizarse con material de

teflón. Después de la adición de este ácido, se forman dos fases ya que el líquido iónico BMIM-PF<sub>6</sub> es poco soluble en agua. Para obtener el líquido iónico BMIM-PF<sub>6</sub> tan sólo hay que separar las dos fases. Finalmente, se lava el BMIM-PF<sub>6</sub> con agua para eliminar el exceso de ácido.

En la Tabla 2 se muestran las características fisicoquímicas del líquido iónico BMIM-PF<sub>6</sub> sintetizado. Las propiedades que no se mencionan son su masa molar: 284 g/mol, su solubilidad en agua: 18 g/L (ó 63 mM ó 0.13% v/v ó 0.0013 en fracción molar de la disolución acuosa), el contenido de agua en BMIM-PF<sub>6</sub> saturado: 19 g/L (ó 1.05 M ó 1.8% v/v ó 0.21 en fracción molar de agua en BMIM-PF<sub>6</sub>), y la longitud de onda de máxima absorción en el UV: 210 nm. Al aire libre, el producto sintetizado comienza a descomponerse alrededor de los 180°C, emitiendo vapores de ácido fluorhídrico que atacan las paredes de vidrio [7], mientras que en una atmósfera inerte, el BMIM-PF<sub>6</sub> es estable hasta casi 3000C [1,5]. El espectro

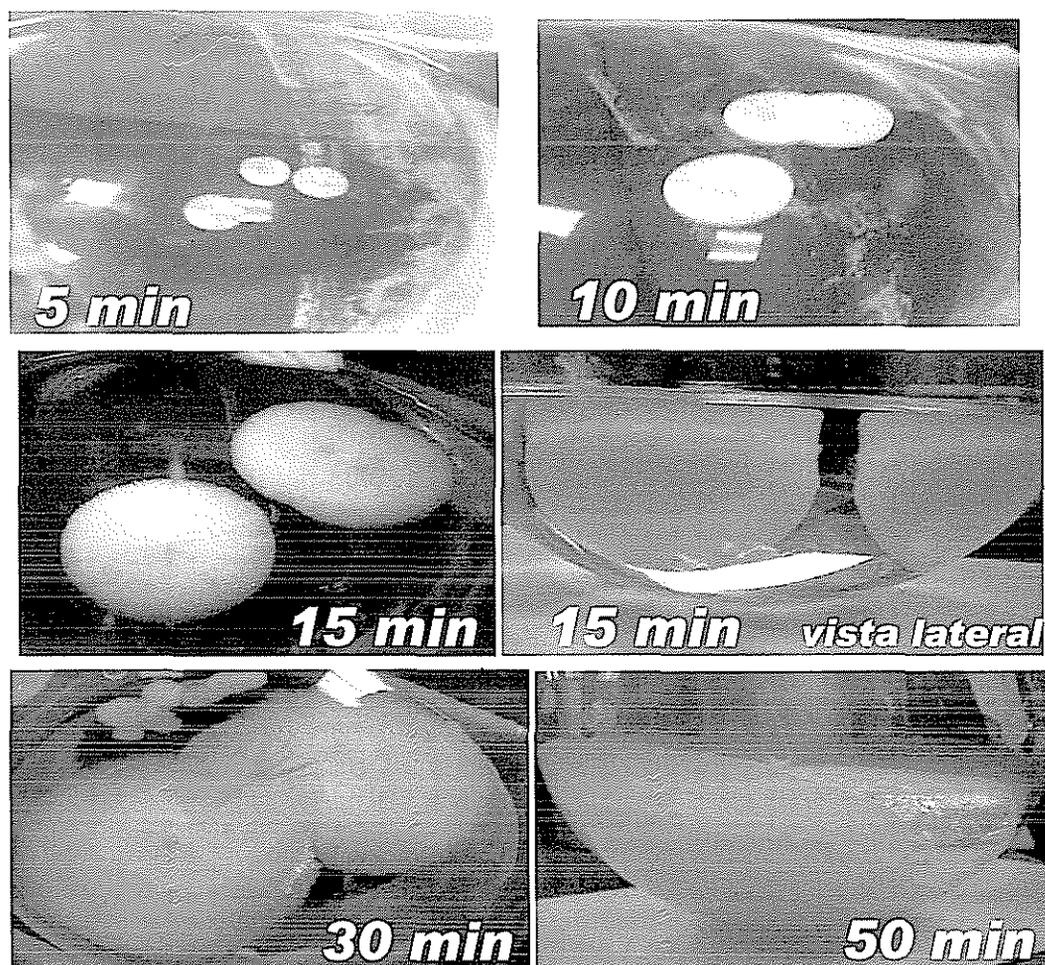


Figura 2. Cristalización del cloruro de 1-butil-3-metil imidazolio. Se añadieron tres microcristales de BMIM-Cl al líquido iónico a tiempo 0.

# Una plataforma — infinitas posibilidades

El sistema de análisis automatizado bioanalizador Agilent 2100

[www.agilent.com/chem/labonachip](http://www.agilent.com/chem/labonachip)

E-mail: [marcom\\_center@agilent.com](mailto:marcom_center@agilent.com)

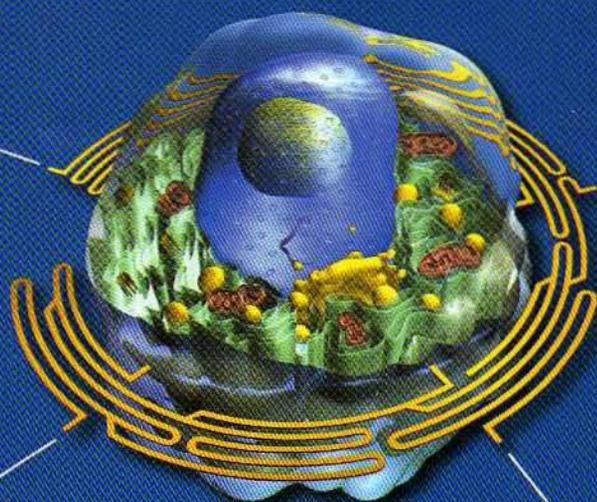


El bioanalizador Agilent 2100 es la única plataforma de la industria con capacidad para analizar ARN, ADN, células y proteínas. A través de la tecnología laboratorio-en-un-chip desarrollada con Caliper Technologies Corporation, el bioanalizador 2100 integra tratamiento de muestra, separación, detección y análisis de datos, en una plataforma. Descubra cómo puede mejorar su flujo de trabajo.

## Una plataforma. Un flujo de trabajo. Un ejemplo.

### Paso 1. Aislamiento de ARN

Un análisis de expresión genética empieza por el aislamiento de ARN. Aunque es termodinámicamente estable, el ARN se degrada rápidamente en presencia de ARNasas. El control de calidad del ARN es crítico para obtener datos significativos de expresión genética. El bioanalizador Agilent 2100 y los kits LabChip<sup>®</sup> RNA 6000 son el estándar de la industria para el análisis de muestras de microarrays, tanto etiquetadas como no etiquetadas.



### Paso 2. Análisis de expresión genética

Una técnica muy utilizada para el análisis de expresión genética es la transcripción inversa (RT) PCR. Especialmente cuando se realiza en modo múltiple, es una herramienta muy poderosa para la medida de la expresión de múltiples objetivos genéticos. El bioanalizador Agilent 2100 y los kits LabChip DNA permiten medidas precisas de tamaño y concentración de productos PCR y RT-PCR. El amplio rango dinámico lineal permite la detección de bandas débiles carcanas a bandas fuertes, en reacciones RT-PCR múltiples.

### Paso 4. Purificación de la proteína

En muchos casos la proteína debe purificarse para estudiar su función, estructura, enlaces con el sustrato e interacciones con otras proteínas. El bioanalizador Agilent 2100 y el kit LabChip 200 Plus permiten monitorizar y optimizar el proceso de purificación.

- Determina la concentración de la proteína y la pureza en fracciones de columna.
- Optimiza las condiciones de columna para obtener la pureza y el rendimiento más elevados.
- Determina rápidamente la capacidad de la columna para prevenir una sobrecarga.

### Paso 3. Expresión de la proteína

Después de haber identificado por microarray y experimentos RT-PCR el gen de interés (involucrado con el cáncer u otra enfermedad), el paso siguiente es, a menudo, expresar la proteína en una célula, para conocer más detalles sobre su función biológica. Utilizando el bioanalizador Agilent 2100 con el accesorio de ensayo celular y el kit LabChip de fluorescencia de células, es posible verificar la eficacia de transfección y expresión proteica a nivel celular.

Para acceder a detallados ejemplos de aplicaciones, con animación, visite las páginas web: [www.agilent.com/chem/labonachip](http://www.agilent.com/chem/labonachip)

## Ya disponibles:

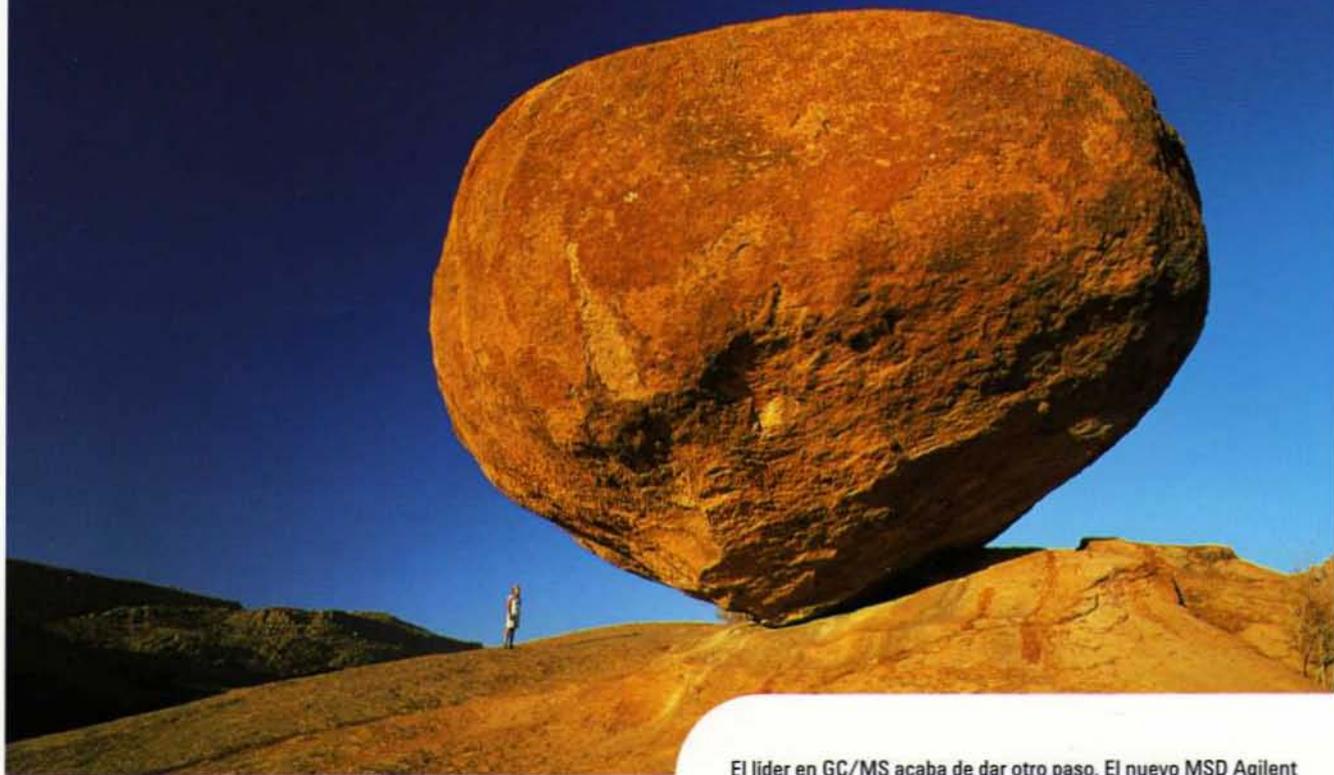
- NUEVO Kit Protein 50 LabChip
- NUEVO Kit RNA 6000 Pico LabChip



dreams made real

# Resultados sólidos como una roca

La posibilidad de actualización al nuevo MSD inerte



## **El Nuevo Detector Selectivo de Masas Agilent Technologies 5973 inerte.**

*Con una fuente iónica inerte, sólida, sin revestimiento: sus datos nunca se verán afectados.*



marcom\_center@agilent.com

El líder en GC/MS acaba de dar otro paso. El nuevo MSD Agilent 5973 inerte es nuestra última innovación, propietaria, respecto a superior rendimiento, fiabilidad y sensibilidad.

Este robusto sistema contiene una fuente iónica construida de un material inerte sólido, de manera que no existe revestimiento. Los revestimientos pueden desgastarse con el tiempo debido a las limpiezas u otro tipo de interacción con matrices sucias, que pueden incluso interferir con sus datos. Analizará más muestras con menos interrupciones para limpieza.

La actualización al MSD Agilent 5973 inerte, junto con nuestro nuevo y potente software ChemStation, aumentará la productividad del laboratorio. Y la sencillez del funcionamiento de este software se traduce en mínimas interrupciones en el laboratorio. Su familiar navegación y mejorada configuración de las listas de muestras se traducen en un trabajo más rápido y eficiente que nunca. Además, podrá controlar hasta dos MSDs 5973 desde una sola estación de trabajo, ahorrando tiempo, dinero y espacio.

**Durante un tiempo limitado, podrá obtener un 20% de descuento en la actualización del hardware al nuevo MSD 5973 inerte.** Visite nuestra página web [www.agilent.com/chem/inert](http://www.agilent.com/chem/inert) para saber si usted podría tener esa posibilidad. Puede ser la decisión más importante que haya tomado nunca



**Agilent Technologies**

dreams made real

$^1\text{H}$  RMN de nuestro producto disuelto en cloroformo deuterado concuerda con el publicado por Grätzel en 1996 [8] y por Seddon en 1999. Cabe destacar que el espectro RMN no proporciona ninguna información sobre los aniones contenidos en el RTIL, pudiendo quedar trazas de iones cloruro en el producto sintetizado.

### 3. Aplicaciones de los líquidos iónicos en análisis químico

Todas las propiedades características de los líquidos iónicos son de gran interés en análisis químico. Los RTILs asocian las interacciones iónicas con las hidrofóbicas. Los RTILs son capaces de solubilizar tanto compuestos orgánicos apolares como inorgánicos. Su estabilidad térmica y su volatilidad extremadamente baja son de gran utilidad en el análisis químico.

#### 3.1. Extracción líquido-líquido

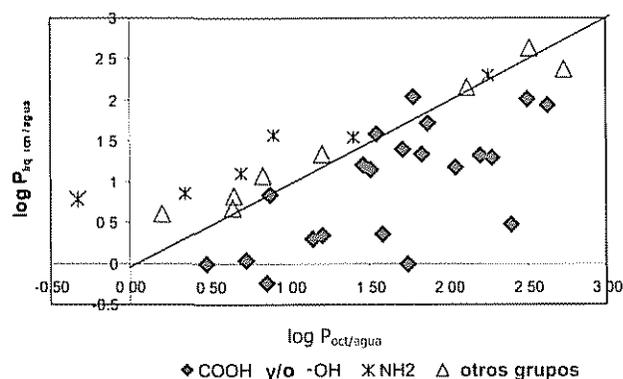
##### Distribución de solutos en un sistema líquido bifásico: coeficientes de reparto líquido iónico/agua

Los solutos se reparten (o distribuyen) entre dos fases líquidas saturadas mutuamente. La separación es posible ya que los solutos no se reparten todos de la misma forma entre la fase acuosa y la fase del líquido iónico. Se ha realizado un estudio del reparto de compuestos aromáticos en un sistema que contiene una fase de BMIM-PF<sub>6</sub> y una fase acuosa [22].

Los coeficientes de reparto líquido iónico/agua han sido medidos experimentalmente para 45 compuestos aromáticos con distintos grupos funcionales. Se ha utilizado la cromatografía líquida para determinar la cantidad de soluto que se encontraba en cada una de las fases. Al cabo de 20 minutos de fuerte agitación, se dejan reposar las dos fases líquidas y el soluto estudiado durante un periodo de 12 horas. La fase acuosa puede inyectarse directamente en el cromatógrafo, mientras que la fase de RTIL es demasiado viscosa y debe ser previamente diluida con 1 mL de metanol. Se inyectaron 20  $\mu\text{L}$  de disolución en un sistema cromatográfico constituido por una columna ODS de 15 cm de longitud (4.6 mm de diámetro interno). Se utilizó una fase móvil de metanol-agua 70-30% v/v a un flujo de 1 mL/min y detección UV a una longitud de onda de 254 nm. La cuantificación de la cantidad de soluto presente en cada fase se realizó midiendo las áreas de los picos obtenidos. La relación: (área del pico obtenido en la fase de RTIL  $\times$  3) dividido por (área del pico obtenido en la fase acuosa) corresponde al coeficiente de reparto del soluto entre ambas fases. Las medidas fueron muy reproducibles.

##### Comparación con los coeficientes de reparto octanol/agua

Los coeficientes de reparto octanol/agua se utilizan con frecuencia como escala de referencia para estimar la hidrofobicidad de las moléculas [13]. La Figura 3 muestra el gráfico obtenido al representar los coeficientes de reparto BMIM-PF<sub>6</sub>/agua frente a los coeficientes de reparto octanol/agua correspondientes (escala logarítmica). La línea diagonal corresponde a una pendiente de valor unidad. Esta línea indica una correspondencia perfecta entre ambos coeficientes de reparto. La Figura 3 muestra que los compuestos aromáticos básicos, del tipo derivados de anilina o amina, se sitúan por encima de la línea de pendiente 1, lo que significa que tienen más afinidad por la fase BMIM-PF<sub>6</sub> que por el octanol. Se observa lo contrario para los compuestos aromáticos ácidos (derivados de ácidos orgánicos y fenoles) que se sitúan en su mayor parte por debajo de la línea de pendiente unidad. Los compuestos restantes (neutros, o que poseen a la vez un grupo ácido y uno básico), se sitúan cerca de dicha línea.



**Figura 3.** Comparación de los coeficientes de reparto líquido iónico/agua con los correspondientes valores octanol/agua (escala logarítmica) para una serie de compuestos aromáticos. Cruces: compuestos aromáticos básicos; triángulos: compuestos neutros o compuestos que contienen simultáneamente en su estructura un grupo ácido y un grupo básico; rombos: compuestos ácidos o fenoles. Datos de la referencia: S. Carda-Broch, A. Berthod, D. W. Armstrong, *Anal. Bioanal. Chem.* 375 (2003) 191.

##### Una polaridad comparable con la del etanol sin ser soluble en agua

De este estudio se deduce que la polaridad del líquido iónico BMIM-PF<sub>6</sub> es comparable a la del etanol a pesar

de no ser soluble ni en agua ni en disolventes apolares. En el transcurso de las medidas, se ha observado que la viscosidad de BMIM-PF<sub>6</sub> saturado en agua era diez veces inferior (~30 cP) a la del producto anhidro (312 cP). Se puede generalizar el hecho de que las propiedades de los líquidos iónicos se hallan significativamente afectadas por la saturación que tiene lugar con el otro disolvente, lo cual ocurre siempre, inevitablemente, en los procesos de extracción líquido-líquido.

El heptano es un disolvente apolar que forma dos fases tanto con el agua como con el líquido iónico BMIM-PF<sub>6</sub>. Pueden formarse sistemas trifásicos asociando los tres disolventes [22]. La fase del líquido iónico es la más densa, mientras que la acuosa se localiza entre el heptano y el líquido iónico. Este sistema de fases líquidas se ha utilizado para llevar a cabo reacciones de Heck (acoplado alcanos con haluros aromáticos o anhídrido benzoico) [23,24].

### 3.2. Cromatografía de líquidos

Poole *et al* [19,25] han estudiado las propiedades de los nitratos y tiocianatos de diferentes sales de tetraalquilamonio utilizando la CL como técnica de análisis. Dichos autores han demostrado que estos líquidos iónicos pueden aceptar protones, mientras que tienen una pobre capacidad para cederlos. Los RTILs tienen una buena estabilidad térmica y una baja presión de vapor. Su viscosidad es demasiado elevada, por lo que es necesario, bien trabajar a una temperatura elevada, o bien adicionar un co-disolvente para reducirla a un nivel aceptable para poder trabajar en CL.

En CL, se ha observado una rápida degradación de las columnas tipo ODS debido a estas sales cuando se usan como modificadores en la fase móvil. Los cationes que contienen una sal de amonio cuaternaria son capaces de degradar los silanoles residuales de las fases estacionarias con base de sílica. Si se utilizan los RTILs en concentraciones pequeñas, se observa una mejora en la forma de los picos de los compuestos básicos, pero no hay una diferencia clara entre estos resultados y los obtenidos con aminas clásicas (trietilamina o ciclohexilamina) [25]. Así, no se ha encontrado ninguna ventaja al utilizar los RTILs como aditivos en la fase móvil con respecto a otros modificadores.

### 3.3. Cromatografía de gases

El carácter no volátil de los líquidos iónicos se puede utilizar para fabricar fases estacionarias en CG. Estas fases tienen propiedades originales: son capaces de sepa-

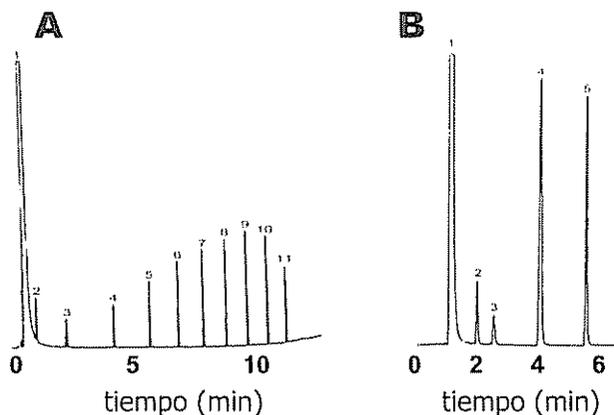
rar compuestos apolares, tales como los alcanos lineales (Figura 4A) de la misma manera que una fase estacionaria clásica apolar de CG (por ejemplo, polidimetilsiloxano OVI o OV101). De forma contraria, las moléculas polares se retienen mucho y se pueden diferenciar, tal y como se obtiene cuando se emplea una fase clásica polar (por ejemplo, carbowax). La Figura 4B muestra la separación de una serie de alcoholes de cadena corta [18].

La CG de fase inversa es un buen método para estudiar las propiedades de los líquidos iónicos: se preparan columnas capilares impregnadas de los diferentes líquidos iónicos que se quieren estudiar. Observando las variaciones de la retención de solutos de diversa polaridad en diferentes columnas y a varias temperaturas, se pueden deducir propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos. Los trabajos en desarrollo de nuestro grupo de investigación muestran que los RTILs que contienen aniones del tipo haluro interactúan fuertemente (tiempos de retención elevados) con los solutos que son capaces de dar o aceptar protones, mientras que los RTILs que contienen aniones perfluorados son menos polares e interactúan más fuertemente con los solutos apolares.

También se pueden utilizar los líquidos iónicos como disolventes para sintetizar fases estacionarias en CG. El BMIM-Cl es líquido a partir de 65°C, pero esta temperatura es suficientemente baja como para utilizarlo en CG. Este RTIL es capaz de disolver la ciclodextrina, un derivado del azúcar que posee propiedades de selector quiral. A 80°C, el BMIM-Cl puede disolver hasta un 25% en peso de ciclodextrina metilada. Esta disolución ha sido utilizada para preparar columnas capilares quirales en CG que son capaces de separar enantiómeros de diferentes solutos quirales con una muy buena cinética, obteniéndose picos muy estrechos (eficacia elevada) [20].

### 3.4. Electroforesis capilar

Se han utilizado sales de alquilamonio para modificar el flujo electroosmótico (FEO) en electroforesis capilar [26-28]. Yanes *et al* [29] desarrollaron un método en EC para separar polifenoles naturales procedentes de extractos de pepitas de uva, que es muy robusto y reproducible y que sólo utiliza el tetrafluoroborato de tetraalquilamonio como único electrolito. También demostraron que el catión tetraetilamonio no sólo es responsable de los cambios de FEO observados sino que también forma asociaciones con los polifenoles, facilitando así su separación. La excelente reproducibilidad se ha atribuido a un recubrimiento de la pared interna del capilar por una capa de cationes tetraalquilamonio cuya carga positiva es insensible al pH.



**Figura 4.** Cromatogramas de CG obtenidos en una columna capilar con una fase estacionaria de líquido iónico A- Alcanos lineales: 1- pico del disolvente, 2-pentano, 3-hexano, 4-heptano, 5-octano, 6-nonano, 7-decano, 8-undecano, 9-dodecano, 10-tridecano, 11-tetradecano. B- Alcoholes lineales: 1- pico del disolvente, 2-metanol, 3-etanol, 4-propanol, 5-pentanol. Columna de 15 m, 200  $\mu$ m de diámetro interno, líquido iónico: trifluorometil sulfonato-BMIM, espesor de la capa  $\sim$ 1  $\mu$ m, gas portador: helio, 100°C durante 4 min, y después gradiente de temperatura de 10°C/min. detector FID.

Stalcup *et al* [21] compararon el efecto de diferentes aniones asociados con el catión BMIM, ya que estos líquidos iónicos servían como electrolito soporte en EC. Observaron que en presencia de los líquidos iónicos, los polifenoles neutros se separaban y eluían después del marcador de FEO como si estuvieran cargados positivamente, confirmándose así la asociación cationes-polifenoles (detección anódica, voltaje 16 KV, longitud de onda de detección 240 nm). Los diferentes aniones producían prácticamente los mismos electroferogramas, mientras que el cambio del catión modificaba completamente la separación. Los polifenoles de mayor tamaño eran siempre los más retenidos.

### 3.5. Técnicas MALDI-TOF

En la técnica de espectrometría de masas conocida como MALDI (del inglés, *matrix-assisted laser desorption/ionization*)-TOF (del inglés, *time-of-flight*), el soluto a analizar se disuelve en una matriz que juega un doble papel: por una parte debe absorber fuertemente la luz emitida por un láser en el UV y convertirla en suficiente energía calorífica para vaporizar el soluto sin destruirlo; y por otro lado, debe ionizar al soluto de forma que pueda ser acelerado en el campo eléctrico del espectrómetro TOF. La técnica de MALDI comprende los fenómenos de desorción e ionización de solutos cuando se irradian con un haz luminoso intenso. Así, la matriz no

debe ser volátil para evitar que se evapore en la cámara de vacío del espectrómetro de masas, y debe ser capaz de disolver el soluto y protonarlo mediante la radiación del láser. La búsqueda de una buena matriz constituye un problema en la técnica de MALDI. Se pueden utilizar una gran variedad de compuestos orgánicos puros o bien una mezcla de ellos. Con mucha frecuencia estos compuestos son sólidos, dando lugar a disoluciones sólidas heterogéneas, lo que produce una gran variación en la señal.

Los líquidos iónicos poseen una nula volatilidad y un poder disolvente interesante dando lugar a disoluciones homogéneas, por lo que es lógico estudiarlos como posibles matrices en MALDI. Sin embargo, todos los líquidos iónicos corrientes han fracasado como matrices para MALDI: su carácter de base de Lewis (ceden protones de forma muy débil), los hace incapaces de protonar al soluto, una etapa indispensable para la técnica TOF. Un estudio específico ha demostrado que es posible sintetizar líquidos iónicos a medida, capaces de protonar a los solutos [30]. Partiendo de ácidos orgánicos, como el ácido sinapínico, ácido hidroxipicolínico, ácido 2,5-dihidroxibenzoico o el ácido  $\alpha$ -ciano-4-hidroxicinámico, que son buenas matrices en MALDI, ha sido posible sintetizar líquidos iónicos capaces de ceder protones que han producido buenas matrices MALDI líquidas, y por lo tanto homogéneas. Los polímeros y las proteínas han originado excelentes señales MALDI con estas matrices iónicas. Como las disoluciones son líquidas homogéneas se ha obtenido una gran reproducibilidad para cada disparo del láser.

Así, la búsqueda de un líquido iónico que sirva como matriz en la técnica de MALDI no es nada simple. Se ha demostrado que no es posible predecir ni que se vaya a obtener un líquido ni que la sal obtenida sea una matriz MALDI eficaz [31].

### 4. Conclusiones

En este trabajo se ha podido constatar que esta nueva clase de disolventes (RTILs) tienen propiedades que no poseen los disolventes clásicos. Su falta de volatilidad permite un reciclaje fácil ya que en la destilación de una mezcla son los únicos líquidos que no se evaporan, incluso en condiciones de presión reducida. Como disolventes, tienen ciertas propiedades que los acercan a los disolventes polares como el etanol y otras que corresponderían a un disolvente apolar, como la insolubilidad en agua. Se les ha etiquetado muy rápidamente como "disolventes verdes o ecológicos" ya que no pueden evaporarse y por lo tanto pasar a la atmósfera. Como químicos analíticos,

hemos de calmar este entusiasmo. Si el hecho de que un disolvente industrial no sea volátil es efectivamente excelente, no es suficiente. La búsqueda de disolventes no perjudiciales para el medio ambiente con el fin de reemplazar los clásicamente utilizados por la industria debe abarcarlo todo, desde la síntesis hasta la destrucción de los productos. Los haluros presentes en muchos líquidos iónicos hace que no sean tan "ecológicos" como se les atribuye.

#### Agradecimientos

SCB y AB agradecen a la Comunidad Europea la concesión de la Beca post-doctoral Marie-Curie HPMF-CT-2000-00440 que ha permitido la realización de este estudio.

#### Referencias

- (1) P. Wassercheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 3772.
- (2) D. Appleby, C.L. Hussey, K.R. Seddon, J.E. Turp, *Nature* 323 (1986) 614.
- (3) K.R. Seddon, *Kinet. Catal.* 37 (1996) 693.
- (4) N.J. Earle, K.R. Seddon, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1391.
- (5) T. Welton, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2071.
- (6) Y. Chauvin, H. Olivier-Bourbigou, *Chemtech* 25 (1995) 26.
- (7) H.L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A.B. McEwen, *Thermochim. Acta* 357 (2000) 97.
- (8) P. Bonhôte, A.P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1168.
- (9) R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.* 105 (2000) 221.
- (10) C.M. Gordon, J.D. Holbrey, A.R. Kennedy, K.R. Seddon, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2627.
- (11) M.J. Muldoon, C.M. Gordon, I.R. Dunkin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (2001) 433.
- (12) S. Park, R.J. Kazlauskas, *J. Org. Chem.* 66 (2001) 8395.
- (13) A. Berthod, "Centrifugal Partition Chromatography" (A.P. Foucault Ed.) M. Dekker NY *Chromatogr. Sci. Ser.* 68 (1995) 167-197.
- (14) W.T. Ford, R.J. Haurj, D.J. Hart, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 3976.
- (15) C.L. Hussey, *Adv. Molten Salt Chem.* 5 (1983) 185.
- (16) D. Appleby, C.L. Hussey, K.R. Seddon, J.E. Turp, *Nature* 323 (1986) 614.
- (17) C. Crabb, *C&En News* March 23 (2001) 33.
- (18) D.W. Armstrong, L. He, Y.S. Liu, *Anal. Chem.* 71 (1999) 3873.
- (19) C.F. Poole, B.R. Kersten, S.S.J. Ho, M.E. Coddens, K.J. Furton, *J. Chromatogr.* 352 (1986) 407.
- (20) A. Berthod, L. He, D.W. Armstrong, *Chromatographia* 53 (2001) 63.
- (21) E.G. Yanes, S.R. Gratz, M.J. Baldwin, S.E. Robinson, A.M. Stalcup, *Anal. Chem.* 73 (2001) 3838.
- (22) S. Carda-Broch, A. Berthod, D.W. Armstrong, *Anal. Bioanal. Chem.* 375 (2003) 191.
- (23) J.H. Holbrey, K.R. Seddon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1999) 2133.
- (24) A.J. Carmichael, M.J. Earle, J.D. Holbrey, P.B. McCormac, K.R. Seddon, *Org. Lett.* 1 (1999) 997.
- (25) S.K. Poole, P.H. Shetty, C.F. Poole, *Anal. Chim. Acta* 218 (1989) 241.
- (26) X. Huang, J.A. Luckey, M.J. Gordon, R.N. Zare, *Anal. Chem.* 61 (1989) 766.
- (27) M.P. Harrold, M.J. Wojtusik, J. Riviello, P. Henson, *J. Chromatogr.* 640 (1993) 463.
- (28) C. Quang, M.G. Khaledi, *Anal. Chem.* 65 (1993) 3354.
- (29) E.G. Yanes, S.R. Gratz, A.M. Stalcup, *Analyst* 125 (2000) 1919.
- (30) D.W. Armstrong, L. Zhang, L. He, M.L. Gross, *Anal. Chem.* 73 (2001) 3679.
- (31) S. Carda-Broch, A. Berthod, D.W. Armstrong, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 17 (2003) 553.

\* \* \*

## ARTICULOS

## Principios de Electroforesis Capilar-Espectrometría de Masas: Aplicación al Análisis de Pesticidas

Javier Hernández Borges, Carolina Simó, Alejandro Cifuentes  
 Instituto de Fermentaciones Industriales (CSIC)  
 Juan de la Cierva 3, 28006, Madrid

## 1. INTRODUCCIÓN

La electroforesis capilar (CE) es una técnica analítica que utiliza capilares de sílice fundida (de entre 25-100  $\mu\text{m}$  de diámetro interno y 20-80 cm de longitud) junto con altos campos eléctricos (normalmente hasta 1000 V/cm), proporcionando separaciones rápidas y con eficacias elevadas. La detección en CE se lleva a cabo, en la mayoría de los instrumentos comerciales, mediante absorción de luz ultravioleta-visible (UV-Vis) en el modo *on-column*, es decir, el propio capilar de separación actúa como célula de detección. Aunque los detectores UV-Vis son baratos, fiables y su manejo y mantenimiento es sencillo, poseen una sensibilidad relativamente baja asociada al pequeño paso óptico (el propio diámetro interno del capilar, entre 25 y 100  $\mu\text{m}$ ). Otros sistemas de detección utilizados son los basados en la fluorescencia inducida por láser (LIF), espectrometría de masas (MS), y en menor medida, los detectores amperométricos, conductimétricos, radiométricos, de índice de refracción, basados en la espectrometría Raman y en la quimioluminiscencia.

La fluorescencia inducida por láser es el tipo de detección más empleado después de la detección por absorción UV-Vis y además, la que mayor sensibilidad proporciona. Sin embargo, su empleo está limitado a aquellos compuestos que contengan grupos fluoróforos o que posean grupos susceptibles de derivatización, si bien es posible su uso también en modo indirecto.

En los últimos años, la espectrometría de masas está cobrando una importancia cada vez mayor como método de detección en CE (1-5). En general, la espectrometría de masas aporta una adecuada sensibilidad, así como información estructural de las sustancias analizadas a partir de su masa molecular y/o patrones de fragmentación obtenidos.

En el presente trabajo se presenta una revisión del acoplamiento entre CE y MS, estudiando los modos en que la electroforesis capilar puede utilizarse, los tipos de interfases y los analizadores en MS. Por último se detallan algunas de las principales aplicaciones de CE-MS en el campo de los pesticidas.

## 2. ACOPLAMIENTO CE-MS

El acoplamiento de un detector tan selectivo como MS a una técnica analítica tan versátil y que proporciona eficacias tan elevadas como CE da como resultado una potente herramienta de análisis. La finalidad del acoplamiento entre CE como técnica analítica de separación y MS como sistema de detección, es aprovechar las ventajas de una y otra técnica. Como es bien sabido, la CE proporciona una elevada rapidez de análisis, altas eficacias, facilidad de automatización, es aplicable a un amplio intervalo de compuestos, requiere volúmenes de muestra pequeños y un mínimo consumo de reactivos lo que hace que cada análisis tenga un bajo coste. Por otro lado, MS es una técnica altamente selectiva, con una adecuada sensibilidad y permite incluso la determinación estructural de los compuestos en estudio. Una de las ventajas del acoplamiento de la espectrometría de masas a cualquier técnica de separación es que proporciona una segunda dimensión de separación, en concreto, acoplada a la electroforesis capilar, además de la separación de los analitos según su relación carga/tamaño (en el modo de electroforesis capilar en zona libre) se añade la separación en función de su relación masa/carga.

En la Figura 1 se muestra una visión global del acoplamiento CE-MS.

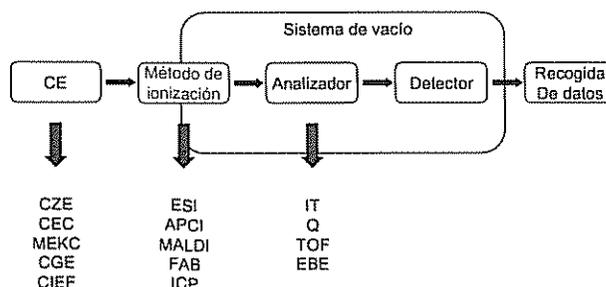


Figura 1. Esquema global del acoplamiento electroforesis capilar-espectrometría de masas

## 2.1. Electroforesis capilar. Modos.

Existen diversos modos de separación en CE entre los que se encuentran la electroforesis capilar de zona libre (CZE), la electrocromatografía (CEC), la cromatografía electrocinética micelar (MEKC), la electroforesis capilar en geles o redes poliméricas (CGE), el isoelectroenfoco (CIEF) y la isotacoforesis (CITP). Estas distintas modalidades se diferencian principalmente en la naturaleza del medio de separación que se encuentra dentro del capilar y en las características de los analitos que quieren ser separados. Los modos de CE más adecuados para su acoplamiento con MS son los de zona libre y electrocromatografía ya que son los que pueden utilizar un tampón de separación más compatible con la posterior detección por espectrometría de masas (6).

### Electroforesis capilar en zona libre (CZE o FSCE).

Además de ser la primera modalidad de electroforesis desarrollada, es hoy en día la más utilizada (7-9). En el interior del capilar se encuentra únicamente el tampón de separación. De este modo, al aplicar voltaje, las sustancias con carga, se moverán en el interior del capilar en función de su movilidad, directamente relacionada con su relación carga/masa. Existe un valor óptimo de campo eléctrico a partir del cual se obtendrán los tiempos de análisis más cortos con una eficacia adecuada. A partir de este valor comienzan a aparecer fenómenos relacionados con la generación de calor por efecto Joule disminuyendo la eficacia de la separación. La CZE posee una serie de limitaciones, que en algunos casos se consiguen superar con el empleo de otras modalidades de CE. Entre estas limitaciones hay que destacar que no se van a poder separar compuestos que no presenten carga al pH del tampón de separación. Por otro lado, se pueden producir adsorciones sobre la superficie del capilar de algunas especies generalmente con una densidad de carga positiva elevada (dichas adsorciones van a influir negativamente en el proceso de separación).

Como ya se ha indicado, este modo de electroforesis capilar ha sido el más utilizado en los acoplamientos *on-line* a un espectrómetro de masas. Otros modos de separación por electroforesis capilar tienen sus ventajas específicas en la separación de determinados compuestos como se verá abajo, sin embargo su acoplamiento con un espectrómetro de masas presenta algunas dificultades y limitaciones.

**Isotacoforesis (CITP).** En este caso, la muestra se inyecta entre un tampón que se denomina frontal con una movilidad superior a la del componente de la muestra más rápido, y un tampón terminal cuya movilidad es inferior a la del compuesto más lento de esta muestra. Con la

aplicación de una diferencia de potencial, los analitos se distribuyen en bandas que migran entre el tampón frontal y el terminal dentro del capilar (10), todos ellos con una misma velocidad. La movilidad efectiva de cada sustancia es el parámetro que va a determinar el comportamiento de las sustancias en el interior del capilar y de las propiedades de las bandas electroforéticas dentro de éste. Este modo de electroforesis es el menos utilizado y tiene su principal campo de aplicación en la preconcentración de muestras dentro del capilar, tanto en las separaciones por CE como por CE-MS.

**Isoelectroenfoco (CIEF).** Se trata de una herramienta de gran utilidad en el área de la bioquímica analítica, al ser su principal aplicación la separación de péptidos y proteínas (11). Los capilares empleados en esta modalidad tienen un recubrimiento interno que disminuye o, en el mejor de los casos, elimina el flujo electroosmótico. En el capilar se introduce una mezcla de anfólitos de diferentes valores de pH. A este tampón se le añade la muestra. Al aplicar un campo eléctrico se establece un gradiente de pH por parte de los anfólitos dentro del capilar, que se distribuye desde el ánodo con un pH bajo hasta el cátodo, con alto pH (12-14). Los péptidos y proteínas con carga positiva o negativa se desplazan bajo la influencia del campo hacia el cátodo o ánodo, respectivamente, hasta llegar a aquella zona del capilar en la cual el pH del tampón es igual al punto isoelectroforético del analito (el número de cargas positivas se iguala al de negativas). Es en este punto del capilar en el cual el analito, al no tener carga, deja de migrar. Cuando todos los componentes han alcanzado su punto isoelectroforético, se aplica presión sobre el capilar para proceder a su detección.

### Cromatografía electrocinética micelar (MEKC).

Esta modalidad de CE surge como solución a la separación de compuestos sin cargas, aunque se emplea también en determinadas separaciones de sustancias cargadas. Se emplean disoluciones tamponadoras con un detergente a una concentración superior a la *micelar crítica*, de modo que el tensioactivo está formando micelas. Aunque la naturaleza del tensioactivo empleado en MEKC puede ser muy variada (aniónica, neutra, catiónica o zwitteriónica, en función de la cual las micelas migrarán hacia el cátodo o el ánodo), el más utilizado es en la actualidad el dodecil sulfato sódico (SDS). Las micelas se comportan, en términos cromatográficos, como fases pseudoestacionarias que se desplazan a lo largo de la columna (15, 16). Los analitos sin carga eléctrica van a interactuar hidrofólicamente con las micelas en función de su coeficiente de partición específico, que dependerá de sus características químicas. En el caso de sustancias cargadas, las interacciones serán tanto de tipo hidrófobo como iónicas entre analito y micelas.

**Electrocromatografía (CEC).** Este tipo de CE recibe este nombre debido a su similitud con la cromatografía de líquidos. Al igual que ocurre en MEKC, su desarrollo se debe fundamentalmente a la necesidad de separar por CE compuestos sin carga eléctrica (17). El capilar se rellena de partículas de sílice que pueden estar recubiertas o no de una fase estacionaria. El tampón que actúa de fase móvil, se mueve al aplicar un campo eléctrico, siendo su velocidad proporcional al flujo electroosmótico. Las sustancias neutras se separan (como en HPLC) por su distinta interacción con la fase estacionaria.

**Electroforesis capilar en gel (CGE).** En este tipo de CE, el relleno del capilar consiste en un polímero disuelto en el tampón de separación que actúa como tamiz molecular. La aplicación fundamental de esta técnica es la separación de compuestos que posean una relación carga/masa igual, pero con masas moleculares diferentes (18,19) como pueden ser fragmentos de DNA, polisacáridos, o complejos SDS-proteína. De este modo, las moléculas con menor tamaño atraviesan con mayor facilidad los poros formados por el polímero en disolución y, por lo tanto, migran con menor tiempo de migración que las de mayor tamaño. Los polímeros más empleados para este fin son principalmente poliácilamida lineal, polietilenglicol, alcohol polivinílico y derivados de celulosa.

## 2.2. Interfases CE-MS.

El acoplamiento entre CE y MS tiene que solucionar una primera dificultad asociada con la compatibilidad entre una técnica que trabaja con muestras en fase líquida como la electroforesis capilar, con otra técnica que trabaja con muestras en estado gaseoso como la espectrometría de masas. Además dicho acoplamiento debe solucionar una segunda dificultad como es el cierre del circuito eléctrico en el que trabaja todo equipo de electroforesis capilar.

Se han utilizado de forma satisfactoria diversas interfases para el acoplamiento CE-MS: plasma de acoplamiento inductivo (ICP, fundamentalmente utilizado para átomos metálicos y algunos no metálicos), bombardeo de átomos rápidos de flujo continuo (CF-FAB), ionización por electrospray o electronebulización (ESI), ionización química a presión atmosférica (APCI), electrospray asistido neumáticamente o ISP (ion spray). Otros sistemas de ionización como la desorción-ionización por láser asistida por matriz (MALDI) son utilizados fundamentalmente en los acoplamientos CE-MS off-line recogiendo las fracciones procedentes de la columna capilar, aunque en los últimos años, se han desarrollado diversos mecanismos para llevar a cabo el acoplamiento CE-MALDI-MS

on-line. En la Figura 2 se muestra de forma gráfica una comparativa entre los sistemas de ionización que han sido más utilizados en el acoplamiento CE-MS, en términos de polaridad y peso molecular de los analitos en estudio

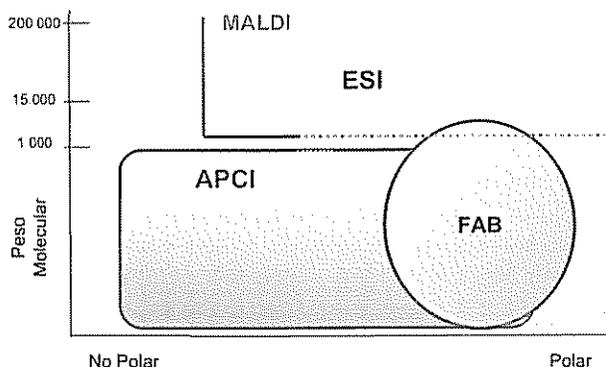


Figura 2. Gráfico comparativo de los sistemas de ionización más utilizados en el acoplamiento CE-MS

MALDI, permite trabajar con compuestos de gran tamaño, al igual que la interfase ESI, aunque MALDI presenta dificultades para la ionización de moléculas pequeñas a diferencia de ESI. Por otro lado la polaridad de los analitos debe ser superior cuando se trabaja con las interfases ESI y FAB. Tanto MALDI como APCI permiten la ionización de compuestos más apolares que FAB y ESI. La interfase ESI abarca una de las zonas más amplias en términos de pesos moleculares y polaridades, además de poder trabajar con sustancias termolábiles al ser una técnica de ionización de las denominadas blandas.

La interfase ESI, en sus distintas modalidades, es la más utilizada en la actualidad en el acoplamiento CE-MS, demostrando ser suficientemente sensible, versátil y de fácil manejo. Por este motivo a continuación se realiza una descripción más detallada de este tipo de ionización

### 2.2.1. Ionización por electrospray (ESI).

El electrospray es una técnica de ionización suave en la cual los iones de la muestra procedentes de la disolución a la salida del capilar de separación son transferidos desde una fase condensada a fase gas (20-23). El uso del electrospray en MS fue principalmente desarrollado por Yamashira y Fenn en 1984 (24) lo que les supuso la obtención del Premio Nobel de Química en el año 2002. En ocasiones, no se considera una técnica de ionización en sí, ya que no produce iones, sino la transferencia de éstos desde una fase líquida a una fase gaseosa, sin embargo el electrospray tiene el potencial suficiente,

principalmente a través de colisiones ion-molécula, para producir cambios en la naturaleza y cargas de los iones en fase gas.

La generación del electrospray puede describirse de forma simple. Se establece inicialmente una diferencia de potencial entre el final del capilar de separación y la entrada al espectrómetro de masas. El valor de este potencial varía entre 3 y 6 kV. Si este potencial es positivo, entrarán al equipo MS los iones negativos presentes en la disolución que sale del capilar de separación. Del mismo modo, si se aplica un potencial negativo, entrarán al sistema de masas los iones positivos. A medida que la disolución sale del capilar se genera una nube de gotas altamente cargadas que son sometidas a un gradiente de potencial antes de llegar al espectrómetro de masas. Durante su recorrido hasta el orificio de entrada al espectrómetro de masas, las gotas reducen su tamaño, por un lado, debido a la evaporación del disolvente, que se favorece mediante un flujo de gas "de secado" en la cámara de ionización, y por otro lado, por una subdivisión (lo que se denomina explosiones de Coulomb) debido a la alta densidad de carga existente en la superficie de las gotas provocada por el potencial aplicado y el tamaño cada vez menor de las gotas debido a la evaporación del disolvente. Al final del proceso se obtienen iones (monocargados o multicargados) que son transferidos al "sistema óptico" del espectrómetro de masas, zona en la que los iones son transportados y dirigidos hacia el analizador de masas y posteriormente al detector.

Como ya se ha comentado al comienzo de la sección 2.2, un aspecto muy importante a tener en cuenta en cualquier acoplamiento CE-MS es el método utilizado para establecer el cierre del circuito eléctrico a la salida del capilar. Para ello es necesario modificar el modelo convencional de CE en el cual los extremos del capilar y los electrodos se encuentran sumergidos en una disolución conductora, normalmente la misma que se encuentra en el interior del capilar.

El primer acoplamiento CE-MS a través de una interfase ESI fue llevado a cabo por Olivares y col. en 1987 (25). En este acoplamiento, la conexión eléctrica se realizó mediante un recubrimiento de la punta del capilar con un metal conductor, siendo necesaria la presencia de flujo electroosmótico para completar el circuito eléctrico. Era necesario por un lado, un alto porcentaje de medio acuoso, y por otro, una fuerza iónica adecuada en el tampón de separación. Aunque esta interfase es compatible con el pequeño volumen de líquido que fluye del capilar (0.1-1  $\mu\text{L}/\text{min}$ ), el mantenimiento de un electrospray estable con un flujo infe-

rior a 0.5  $\mu\text{L}/\text{min}$  es muy difícil. Por otro lado el electrospray generado es muy sensible a pequeñas diferencias del campo eléctrico, vibraciones, variaciones en el flujo, y otras perturbaciones. El final del capilar metalizado se empleó además para generar la diferencia de voltaje que requiere el electrospray, generándose una diferencia de potencial de 3-6 kV entre el final del capilar y la entrada al espectrómetro de masas. La vida media de este capilar metalizado era limitada (pocas decenas de inyecciones), siendo además muy laborioso el proceso de fabricación de estos capilares con el metal depositado.

En los años sucesivos al desarrollo de esta primera interfase CE-ESI-MS (25), se fue mejorando el sistema introduciendo diversas variaciones que han dado lugar en la actualidad a tres modelos de interfase ESI para CE-MS: la denominada coaxial con flujo adicional (*coaxial liquid sheath-flow interface*), la que no emplea flujo adicional (*sheathless interface*) y la de unión líquida (*liquid-junction interface*).

#### 2.2.1.1. Interfase coaxial con flujo adicional ("coaxial liquid sheath-flow").

El diseño de esta interfase fue desarrollado inicialmente por Smith y col. (26,27) como mejora al primer diseño CE-ESI-MS ya descrito arriba (25). En este nuevo diseño, el contacto que permite cerrar el circuito eléctrico se lleva a cabo a través de una disolución conductora (líquido adicional o "*sheath liquid*"). Esta interfase permite una mejor adaptación de la interfase para CE-MS a un mayor número de modos de electroforesis capilar, ya que el contacto eléctrico es independiente del flujo procedente del capilar, por lo que se van a poder emplear tampones de separación de naturaleza orgánica o acuosa y fuerzas iónicas altas, que no eran compatibles con la primera interfase ESI.

Esta interfase está formada por tres tubos concéntricos (ver Figura 3); el primero de ellos, situado en el interior, es el propio capilar de separación que se encuentra rodeado de un tubo de acero inoxidable por el que fluye el flujo adicional. Por el tercer tubo fluye un gas, normalmente nitrógeno, que favorece la nebulización de la muestra. Estos tres tubos concéntricos están situados en la cámara de nebulización, la cual se encuentra a una temperatura generalmente comprendida entre 100 y 350°C. La situación del capilar de separación en el interior de estos tubos es también importante. No debe sobresalir más de 0.1-0.2 mm con respecto a los tubos de flujo adicional y gas de nebulización para que de esta manera se produzca el spray de forma adecuada.

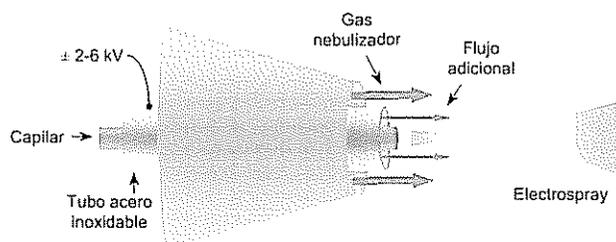


Figura 3. Diseño de la interfase coaxial con flujo adicional ("Coaxial liquid sheath-flow").

El flujo adicional que se hace pasar por el tubo metálico que rodea el capilar cierra el circuito eléctrico necesario durante la separación por CE, al establecer el contacto eléctrico entre el electrodo situado en el vial de entrada, el capilar y el tubo de acero inoxidable que hace de electrodo de salida (ver Figura 3). Este tubo metálico sirve también para definir la diferencia de potencial entre la salida del capilar y el electrodo que se encuentra a la entrada del espectrómetro de masas.

El flujo adicional debe tener una conductividad eléctrica suficiente como para completar el circuito eléctrico, si bien, se puede trabajar con una disolución de conductividad baja siempre y cuando esté compensada por la conductividad del tampón de separación. Si se trabaja con fuerzas iónicas muy altas en el flujo adicional o tampón de separación, se pueden producir descargas eléctricas en la interfase. Además, concentraciones relativamente altas de tampón o flujo adicional, pueden arruinar la detección por MS ya que se produciría fundamentalmente la ionización en fase gaseosa de estas especies, desplazando a los analitos en estudio, aumentando el ruido o incluso originando la obstrucción de la interfase o del tubo de entrada al espectrómetro de masas.

La naturaleza del flujo adicional y del tampón de separación va a afectar a la transferencia de los analitos desde la fase líquida a la gaseosa. Normalmente el flujo adicional suele estar compuesto de un porcentaje mayor o igual a un 50% de disolvente orgánico, con la adición de algún ácido o base en función de la naturaleza de los analitos y el modo (positivo o negativo) en que se quieran ionizar. La optimización de este flujo adicional supone la elección de la cantidad y tipo de disolvente orgánico, pH y contenido salino y también la velocidad de salida del flujo, y afectará a la relación señal/ruido de la detección por MS.

La mayor parte de las interfases CE-MS que se comercializan en la actualidad son de este tipo y se caracterizan por ser equipos con una robustez adecuada, si bien

el flujo adicional origina la dilución de los compuestos a analizar, y por tanto la sensibilidad que se obtiene es inferior a la que proporciona la interfase sin flujo adicional que se describe a continuación.

### 2.2.1.2. Interfase sin flujo adicional ("sheathless").

La mayoría de los dispositivos de este tipo se basan en la primera interfase descrita por Olivares y col en 1987 (25), empleando para el cierre del circuito eléctrico un recubrimiento con un metal conductor del extremo del capilar próximo al equipo MS (28-30), siendo el oro y la plata los metales más utilizados (Figura 4). El diámetro del extremo final del capilar se suele reducir (usando p.ej. ácido fluorhídrico) para aumentar el rendimiento y estabilidad del electro spray. Los avances en las técnicas de recubrimiento han mejorado la estabilidad de dicho spray, al ser ésta la mayor limitación en los inicios del acoplamiento CE-ESI-MS. Otros dispositivos permiten el cierre del circuito eléctrico introduciendo un electrodo a la salida del capilar (31,32). En otros acoplamientos sin flujo adicional la fuente de alto voltaje proporciona el campo eléctrico tanto para la separación en CE como para el electro spray, de modo que la posición del extremo final del capilar se ajusta cerca del electrodo de entrada al espectrómetro de masas (~1 mm) y el contacto eléctrico entre ambos se establece a través del aire (33).

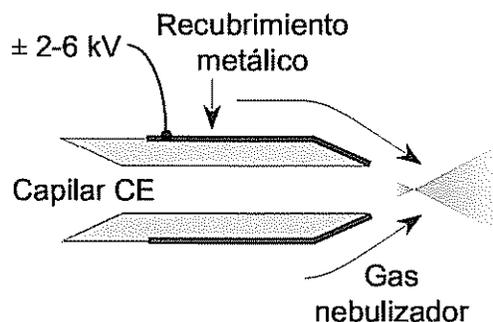


Figura 4. Representación esquemática de la conexión eléctrica mediante la interfase sin flujo adicional ("sheathless") utilizando un capilar recubierto con un metal conductor.

En principio, esta modalidad de interfase sin flujo adicional parece ser la más adecuada para el acoplamiento CE-MS debido a la compatibilidad entre el flujo de muestra procedente de la columna capilar y la cantidad necesaria para llevar a cabo la detección por espectrometría de masas. A diferencia de la interfase descrita en 2.2.1.2 que emplea flujo adicional, en ésta no hay dilución de los analitos, ni hay durante la nebulización sustancias distintas al flujo procedente del capilar de separación, lo cual supone

mayores eficacias en los procesos de ionización y desorción en el electrospray, que se traduce en una mejora considerable de la sensibilidad.

El mayor problema de este tipo de diseños sin flujo adicional es su dependencia del flujo electroosmótico que se genera dentro del capilar y la menor estabilidad y por tanto robustez con respecto a las interfaces comerciales (del tipo "coaxial liquid sheath-flow"), que son hasta la fecha las más empleadas en los laboratorios.

### 2.2.1.3. Interfase de unión líquida ("liquid-junction").

Esta interfase fue diseñada por Lee y col. (34,35). El contacto eléctrico se lleva a cabo a través de una unión líquida (Figura 5) que se establece en una abertura situada en la parte final del capilar y anterior al electrospray. Esta cavidad está conectada a un vial con tampón de separación, que a su vez está en contacto con el electrodo que cierra el circuito eléctrico.

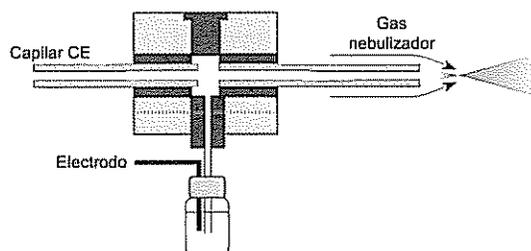


Figura 5. Representación esquemática de la conexión eléctrica mediante la interfase de unión líquida ("Liquid junction")

El los últimos años el desarrollo de este tipo de dispositivos ha sido menor. En los experimentos llevados a cabo por Pleasance y col (36) se demostró la menor eficacia de estos dispositivos, aunque en la actualidad siguen siendo otra alternativa para el acoplamiento CE-MS.

## 3. DESARROLLO DE MÉTODOS EN CE-ESI-MS

### 3.1 Disolventes y tampones compatibles.

Como ya se ha mencionado anteriormente, las disoluciones empleadas tanto en el tampón de separación como en el líquido adicional van a afectar de manera significativa a la señal obtenida en CE-ESI-MS (2,37-39). Generalmente las mejores señales se obtienen con tampones volátiles con la mínima concentración y fuerza iónica posible. Una alta cantidad de sales afectará negativamente en la formación del electrospray y reducirá el rendimiento de ionización-desorción de las moléculas de inte-

rés. Por otro lado la adición de aditivos al tampón de separación (tensoactivos, selectores quirales, etc) va a afectar también de manera negativa a la formación del spray y por lo tanto, a la eficacia de ionización de los analitos para su posterior detección por espectrometría de masas. Asimismo, un empleo continuado de estas sustancias poco volátiles puede llegar a originar la obstrucción de la interfase y/o del tubo de entrada al espectrómetro.

De este modo, en lo que se refiere al tampón de separación es necesario llegar a una situación de compromiso entre una alta concentración de tampón que degradará la señal obtenida por MS, y una baja concentración que producirá ensanchamientos de las bandas electroforéticas debido a diferencias en la conductividad entre la muestra y el electrolito de separación. Son compatibles todas aquellas especies volátiles como el ácido acético ( $pK_a=4.76$ ), ácido fórmico ( $pK_a=3.75$ ), hidróxido amónico ( $pK_a=9.30$ ), etc, en disolución acuosa o mezclas hidro-orgánicas de estos tampones acuosos principalmente con acetonitrilo, etanol, propanol y/o metanol.

Como líquido adicional se suelen utilizar mezclas hidro-orgánicas (en general 1:1) con acetonitrilo, etanol, propanol, metanol y una pequeña cantidad de ácido o base (normalmente en porcentajes inferiores al 1%) en función del analito y de si la ionización se realiza en el modo positivo o negativo

Todas ellas constituyen las sustancias más comúnmente utilizadas en CE-MS ya que proporcionan adecuadas separaciones en CE junto con una buena señal en MS. En ocasiones se emplean sustancias no volátiles que aunque interfieran en la nebulización son necesarias para llevar a cabo una correcta separación electroforética. Los tampones más tradicionales en CE (TRIS, fosfato y borato) pueden ser utilizados en concentraciones más bajas que las utilizadas tradicionalmente en CE, normalmente inferiores a 20 mM para TRIS y fosfato y menores a 10 mM para borato.

### 3.2. Partial-filling technique.

Las separaciones quirales de compuestos así como las separaciones por MEKC de sustancias neutras, requieren el empleo de selectores quirales (normalmente derivados de las ciclodextrinas) y detergentes en el medio de separación, respectivamente. Sin embargo, la presencia de estas sustancias en el tampón de separación, puede provocar procesos de competencia con los analitos de interés durante la ionización de la muestra, inestabilidad del electrospray y/o la contaminación de la fuente de iones, reduciendo en gran medida la sensibilidad de la técnica (40,41).

## EL COMPROMISO CON LA CALIDAD

AIR LIQUIDE dispone de una línea de productos específicamente concebida para las necesidades en Instrumentación Analítica e Investigación.

### GASES PUROS

- ▶ Pureza hasta N70 (99,99999%); con menos de 100 ppb de impurezas.
- ▶ Nuevas gamas para aplicaciones específicas:
  - ALPHAGAZ 1 y 2
  - Cromatografía gases / líquidos / MS / Supercrítica
  - Absorción atómica
  - Emisión
- ▶ Nuevas gamas ALPHAGAZ 1.000 (N<sub>2</sub>, Ar y He líquidos) en investigación y Control Analítico.
- ▶ Generadores de gases de alta pureza para N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y aire.
- ▶ Otros productos con amplia gama de purezas.

### MEZCLAS

- ▶ Multicomponentes / niveles de concentración hasta ppb.
- ▶ Catalogadas por aplicaciones específicas: POL, OTO, etc.
- ▶ Bajo pedido: incluidos gases licuados, reactivos, pares combustible comburante, etc.
- ▶ Preparación: Sistemas gravimétrico, volumétrico y mixto.
- ▶ Certificaciones: ISO 9002, ISO 6141, ISO 6142, ISO 6143.



### EQUIPOS PARA GASES

- ▶ Manorreductores (doble / simple expansión, latón, inox., etc.)
- ▶ Reguladores de caudal: volumétricos, máscos.
- ▶ Válvulas de cierre, de regulación, etc. (inox. / latón).
- ▶ Instrumentación: mezcladores dinámicos.

### MATERIALES PARA GASES LICUADOS

- ▶ Recipientes de N<sub>2</sub>, Ar y He líquidos.
- ▶ Canalizaciones bajo vacío.
- ▶ Instalaciones automáticas de llenado.



### INSTALACIONES "LLAVE EN MANO"

- ▶ Proyectos a medida.
- ▶ Sistemas manuales y automáticos.
- ▶ Canalizaciones en acero inoxidable.
- ▶ Regulación de presión / caudal en el punto de utilización.
- ▶ Sistemas de señalización de alarmas.
- ▶ Detección de gases.
- ▶ Casetas de almacenamiento.

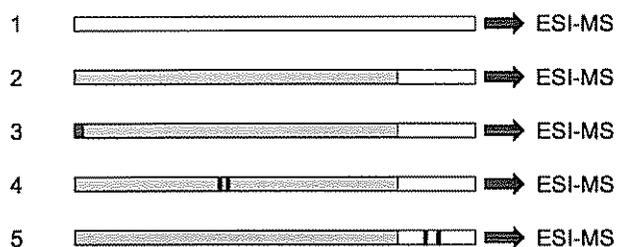


### SERVICIOS

- ▶ Generación "in situ" de N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y Aire.
- ▶ Mantenimiento preventivo y correctivo de instalaciones.
- ▶ Televigilancia de stock y parámetros de utilización.
- ▶ Gestión optimizada de gases.
- ▶ Formación específica usuarios de gases.

Dado el gran interés existente en el análisis de sustancias neutras y/o quirales por CE-MS, Valtcheva y col. (42) desarrollaron la técnica de llenado parcial del capilar o "partial-filling" para la separación enantiomérica de propanol utilizando una proteína como selector quiral. Terabe y col. (43) modificaron esta técnica y describieron la técnica de llenado parcial en el modo MEKC para su acoplamiento con MS.

El procedimiento consiste en llenar en primer lugar el capilar con tampón de separación. A continuación, aplicando la presión adecuada durante el tiempo necesario, se rellena un determinado porcentaje de capilar con tampón con el aditivo añadido (ciclodextrina y/o detergente). Seguidamente se inyecta la muestra y se procede a la separación electroforética. Para evitar que el aditivo se desplace hacia la zona del electrospray, su movilidad en el interior del capilar deberá ser negativa (hacia el extremo de inyección) o deberá tender a cero. En este sentido habrá que considerar también el efecto del flujo electroosmótico dentro del capilar o eliminar el mismo empleando capilares recubiertos. Es necesario tener en cuenta el efecto de succión que se produce en el acoplamiento CE-ESI-MS por efecto del gas de nebulización, el cual puede aumentar el flujo del tampón hacia la interfase y por lo tanto de los aditivos, interfiriendo de esta forma con la señal MS. En la Figura 6 se representa de forma esquemática la separación de una sustancia quiral empleando este método.



**Figura 6.** Esquema general de separación quiral por CE-ESI-MS empleando la técnica de llenado parcial del capilar (1) Llenado del capilar con el tampón de separación. (2) Llenado parcial del capilar con tampón + selector quiral. (3) Inyección de la muestra. (4) Separación de los enantiómeros en la zona rellena con selector quiral y (5) Migración de los enantiómeros ya separados en la zona rellena sin selector quiral hacia el electrospray.

Nelson y Lee (44) y Michalke y col. (45) demostraron que las eficacias en MEKC con llenado parcial del capilar son menores que en MEKC convencional. La diferente naturaleza de las dos zonas en las que se produce la separación (tampón de separación y tampón micelar) hace que

tenga lugar un ensanchamiento de los picos. Las mayores eficacias se obtuvieron, sin embargo, cuando las concentraciones se ajustan de tal forma que la velocidad del flujo electroosmótico es igual en ambas zonas.

#### 4. ANALIZADORES

Existe una variada gama de equipos de MS que pueden ser utilizados en los acoplamientos CE-MS: los cuadrupolos (Q), las trampas de iones (IT), los sectores magnéticos (EBE), los analizadores de tiempo de vuelo (TOF), así como sistemas más complejos formados por combinación de los anteriores (p.ej. Q-TOF). En el acoplamiento CE-MS se han utilizado fundamentalmente los analizadores de trampa de iones, cuadrupolos y de tiempo de vuelo. En la Tabla 1 se presenta de forma resumida algunas ventajas e inconvenientes de estos analizadores.

**Tabla 1.** Clasificación de los analizadores en función de las cualidades que se indican.

	Resolución	Sensibilidad	Rango de Masas	Velocidad de Barrido	MS/MS
MEJOR	EBE	TOF	TOF	TOF	
↑	TOF	EBE	EBE	II	II
	II	II	Q	Q	
	PEOR	Q	Q	II	

Los analizadores cuadrupolares (Q) están formados por cuatro o seis barras de sección hiperbólica o cilíndrica que se encuentran situados a una distancia equidistante de un eje central. Entre cada pareja de barras opuestas se establecen voltajes variables de corriente continua (DC) y de radiofrecuencia (RF) superpuestos. Dependiendo del valor de estos voltajes los iones con una determinada relación masa/carga alcanzarán el detector mientras que el resto describirán trayectorias inestables desviándose fuera del conjunto de las barras. El espectro de masas se obtendrá variando de forma adecuada estos voltajes DC y RF, enfocando de forma sucesiva los iones con las distintas relaciones m/z que lleguen al analizador.

El analizador de tiempo de vuelo (TOF) separa los distintos iones basándose en la distinta velocidad que adquieren en el interior del analizador. En primer lugar,

los iones son extraídos de la cámara de ionización y acelerados hacia el tubo de vuelo mediante un campo electrostático que les aporta una elevada energía cinética. Los iones de mayor  $m/z$  "volarán" a menor velocidad que los de mayor  $m/z$ . La resolución entre los iones de diferente  $m/z$  será mejor cuanto mayor sea longitud del tubo (habrá una mayor separación de los iones en el tiempo) y cuanto menor sea la dispersión en energías de los iones formados en la fuente.

En los analizadores magnéticos (B) los iones son acelerados y dirigidos desde la fuente de ionización hacia el analizador aplicando un voltaje de aceleración. Un sistema de lentes electromagnéticas desvían los iones de su trayectoria en función de su masa y de su velocidad. El barrido de los iones con diferentes relaciones  $m/z$  se lleva a cabo variando el valor del campo magnético en función del tiempo. Los analizadores magnéticos de doble enfoque mejoran la resolución colocando antes o después del campo magnético un segundo analizador electrostático (EBE). Su acoplamiento con CE ha sido muy reducido como resultado de su elevado coste y baja velocidad de barrido.

Aunque la sensibilidad y la resolución no es la mejor, el coste y sobre todo la velocidad de barrido y la posibilidad de realizar MS/MS ha hecho que las trampas de iones (IT) se empleen cada vez más en los acoplamientos CE-MS. El analizador de trampa de iones consiste fundamentalmente en un electrodo anular y dos electrodos laterales que poseen una perforación que permite la entrada y la salida de los iones, siendo los tres electrodos de geometría hiperbólica. Una vez que los iones se encuentran atrapados se puede llevar a cabo, en función del objetivo del análisis, tanto el análisis de las masas como el aislamiento de un ion precursor y la posterior fragmentación de este ion. Para llevar a cabo la determinación de todas las especies que entran o se forman en la trampa, se somete a los iones confinados a una rampa lineal de radiofrecuencia, RF, de modo que son progresivamente expulsados como resultado de desestabilizaciones de la órbita que mantienen dentro de la trampa. Una vez estos iones pasan al detector, la señal se procesa y da lugar a un espectro de masas.

El espectro de masas constituye la representación gráfica de la abundancia relativa de los iones producidos en función de su relación  $m/z$ . Dado que el flujo procedente del capilar de separación es continuo, se están continuamente registrando espectros de masas a intervalos de tiempo definidos. El conjunto de espectros de masas es lo que conforma el electroferograma de la separación.

## 5. ANÁLISIS DE PESTICIDAS POR CE-MS

Existen numerosos métodos de determinación de pesticidas por cromatografía de gases y cromatografía líquida de alta resolución; sin embargo, la CE supone una alternativa más económica y, en muchos casos, más rápida para su determinación, tal y como muestran las revisiones existentes al respecto (6,46-52). Las características mencionadas del acoplamiento CE-MS constituyen además un gran atractivo para su uso en el análisis de pesticidas. Es interesante indicar que, además de la mejora en sensibilidad e información estructural que el empleo de CE-ESI-MS puede aportar, la interfase ESI evita en muchos casos tanto la necesidad de derivatizar los pesticidas para aumentar su volatilidad, como la degradación térmica de los mismos que se puede producir en cromatografía de gases. Sin embargo, es evidente que es necesario mejorar aún más la sensibilidad del acoplamiento CE-MS (en la actualidad está en torno a las ppm-ppb) debido principalmente a los pequeños volúmenes de muestra que normalmente se inyectan (1-10 nl) y a la dilución que la ionización por ESI en el modo más utilizado con flujo adicional origina. Algunos procedimientos para superar esta limitación utilizan p.ej. técnicas de preconcentración durante la purificación o separación de las muestras (53,54).

El potencial del acoplamiento CE-MS para el análisis de pesticidas fue descrito por primera vez para la separación de sulfonilureas por Lee y col. (55). Desde entonces se ha utilizado para la separación de triazinas, carbamatos y algunos pesticidas con grupos ácidos y grupos amino cuaternarios. Sin embargo, su uso para la determinación cuantitativa de pesticidas es limitado y todavía está siendo desarrollado.

Wycherley y col. (56) llevaron a cabo la separación de un grupo de iones amonio cuaternarios de importancia medioambiental entre los que se incluyen los herbicidas choline y cloromequat. Se estudió su separación por CE con detección UV indirecta añadiendo creatinina al tampón, dado que este tipo de compuestos carece de grupos cromóforos. El tampón utilizado para su análisis por CE-ESI-MS estaba formado por 10 mM de creatinina llevado a pH 3.6 con ácido acético, mientras que el líquido adicional era un mezcla metanol:agua (50:50 v/v) con un 1% de ácido fórmico. Utilizaron ESI-MS para confirmar la identidad de dichos analitos y no como técnica de cuantificación.

Lazar y Lee (57) estudiaron la separación de dos pesticidas (diquat y paraquat) en distintos tampones por CE-MS mediante un acoplamiento ESI-TOF. Después de



**GC Ultra Rápida**  
**GC/MS Quadrupolar**  
**GC/MSn Trampa de Iones**

Finnigan™ GC y GC/MS—  
movimiento a la velocidad  
del descubrimiento



Finnigan Trace DSQ

Agárrase fuerte porque Thermo Electron sigue aportando entusiasmo e innovación al laboratorio con nuevos sistemas GC y GC/MS diseñados para hacer su trabajo no sólo más fácil sino mucho más divertido.

Descubra el nuevo Finnigan™ Trace GC Ultra con tecnología de calentamiento ultrarrápido que reduce los tiempos de análisis de minutos a segundos. El espectrómetro de masas cuadrupolar DSQ™ GC/MS que además de asequible, elimina virtualmente el ruido neutro y permite alcanzar sensibilidades de femtogramas. Y la trampa de iones PolarisQ GC/MS™, tan potente que es capaz de penetrar la matriz hasta confirmar identificaciones positivas a nivel de ppt.

Mientras otros estaban parados, nosotros hemos estado trabajando para dar forma al futuro de la cromatografía de gases. Para más información llámenos al +34 91 657 49 30 o al +34 93 223 09 18 o visite nuestra web [www.thermo.com/fastGC](http://www.thermo.com/fastGC).

Analiza • Detecta • Mide • Controla™

© Thermo Electron Corporation. Todos los derechos reservados.  
Thermo Electron Corporation y el logo Thermo son marcas o marcas  
registradas de Thermo Electron Corporation en todo el mundo

**Thermo**  
ELECTRON CORPORATION

98643-307256765970-57666455324-989967232234-72114-70096

98643-307256765970-57666455324-989967232234-72114-70096

20393958498-56958535540-433954060650366003-03918

436756-0978048-80785-1212442815-41-5-99423

## La Familia Finnigan de Trampas Iónicas MS



Ya sea para identificaciones de rutina o para aplicaciones complejas en proteómica, necesitas un espectrómetro de masas que responda a tu requisito exacto.

Por eso la familia Finnigan™ de Trampas Iónicas de Thermo Electron abarca el espectro completo de soluciones. Desde el espectrómetro de masas Finnigan LCQ™ Advantage MAX al Finnigan LTQ FT™ puedes encontrar el instrumento de trampa iónica que se adapta perfectamente a tus necesidades.

Para resolver tu particular reto analítico, llámanos al +34 91 657 49 30 o al +34 93 23 09 18 o visita nuestra web [www.thermo.com/ms](http://www.thermo.com/ms)

Analiza • Detecta • Mide • Controla™

© Thermo Electron Corporation. Todos los derechos reservados. Thermo Electron Corporation y el logo Thermo son marcas o marcas registradas de Thermo Electron Corporation en todo el mundo.

**Thermo**  
ELECTRON CORPORATION

probar con varios tampones, la mejor separación se alcanzó con un tampón 100 mM acetato amónico. El líquido adicional utilizado era una mezcla de metanol, agua y ácido acético (80:20:0.1 v/v). Aunque se intentó el análisis con tampones hidroorgánicos y tampones con fosfato, con los cuales se obtuvo una buena separación electroforética, no se obtuvo un buen resultado en el acoplamiento CE-TOF-MS.

Este tipo de pesticidas también ha sido separado y determinado por CE-ESI-MS por Núñez y col. (58). En este caso se trata del paraquat, diquat, difenzoquat, chlormequat y mepiquat. La mejor separación de estos pesticidas se consigue con un tampón formado por una disolución 200 mM de ácido fórmico-formiato amónico a pH 3 con un 50 % de metanol. Esta adición de metanol al tampón de separación mejora considerablemente la resolución de estos compuestos. Como líquido adicional utilizan una mezcla metanol y agua (9:1) 10 mM de ácido acético. Los límites de detección alcanzados están comprendidos entre 1 y 10 mg/l. El método ha sido aplicado al análisis de aguas de riego contaminadas y aguas minerales fortificadas.

La técnica de llenado parcial se ha utilizado también en varios casos para la separación de pesticidas. Un ejemplo es el trabajo de Nelson y Lee (44), que utilizan dicha técnica para la separación de triazinas, entre las que se encuentran la atrazina, propazina, ametrina y prometrina utilizando MEKC con micelas de SDS. Otro ejemplo lo aportan Molina y col. (59) en la separación de N-metilcarbamatos tanto por un método de llenado parcial con SDS como por la denominada migración reversa de micelas (RMMs) bajo condiciones ácidas y básicas. El uso de capilares recubiertos con polímeros aniónicos y RMMs a pH 8.5, permite una buena separación de los metilcarbamatos, con límites de detección (LODs) comprendidos entre 0.04 y 2 mg/ml. Por su parte, Menzinger y col. (60) estudiaron los distintos factores que afectan a la separación de s-triazinas y fenoxiácidos por la técnica de llenado parcial y por CE no acuosa con detección UV. Los LODs obtenidos están comprendidos entre 0.12-0.29 mg/L. Se trata de tampones de separación que podrían ser compatibles con ESI-MS.

Las triazinas son sin duda uno de los grupos de herbicidas más importantes y uno de los más estudiados por electroforesis capilar en diversos modos de separación. En este apartado se incluye el trabajo ya citado de Menzinger y col. (60) y el de Yang y col. (61) en el que llevan a cabo la separación de clorotriazinas y barbitúricos, de forma separada, por MEKC-ESI-MS con un tam-

pón 10 mM SDS y 10 mM acetato amónico a pH 5.9. El pH del tampón MEKC es modificado de tal manera que se consigue ajustar de forma adecuada el flujo electroosmótico, con lo que las micelas negativas se mueven hacia el ánodo mientras que los analitos en estudio migran hacia el cátodo. De esta forma pueden utilizarse este tipo de micelas con objeto de producir la separación, sin que ello implique su entrada en el MS.

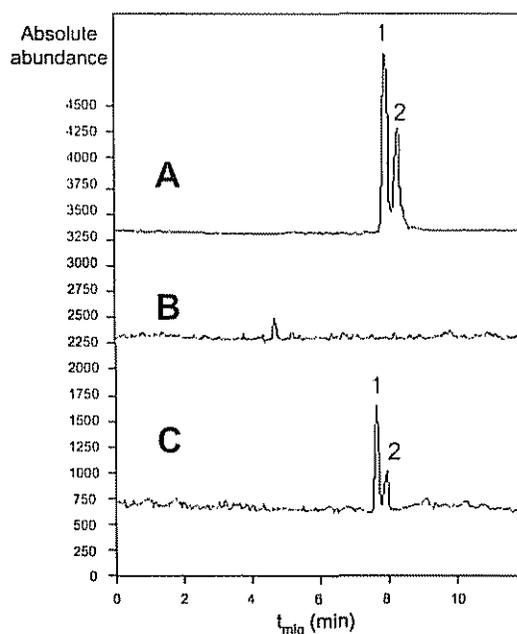
Por su parte, Tsai y col. (62) analizaron un grupo de 8 triazinas invirtiendo el flujo electroosmótico con CTAB a pH 3.85 y utilizando como sistemas de detección tanto un detector UV como un MS. La inversión del flujo electroosmótico mejora significativamente la separación y resolución, sin embargo, cuando se trata de detectar las triazinas por ESI-MS, hay una importante pérdida de resolución. La composición del sheath liquid resulta crucial en la separación, de forma que los mejores resultados se obtienen utilizando una mezcla metanol-agua (80:20 v/v) con un 10% de acetato amónico, aunque no es suficiente para que la resolución de los picos sea adecuada.

Anteriormente se ha señalado que la introducción de aditivos no volátiles en el tampón de separación puede contaminar rápidamente la fuente de iones y reducir la intensidad de la señal dando como resultado una pérdida importante de sensibilidad. Así, se han descrito separaciones por CE-ESI-MS que utilizan ciclodextrinas (CDs) y en las que la sensibilidad disminuye considerablemente (63) y otras en las que no parece ser afectada (64). Otsuka y col. (65) propusieron un método de separación de tres enantiómeros herbicidas fenoxiácidos (diclorprop, fenoprop y mecoprop) utilizando ciclodextrinas. Se utilizó para alcanzar la separación un tampón 20 mM en TM- $\beta$ -CD y 50mM en acetato amónico (pH 4.6). Como líquido adicional se empleó una mezcla etanol:agua (50:50 v/v) con un 1% (v/v) de ácido fórmico. Para este caso particular en el que se utilizan ciclodextrinas, se planteó la necesidad de un estudio posterior para la evaluación de la posible contaminación en el electrospray así como la sensibilidad.

No sólo es importante conseguir un buen método de separación de pesticidas sino también buscar alguna metodología que permita su determinación en muestras reales. En este sentido, Moyano y col. (66) separaron por CE-ESI-MS los herbicidas mepiquat, chlormequat, diquat, paraquat y difenzoquat y determinaron su concentración en agua. Como tampón de separación se utilizó una disolución 50 mM ácido acético/acetato amónico a pH 4 con un 10% de metanol y una mezcla metanol-ácido acético (9:1 v/v) como líquido adicional. Los LODs obtenidos estaban comprendidos entre 0.7 y 20 mg/L.

Song y Budde (67) estudiaron la separación de herbicidas ácidos clorados y algunos fenoles en agua por CE-UV y CE-ESI-MS. La separación de 16 compuestos por CE-ESI-MS se llevó a cabo en un tampón formado por una mezcla isopropanol:agua (40:60 v/v), 5 mM acetato amónico a pH 10 y un líquido adicional formado exclusivamente por metanol. Los estudios de recuperaciones muestran que los 16 compuestos se recuperan con porcentajes comprendidos entre 91 y 124%. La muestra es directamente inyectada en el sistema sin llevar a cabo pretratamiento alguno de la misma excepto un ajuste adecuado de pH. Los LODs obtenidos son del orden de mg/L con variaciones grandes de un analito a otro.

Rodríguez y col. (68) describen el análisis de tiabendazol y procimidona por CE-ESI-MS en frutas y verduras. La separación de ambos analitos se alcanza con un tampón 20 mM ácido fórmico, 12 mM formiato amónico a pH 3.5 con un 2% de metanol, utilizando como líquido adicional el mismo tampón de separación (Figura 7). El método de extracción propuesto hace uso de la extracción en fase sólida, consiguiendo recuperaciones medias de un 64 y un 75% para el tiabendazol y la procimidona, respectivamente, y unos límites de cuantificación entre 0.005 y 0.05 mg/kg.



**Figura 7.** Electroferogramas CE-ESI-MS de la separación de tiabendazol y procimidona. A: Disolución estándar. B: Extracto de fruta sin tratar. C: Coinyección de A+B. Tampón de separación: 12 mM formiato amónico, 20 mM ácido fórmico, pH 3.5, 2% metanol. Voltaje de separación: 30 kV. Sheath liquid: 12 mM formiato amónico, 20 mM ácido fórmico, pH 3.5, 2% metanol. Flujo: 1.3  $\mu$ L/min. Redibujado a partir de referencia (68)

Recientemente, Rodríguez y col. (69) han desarrollado un método para la determinación de un grupo de pesticidas (o-fenilfenol, haloxyfop, acifluorena, picloram e ioxynil) en frutas. La mejor separación de estos compuestos se obtiene con un tampón 32 mM acetato amónico-ácido fórmico a pH 3.1. El flujo adicional utilizado es el mismo tampón de separación con un 20% de metanol. Los LODs obtenidos fueron inferiores a los obtenidos con CE-UV. El método de extracción de dichos pesticidas se realizó por microextracción en fase sólida (SPME) del homogeneizado de la fruta en una mezcla acetona:agua (5:1), previamente filtrado y evaporada la acetona. Los porcentajes de recuperación de los distintos pesticidas están comprendidos entre un 7 y un 94%, y se consiguen límites de cuantificación entre 0.02 y 5 mg/kg, mostrando por primera vez las posibilidades de la combinación SPME con CE-MS.

El uso de la interfase sin flujo adicional (ver Figura 4), también se ha aplicado recientemente en el análisis de pesticidas. Goodwin y col. (70) han conseguido separar y determinar los herbicidas glifosato y glufosinato y sus derivados (ácido aminometilfosfónico y ácido metilfosfinopropiónico) en muestras de trigo, haciendo uso de una interfase de este tipo. El tampón de separación utilizado está formado por 1 mM acetato amónico, 1 mM ácido acético a pH 6.3 en metanol-agua (50:50, v/v). Las mejores reproducibilidades, tanto en los tiempos de migración como en las áreas de pico (con %RSD iguales a 1-2 y 7-12%, respectivamente) se obtuvieron utilizando un capilar recubierto con poliacrilamida lineal. Los límites de detección alcanzados son del orden de 1 mM en agua y de 2.5 mM en el extracto de trigo en agua-acetona.

En todos estos ejemplos de determinación de pesticidas por CE-ESI-MS se señala la clara influencia que tienen muchos de los parámetros anteriormente citados en la formación del electrospray. De todos ellos, los que se señalan como fundamentales son la composición tanto del tampón de separación como del líquido adicional (en el caso que se use este tipo de interfase). Por tanto, para que señal sea lo más intensa posible y origine límites de detección adecuados, es necesaria una optimización rigurosa y cuidadosa de todos estos parámetros. Una herramienta interesante que facilitaría esta optimización, es el uso de herramientas estadísticas como el diseño experimental y técnicas quimiométricas adecuadas. El uso combinado de este tipo de herramientas estadísticas junto con CE-MS está aún por explorar, y es en la actualidad una de las líneas de investigación que estamos desarrollando en nuestro laboratorio.



# Compromiso de Calidad

## Tecnología Reagent-Free IC: La Cromatografía Iónica sin reactivos

UTILICE SÓLO AGUA DESIONIZADA PARA LA

### GENERACIÓN AUTOMÁTICA DE ELUYENTES



### NUEVOS MODELOS DIONEX



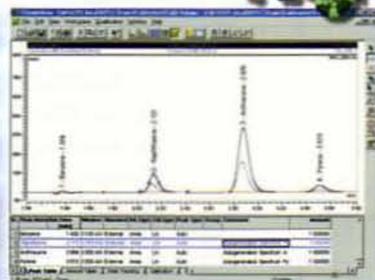
### EL FUTURO DE LA CROMATOGRAFÍA IÓNICA

### HPLC · SUMMIT

- ✓ Ahorro de tiempo, trabajo y coste.
- ✓ Mejora de la reproducibilidad.
- ✓ Rango más amplio.
- ✓ Mayor sensibilidad.
- ✓ Gradientes de forma fácil y de rutina.



### CHROMELEON® 6



- ✓ Includido en el NUEVO CATÁLOGO gratuito de Analítica y Técnicas Preparativas VERTEX 2004



VERTEX Technics, S.L.

Barcelona 93 223 33 33 · Madrid 91 324 00 14 · Bilbao 94 447 19 99 · Valencia 96 348 90 92 · A Coruña 981 53 66 46

93 223 22 20 vertex@vertex.es · S.A.T. Asistencia Técnica 902 19 97 92

**AGRADECIMIENTOS**

J. Hernández Borges agradece al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte la beca FPU para la realización de su tesis doctoral. C. Simó agradece a la Consejería de Educación y Cultura (Comunidad de Madrid) la beca concedida para la realización de su tesis doctoral.

**REFERENCIAS**

1. J.F. Banks, *Electrophoresis* 18 (1997) 2255
2. G.A. Ross, *LC-GC Europe*, January 2001 issue.
3. R.D. Smith, J.H. Wahl, D.R. Goodlett, S.A. Hofstadler, *Anal. Chem.* 65 (1993) 574A.
4. J. Cai, J. Henion, *J. Chromatogr. A* 703 (1995) 667
5. W.M.A. Niessen, U.R. Tjaden, J. Van der Greef, *J. Chromatogr. A* 636 (1993) 3
6. A. Brocke, G. Nicholson, E. Bayer, *Electrophoresis* 22 (2001) 1251.
7. J.W. Jorgenson, K.D. Lukacs, *Anal. Chem.* 53 (1981) 1298.
8. J.W. Jorgenson, K.D. Lukacs, *Science* 222 (1983) 266.
9. J.S. Green, J.W. Jorgenson, *J. High Resol. Chromatogr.* 7 (1984), 529
10. J. Pospichal, P. Gebauer, P. Bocek, *Chem. Rev.* 89 (1989) 419.
11. S. Hjertén, M. Zhu, *J. Chromatogr.* 346 (1985) 265.
12. X. Liu, Z. Sosic, I.S. Krull, *J. Chrom. A* 735 (1996) 165.
13. J.R. Mazzeo, I.S. Krull, *Biochromatography* 10 (1991) 638.
14. T.J. Pritchett, *Electrophoresis* 17 (1996) 195.
15. S. Terabe, K. Otsuka, T. Ando, *Anal. Chem.* 57 (1985) 834.
16. S. Terabe, K. Otsuka, K. Ichikawa, A. Tsuchiya, T. Ando, *Anal. Chem.* 56 (1984) 111.
17. J.H. Knox, I.H. Grant, *Chromatographia* 24 (1978) 135.
18. A.S. Cohen, B.L. Karger, *J. Chromatogr.* 397 (1987) 409.
19. A. Guttman, A.S. Cohen, D.N. Heiger, B.L. Karger, *Anal. Chem.* 62 (1990) 137.
20. M. Dole, R.L. Hines, R.C. Mack, R.C. Mobley, L.D. Ferguson, M.B. Alice, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 2240
21. W.M.A. Niessen, *J. Chromatogr. A* 794 (1997) 407.
22. S.J. Gaskell, *J. Mass Spectrom.* 32 (1997) 677.
23. W.F. Smyth, *Trends Anal. Chem.* 18 (1999) 335.
24. M. Yamashita, J.B. Fenn, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 4671.
25. J.A. Olivares, N.T. Nguyen, C.R. Yonker, R.D. Smith, *Anal. Chem.* 59 (1987) 1230
26. R.D. Smith, C.J. Barinaga, H.R. Udseth, *Anal. Chem.* 60 (1988) 1948.
27. C.G. Edmonds, J.A. Loo, C.J. Barinaga, H.R. Udseth, R.D. Smith, *J. Chromatogr.* 474 (1989) 21.
28. J.H. Wahl, D.C. Gale, R.D. Smith, *J. Chromatogr.* 659 (1994) 217
29. M.S. Kriger, K.D. Cook, R.S. Ramsey, *Anal. Chem.* 67 (1995) 385
30. K.P. Bateman, R.L. White, P. Thibault, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 11 (1997) 307.
31. P. Cao, M. Moini, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 8 (1997) 561.
32. L. Fan, R. Zang, E.R. Williams, R.N. Zare, *Anal. Chem.* 66 (1994) 3696.
33. M. Mazereeuw, J.P. Hofte, U.R. Tjaden, J. van der Greef, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 11 (1997) 981
34. E.D. Lee, W. Mück, J.D. Henion, *J. Chromatogr.* 458 (1988) 313.
35. E.D. Lee, W. Mück, J.D. Henion, T.R. Covey, *Biomed. Environ. Mass Spectrom.* 18 (1989) 844
36. S. Pleasance, P. Thibault, J. Kelly, *J. Chromatogr.* 591 (1992) 325
37. C.G. Huber, A. Premstaller, G. Kleindienst, *J. Chromatogr. A* 849 (1999) 175
38. J.H. Wahl, R.D. Smith, *J. Cap. Elec.* 1 (1994) 62
39. A.T. Iavarone, J.C. Jurchen, E.R. Williams, *Anal. Chem.* 73 (2001) 1455.
40. W.M. Nelson, Q. Tang, A.K. Harrata, C.S. Lee, *J. Chromatogr. A.* 749 (1996) 219.
41. L. Yang, C.S. Lee, *J. Chromatogr. A.* 780 (1997) 207.
42. L. Valtcheva, J. Mohammad, G. Petterson, S. Hjerten, *J. Chromatogr. A* 638 (1993) 263.
43. Koezuka, K., Ozaki, H., Matsubara, N., Terabe, S., *J. Chromatogr. B* 689 (1997) 3.
44. W.M. Nelson, C.S. Lee, *Anal. Chem.* 68 (1996) 3265
45. D. Michalke, S. Kolb, T. Welsch, *J. Chromatogr. A* 916 (2001) 113.
46. Y. Picó, R. Rodríguez, J. Mañes, *Trends Anal. Chem.* 22 (2003) 133.
47. D.B. Barr, L.L. Needham, *J. Chromatogr. B* 778 (2002) 5
48. D.T. Eash, R.J. Bushway, *J. Chromatogr. A* 880 (2000) 281
49. F. Menzinger, Ph. Schmitt-Kopplin, D. Freitag, A. Kettrup, *J. Chromatogr. A* 891 (2000) 45.
50. D. Martínez, M.J. Cugat, F. Borrull, M. Calull, *J. Chromatogr. A* 902 (2000) 65
51. D. Martínez, F. Borrull, M. Calull, *Trends Anal. Chem.* 18 (1999) 282.
52. G. Dinelli, A. Vicari, P. Catizone, *J. Chromatogr. A* 733 (1996) 337
53. X. Wu, *Trends Anal. Chem.* 22 (2003) 48.

54. O. Núñez, S. Sentellas, CTA 23 (2002) 28.
55. E.D. Lee, W. Muck, J.D. Henion, T.R. Covey, Biomed. Environ. Mass Spectrom. 18 (1989) 844.
56. D. Wycherley, M.E. Rose, K. Giles, T.M. Hutton, D.A. Rimmer, J. Chromatogr. A 734 (1996) 339.
57. I.M. Lazar, M.L. Lee, J. Microcol. Sep. 11 (1999) 117.
58. O. Núñez, E. Moyano, M.T. Galcerán, J. Chromatogr. A 974 (2002) 243.
59. M. Molina, S.K. Wiedmer, M. Jussila, M. Silva, M. Riekkola, J. Chromatogr. A 927 (2001) 191.
60. F. Menzinger, Ph. Schmitt-Kopplin, M. Frommberger, D. Freitag, A. Kettrup, Fresenius J. Anal. Chem. 371 (2001) 25.
61. L. Yang, A.K. Harrata, C.S. Lee, Anal. Chem. 69 (1997) 1820.
62. C. Tsai, Y. Chen, G. Her, J. Chromatogr. A 813 (1998) 379.
63. M.H. Lamoree, A.F.H. Sprang, U.R. Tjaden, J. van der Greef, J. Chromatogr. A 742 (1996) 235.
64. R.L. Sheppard, X. Tong, J. Cai, J.D. Henion, Anal. Chem. 67 (1995) 2054.
65. K. Otsuka, C.J. Smith, J. Grainger, J.R. Barr, D.G. Patterson Jr., N. Tanaka, S. Terabe, J. Chromatogr. A 817 (1998) 75.
66. E. Moyano, D.E. Games, M.T. Galceran, Rapid Commun. Mass Spectrom. 10 (1996) 1379.
67. X. Song, W.L. Budde, J. Chromatogr. A 829 (1998) 327.
68. R. Rodríguez, Y. Picó, G. Font, J. Mañes, J. Chromatogr. A 949 (2002) 359.
69. R. Rodríguez, J. Mañes, Y. Picó, Anal. Chem. 75 (2003) 452.
70. L. Goodwin, J.R. Startin, B.J. Keely, D.M. Goodall, J. Chromatogr. A 1004 (2003) 1007.

\* \* \*

# NOMENCLATURA

## TÉRMINOS Y DEFINICIONES DE GC×GC

### COMPREHENSIVE TWO-DIMENSIONAL GAS CHROMATOGRAPHY (GC-GC): Cromatografía completa en dos dimensiones.

Hace referencia a aquella cromatografía de gases en la que todo componente que eluye de la primera dimensión (o columna) es transferido sucesivamente a una segunda dimensión (o columna) en la que sufre un nuevo proceso de separación por cromatografía de gases. Dicho de otro modo, todos los componentes que eluyen de la primera dimensión (1D) se fraccionan en zonas (o bandas) cromatográficas que son transferidas de forma secuencial a la segunda dimensión (2D) y, de esta forma, la GC×GC se diferencia de la cromatografía de gases multidimensional (Multidimensional Gas Chromatography, MDGC), en la que sólo uno o varias componentes son transferidos a la segunda dimensión.

### MODULATION: Enfoque (de una zona cromatográfica).

#### • MODULATOR: Modulador.

Dispositivo utilizado para enfocar una zona cromatográfica que eluye de la 1D

#### • MODULATION TIME: Tiempo de enfoque

Duración de cada uno de los enfoques realizados dentro de un mismo pico cromatográfico que se transfiere de la 1D a la 2D.

#### • MODULATION FREQUENCY O MODULATION

NUMBER: Frecuencia o número de enfoque

Número de enfoques (o transferencias sucesivas) realizadas sobre una zona cromatográfica que eluye de la 1D.

#### • MODULATION TEMPERATURE: Temperatura de enfoque.

Temperatura a la que se lleva a cabo el proceso de enfoque

### ORTHOGONALITY: Ortogonalidad

Concepto que hace referencia al hecho de que los mecanismos de separación en las dos dimensiones cromatográficas deben ser tan diferentes como sea posible y que, además, la separación conseguida en la 1D debe ser al menos mantenida en la 2D

### WRAP-AROUND: Superposición (de bandas cromatográficas).

Proceso que tiene lugar cuando el tiempo de elución de una banda en la 2D es mayor que el tiempo de enfoque elegido, de tal modo que la elución de dos bandas consecutivas en la 2D coincide (total o parcialmente) en el tiempo

### BREAKTHROUGH: Ruptura, rebosamiento o escape.

Enfoque incompleto de una zona cromatográfica como consecuencia de la elección de un tiempo o temperatura de enfoque incorrectos.

### Otros términos relacionados con la técnica.

#### • JET: Propulsor.

Dispositivo para propulsar un gas a temperatura controlada y que en esta técnica se emplea para enfocar las zonas cromatográficas.

#### • PRESS FIT: Conector por presión.

Permite la unión sin volumen muerto entre dos columnas cromatográficas

#### • SWITCHING TIME: Tiempo de conmutación

Tiempo de transferencia de una zona cromatográfica a la 2D en los moduladores basados en el uso de válvulas de diafragma.

### Símbolos relacionados con la técnica

#### • 1D: Primera dimensión (o columna)

#### • 2D: Segunda dimensión (o columna)

#### • $t_{R1}$ : Tiempo de retención en la primera dimensión

#### • $t_{R2}$ : Tiempo de retención en la segunda dimensión

#### • K: Coeficiente o constante de distribución cromatográfica, $K = k\beta$

#### • $k_1$ : Factor de retención en la 1D, $k_1 = t_{R1}' / t_M$

#### • $k_2$ : Factor de retención en la 2D, $2k_2 = t_{R2}' / t_M$

#### • $\sigma_{1D}$ : Tiempo de enfoque.

Lourdes Ramos  
Gracia P. Blanch

# NOTICIAS DE LA SECyTA

## LA 3ª REUNIÓN CIENTÍFICA DE LA SECyTA

La 3ª REUNIÓN CIENTÍFICA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CROMATOGRAFÍA Y TÉCNICAS AFINES se ha celebrado este pasado año 2003 junto con el 3rd Waste Water Cluster (WWC) European Workshop en Aguadulce, Almería, del 19 al 21 de Noviembre. La reunión, que ha contado con la participación de unos 200 asistentes, ha incluido sesiones paralelas de los dos congresos y la participación de conferenciantes internacionales de gran prestigio. Se presentaron un total de 17 conferencias invitadas, 30 comunicaciones orales y más de 150 carteles repartidos en diferentes sesiones de alimentos, medio ambiente, teoría y fundamentos, bioanálisis, instrumentación y nuevas tecnologías, así como otras relacionadas con nuevos tratamientos de aguas residuales, contaminantes, etc. Es importante destacar el carácter abierto de la reunión como foro de debate y de conocimiento entre los distintos grupos de investigación que trabajan en temas relacionados con la cromatografía y sus técnicas afines. La reunión, por tanto, fue un éxito tanto por la organización a la que debemos felicitar muy especialmente como por la participación y calidad de las presentaciones.

### Asamblea General de la SECyTA

La Asamblea general de la SECyTA se celebró el día 20 de noviembre con los siguientes temas:

1. Lectura y aprobación del acta de la reunión anterior
2. Informe de la Presidenta
3. Informe del Secretario
4. Informe de Tesorero
5. Elecciones
6. Ruegos y preguntas

La Asamblea se inicia adelantando las elecciones (punto 5) para que se pudieran celebrar mientras duraba la misma. Después de leer los puntos de los estatutos relacionados con las elecciones y los cargos a cubrir (Presidente, 1 Vicepresidente, Secretario, Tesorero y 5 Vocales) se procede a la formación de la mesa electoral compuesta por el socio más antiguo y el más moderno presentes en la Asamblea (Emilio Gelpí Monteys y Manuel Lolo Aira, respectivamente).

Las personas que se sustituyen son:

Maria Teresa Galceran Huguet (Presidenta por cese estatutario)  
José Carlos Díez Masa (Vicepresidente por cese estatutario)  
Xavier Guardino Solá (Secretario, por cese estatutario)  
Salvador Borrós Gómez (Tesorero, por dimisión)  
Marta Herraiz Carasa (Vocal, por cese estatutario)  
María Luisa Marina Alegre (Vocal, por cese estatutario)  
Joan Solé Ribalta (Vocal, por cese estatutario)  
Isabel Martínez Castro (Vocal por cese estatutario)  
Joan Grimalt Obrador (Vocal, por dimisión)

Previamente, se han preparado unas papeletas con los nombres de los candidatos:

Presidente: José Carlos Díez Masa  
Vicepresidente: Joan Grimalt Obrador  
Secretaria: Mercedes Torre Roldán  
Tesorera: Begoña Jiménez Luque  
Vocales: Xavier Guardino Solá  
Elena Ibáñez Ezequiel  
Pilar Lara López  
Rosa María Marcé Recasens  
Josep Maria Sangenis  
Javier Santos Vicente

El Secretario indica que debe procederse a votar a los candidatos presentados para cada puesto, recordando que los vocales a elegir son 5. Asimismo, procede a entregar a la mesa electoral las papeletas recibidas por correo o que le han sido entregadas personalmente, según el formato establecido en la convocatoria de las elecciones.

### 1. Lectura y aprobación del acta de la Asamblea anterior.

El Secretario lee el acta de la reunión anterior, que es aprobada por unanimidad

### 2. Informe de la Presidenta

La Presidenta pasa revista a los siguientes puntos

- 2.1 Actualización de la lista de socios: está aun pendiente
- 2.2 Diploma de miembro de la SECyTA. Se procederá a su entrega al finalizar la Asamblea

- 2.3 Página web: se ha construido una página que se considera excelente aunque se anima a los miembros a aportar nuevas ideas sobre la misma (www.secyta.org)
- 2.4 Se constata que el nombre SECyTA es ya familiar
- 2.5 Se ha continuado con reuniones con otros grupos científicos
- 2.6 Se ha potenciado la publicación de trabajos de socios en el *J. Chromatography*
- 2.7 Se ha dado un nuevo formato al Boletín, que quizás requiera alguna nueva revisión
- 2.8 Se ha potenciado la política de becas y se anima a la participación de becarios de diferentes grupos
- 2.9 El proceso de separación de la RSEQ ha funcionado muy bien y se ha llevado a cabo de forma modélica, sin discusiones ni rupturas manteniendo los fondos propios de la SECyTA
- 2.10 La SECyTA forma parte de la futura organización de sociedades europeas de ciencias de la separación cuya primera reunión tendrá lugar en marzo de 2004 empezando su andadura como Sociedad, se recuerda la necesidad de nombrar un representante para la misma
- 2.11 Finalmente la Presidenta pronuncia unas palabras de despedida expresando su agradecimiento a todos los socios por su confianza, así como a los diferentes miembros de la junta directiva, a los responsables del Boletín, y al Secretario, Xavier Guardino por su ayuda constante y su comprensión. Comenta que finaliza una etapa y desea muchos éxitos a la nueva junta poniéndose a su disposición para lo que necesite.

Desde el Boletín nos gustaría expresar nuestro agradecimiento a Maria Teresa Galcerán por su gran labor al frente de la SECyTA.

**3. Informe del Secretario**

El Secretario decide hacer un resumen no de lo que se ha hecho sino de lo que queda por hacer: Altas y bajas: 27 altas y 16 bajas

- 3.1. Regularizar el número de socios: queda pendiente su revisión
- 3.2 Lista de direcciones electrónicas: queda para el futuro, ya que no se ha podido preparar; se sugiere que se haga a partir de las nuevas inscripciones, ya que la transcripción manuscrita de las mismas es una fuente de errores. Por otro lado, no se dispone de las direcciones de los socios más antiguos que no "renovaron" su inscripción

- 3.3 Lee la carta de agradecimiento del Profesor Guiochon por su nombramiento como socio de honor de la SEyTA
- 3.4 Becas: se revisan las becas concedidas para asistencia a reuniones internacionales (4) y a la III Reunión (49)
- 3.5 Se solicita al webmaster, Mario Fernández, que presente la página web a los asistentes. Se comenta su calidad. Se sugiere una revisión periódica de ofertas de trabajo, becas, etc. Está pendiente la versión en inglés.
- 3.6 Empresas: debe insistirse en que se lleve un riguroso control del pago de las cuotas de las empresas de cara a poder figurar como protectoras o asociadas a la SECyTA. El Secretario también indica que deberían actualizarse las cuotas.

**4. Informe del Tesorero**

El Tesorero informa sobre las cuentas de la Sociedad cuyo saldo es positivo.

- 4.1 Socios: se ha llevado a cabo el cobro de las cuotas del año 2003. Se han emitido unos 300 recibos y se están produciendo algunas devoluciones
- 4.2 Gastos Expoquimia: se comenta por parte de la mesa que las reuniones conjuntas con Expoquimia son muy deficitarias para la Sociedad, ya que aunque ésta subvencione a la SECyTA, gracias a los buenos oficios del Sr. José María Otero, la subvención solamente suele cubrir total o parcialmente las becas.

**5. Elecciones**

Los resultados son los siguientes:

<i>Cargo</i>	<i>Candidato</i>	<i>Votos</i>
Presidente:	José Carlos Díez Masa	107
Vicepresidente:	Joan Grimalt Obrador	107
Secretaria:	Mercedes Torre Roldán	107
Tesotera:	Begoña Jiménez Luque	109
Vocales:	Xavier Guardino Solá	107
	Elena Ibáñez Ezequiel	90
	Pilar Lara López	63
	Rosa M. Marcé Recasens	95
	Josep Maria Sangenis	88
	Javier Santos Vicente	92

En consecuencia, los cargos elegidos para la nueva Junta de Gobierno son:

Presidente: José Carlos Díez Masa  
Vicepresidente: Joan Grimalt Obrador  
Secretaria: Mercedes Torre Roldán  
Tesorera: Begoña Jiménez Luque  
Vocales: Xavier Guardino Solá  
Elena Ibáñez Ezequiel  
Rosa María Marcé Recasens  
Josep Maria Sangenis  
Javier Santos Vicente

## 6. Ruegos y preguntas

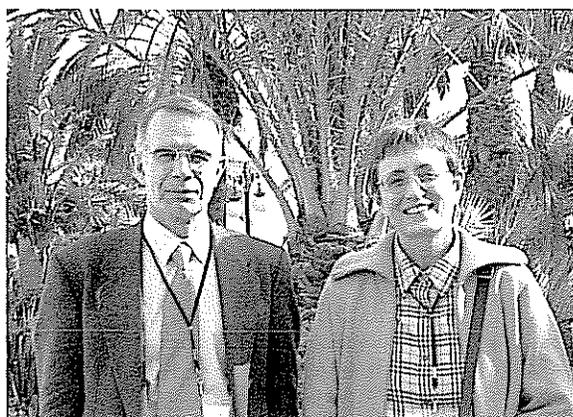
La Presidenta señala la necesidad de decidir la sede y las fechas de la próxima reunión poniendo sobre la mesa las opciones de Madrid, Oviedo, Ciudad Real y Valladolid.

Se comentan distintos aspectos relacionados con el idioma de las reuniones y sobre la conveniencia o no de simultanear la reunión de la SECyTA con otro congreso. Se reciben distintas opiniones al respecto.

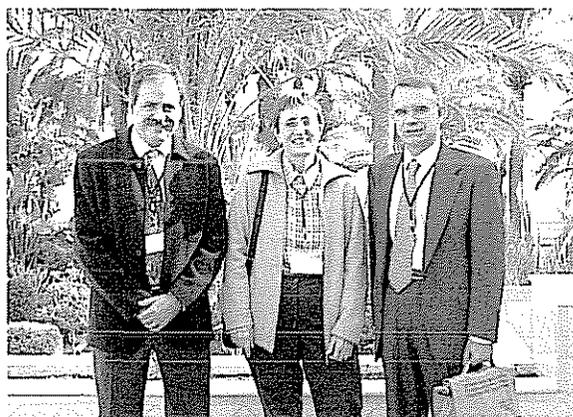
Se recuerda que no se ha llevado a cabo ninguna actividad en recuerdo de J. A. García Domínguez, tal como se había decidido en la Asamblea anterior.

Finalmente, la Presidenta invita a los socios asistentes a pasar a recoger los diplomas acreditativos de pertenencia a la SECyTA.

Una vez finalizada la Asamblea, el nuevo Presidente, José Carlos Díez Masa pronuncia sus primeras palabras agradeciendo la labor de la antigua junta. Especialmente agradece a María Teresa Galcerán haber sido el alma de la transición a la nueva Sociedad. También a Xavier Guardino su gran labor durante 14 años como Secretario de la SECyTA y a los vocales salientes. El Presidente comenta que hereda una sociedad en buen estado de salud y con un gran prestigio. Anuncia continuidad para el futuro para que la sociedad siga siendo un foro de resolución y discusión sobre técnicas de separación. También agradece la participación de las casas comerciales que han sido siempre, comenta, un gran apoyo y anuncia que pretende impulsar aún más la colaboración con sociedades europeas. Finalmente comunica que acepta el cargo como un puesto de servicio y espera que pueda mantener el listón tan alto como los anteriores presidentes.



El nuevo presidente (J.C. Díez-Masa) y la presidenta saliente (M.T. Galcerán)



El secretario saliente y actual vocal (X. Guardino) junto con la presidenta saliente (M.T. Galcerán) y nuestro nuevo presidente (J.C. Díez-Masa)

## NOTA DE LA SECRETARÍA

**La Secretaría de la SECyTA, con el fin de facilitar la rápida comunicación con los socios, desearía poner al día las direcciones de e-mail de todos los asociados.**

Se ruega que todos los miembros de la SECyTA envíen lo antes posible un correo electrónico a:

Dra. Mercedes Torre Roldán  
 Dpto. Química Anal. e Ing. Quím.  
 Facultad de Química  
 Universidad de Alcalá  
 Carretera Madrid-Barcelona, Km. 33,600  
 28871 ALCALÁ DE HENARES  
 mercedes.torre@uah.es  
 Tel. 918854907  
 FAX 918854971

## NUEVOS SOCIOS

Tarin Masriera, Anna  
 Inst. Nal. Seguridad e Higiene Trabajo  
 Dulcet, 2-10  
 08033 BARCELONA

Rodríguez Azaz, Sara  
 CID-IIQAB (CSIC)  
 Jordi Girona, 18  
 08034 BARCELONA

López Exposito, Ivan  
 Dpto. Caracterización Alimentos  
 Inst. Fermentaciones Ind. (CSIC)  
 Juan de la Cierva, 3  
 28006 MADRID

Quiros del Bosque, Ana  
 Dpto. Caracterización Alimentos  
 Inst. Fermentaciones Ind. (CSIC)  
 Juan de la Cierva, 3  
 28006 MADRID

Arias Chicón, Rosa  
 Dpto. Caracterización Alimentos  
 Inst. Fermentaciones Ind. (CSIC)  
 Juan de la Cierva, 3  
 28006 MADRID

González Blanco, Susana  
 IIQAB (CSIC)  
 Jordi Girona, 18-26  
 08034 BARCELONA

De la Cal Rodríguez, Agustina  
 CID (CSIC)  
 Jordi Girona, 18-26  
 08034 BARCELONA

Villagrasa Giménez, Marta  
 CID (CSIC)  
 Jordi Girona, 18-26  
 08034 BARCELONA

Peré Trepal, Emma  
 Dpto. Química Analítica  
 Univ. de Barcelona  
 Avda. Diagonal, 647  
 08028 BARCELONA

Tauler Ferre, Romá  
 CID-IIQAB (CSIC)  
 Jordi Girona, 18-26  
 08034 BARCELONA

(Continúa en pág. 69)

## CARTA DEL PROFESOR GUIOCHON

Como recordaréis, en la Asamblea de Noviembre de 2002 se decidió nombrar Miembro de Honor de la SECyTA al Profesor Georges Guiochon, con este motivo se llevó a cabo un intercambio de cartas que, por su interés para los socios de la SECyTA, reproducimos a continuación.

**SECyTA**

ES  
SOCIEDAD ESPAÑOLA DE  
CROMATOGRFIA Y  
TÉCNICAS AFINES

Dept. Química Analítica  
Marí I Franqués, 1-11  
E-08028 Barcelona  
Spain

Dr Georges Guiochon  
Distinguished Scientist  
Department of Chemistry  
University of Tennessee, Knoxville  
TN 37996-1600  
USA

Barcelona, 31 July 2002

Dear Prof. Guiochon,

The Sociedad Española de Cromatografía y Técnicas Afines (SECyTA), formerly GCTA, will express you its sincere congratulations for your mention as Doctor Honoris Causa by the University Ramon Llull.

Probably you will remember GCTA, as you were involved in its first steps, more than thirty years ago. Spanish chromatography is deeply indebted to you for your assistance and advice in the introduction of Gas Chromatography in our country. People involved in the creation of GCTA and some Spanish researchers in separation techniques, who were welcome in your lab in Paris, will never forget your kindness and willingness for help.

Since the Rector of the University Ramon Llull communicated us your mention, the Board of SECyTA began the process of your nomination as a Member of Honour of our Society. The nomination will be submitted for General Assembly's approval. The Assembly is to be held on 27<sup>th</sup> November in Barcelona.

With this nomination, SECyTA would like to join the ceremony of Doctor Honoris Causa Mention. We look forward to seeing and congratulating you on next 13<sup>th</sup> September on behalf of the Board and all members of SECyTA.

Yours faithfully,

Dr. Xavier Guardino  
Secretary of SECyTA

Prof. Maria Teresa Galceran  
President of SECyTA

---

THE UNIVERSITY OF TENNESSEE



College of Arts and Sciences  
Department of Chemistry  
552 Buehler Hall  
Knoxville, Tennessee 37996-1600  
(865) 974-3141  
Fax (865) 974-3454

June 2, 2003

Dr. Xavier Guardino  
Secretary of SECyTA  
CNCT  
Dulcet, 2-10  
E-08034 Barcelona  
Spain

Dear Dr. Guardino,

I want to express my heartfelt thanks for your Society appointing me an Honorary Member. This is a great honor for me. I vividly remember my intense cooperation with the members of your Board in 1974, when your Society was acting as the host and the organizing center for the International Symposium on Chromatography, one of the most successful meetings in this series.

Thank you also for your kind letter and for the nice document attached. I am only sorry that I did not have the opportunity to meet you and to address your Society officially. We have to remedy that some time in the not too distant future

Sincerely,

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Guiochon", with a horizontal line drawn underneath it.

Georges Guiochon  
Professor of Chemistry,  
Distinguished Scientist, University of Tennessee  
and Oak Ridge National Laboratory



## ARTÍCULOS DE INTERÉS

*La extracción dinámica en fase sólida (Solid Phase Dynamic Extraction, SPDE) es una técnica de extracción-preconcentración de volátiles previo a su análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), con un fundamento similar al de la microextracción en fase sólida (Solid Phase Microextraction, SPME). A diferencia de esta última, el proceso de extracción por SPDE se lleva a cabo en el recubrimiento depositado en la cara interior de la aguja de una jeringa expuesta al espacio confinado de la muestra a analizar. El muestreo dinámico por SPDE se realiza gracias al bombeo repetido con dicha jeringa (aspiración-dispensación) del vapor confinado de la muestra.*

*Dado que el muestreo de volátiles por SPDE se realiza sin alcanzar el equilibrio, su aplicación debe llevarse a cabo bajo un control riguroso de las condiciones experimentales, generalmente mediante el empleo de un dispositivo automático. Debido a su reciente desarrollo, existen escasas referencias sobre sus aplicaciones prácticas.*

**“Automated headspace solid-phase dynamic extraction for the determination of cannabinoids in hair samples”**

Frank Musshoff, Dirk W. Lachenmeier, Lars Kroener, Burkhard Madea  
Forensic Science International 133(2003), 32-38.  
Disponible en [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

El artículo describe un procedimiento de extracción de cannabinoides en muestras de pelo humano para su posterior determinación por GC-MS. La etapa previa de preparación de la muestra de pelo (10 mg) consiste en un lavado sucesivo con agua desionizada, éter de petróleo y diclorometano, seguido de secado e hidrólisis alcalina. Posteriormente, tiene lugar la extracción por SPDE (en condiciones de temperatura y agitación controladas) del vapor confinado de la muestra y, a continuación, la derivatización en el recubrimiento de la aguja de SPDE, por aspiración y dispensación del reactivo derivatizante (N-metil-N-trimetilsilil-trifluoroacetamida), siendo ambas etapas llevadas a cabo mediante un procedimiento totalmente automatizado. Tras el último ciclo de llenado en la etapa de derivatización, la jeringa se vacía, se llena con el nitrógeno proporcionado por el dispensador de gas y se sitúa en el inyector caliente del cromatógrafo para la introducción de los analitos en el sistema cromatográfico.

La puesta a punto del método de SPDE previamente descrito incluyó la optimización de diversos parámetros de operación (número de ciclos de llenado, velocidad del émbolo, volumen aspirado y dispensado por la jeringa en la etapa de extracción; número de ciclos para la derivatización; temperatura, tiempo, volumen de N<sub>2</sub> y velocidad del émbolo en la etapa de desorción, etc.), así como la validación de los resultados. La comparación de los valores de recuperación, precisión, límite de detección y cuantificación con los previamente obtenidos por estos autores en la aplicación de la SPME indican que la extracción por SPDE puede considerarse como suficientemente sensible, selectiva y reproducible para el análisis de cannabinoides en muestras de pelo, con las ventajas sobre la SPME de una mayor capacidad de concentración debido al empleo de un volumen de fase estacionaria en la aguja de SPDE aproximadamente 4-5 veces superior y una mayor robustez de la aguja de SPDE frente a la fragilidad de la fibra de SPME, que permite llevar a cabo un número superior de análisis con la misma aguja. La automatización de todo el proceso reduce significativamente las fuentes de error.

**“Automated headspace solid-phase dynamic extraction to analyse the volatile fraction of food matrices”**

Carlos Bicchi, Chiara Cordero, Erica Liberto, Patrizia Rubiolo, Barbara Sgorbini  
Journal of Chromatography A, 2004 (en prensa)  
Disponible en [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

En este reciente artículo se describe por primera vez la aplicación de la SPDE al análisis de volátiles en alimentos, evaluándose la influencia de los distintos parámetros de operación de la SPDE sobre la recuperación de una mezcla de patrones de alta volatilidad, elegidos por su presencia común en dicho tipo de muestras. Una vez optimizadas las condiciones experimentales, la técnica se aplicó al análisis por GC-MS de muestras reales de café, plátano, vino y romero, comparándose estos resultados con los obtenidos en el fraccionamiento por SPME de su vapor confinado (HS-SPME).

Los factores de concentración, calculados como la relación entre las áreas obtenidas en el fraccionamiento por cada una de estas técnicas (SPDE o HS-SPME) y en el muestreo del espacio de cabeza estático, resultaron superiores para la mayor parte de los analitos en estudio en el caso de la SPDE, siendo entre 3-5 veces mayores que los de la HS-SPME para los componentes más volátiles.

Si desea hacerse socio de la SECyTA rellene y envíe el siguiente boletín de inscripción, acompañado de la correspondiente autorización bancaria a:

Dra. Mercedes Torre  
Departamento de Química Analítica e Ingeniería Química  
Facultad de Química. Universidad de Alcalá  
28871-Alcalá de Henares, Madrid  
E-mail: mercedes.torre@uah.es

Cuota año 2004: 30 €

- Señale la dirección en la que desea recibir la correspondencia  
Por favor, envíe un cheque por la cuota del primer año.  
 Autorizo a incluir mi correo electrónico en la web de la SECyTA

**SOCIEDAD ESPAÑOLA  
de CROMATOGRAFÍA y TÉCNICAS AFINES**

**HOJA DE INSCRIPCIÓN**

Apellidos ..... Nombre .....  
 Ciudad ..... Código postal .....  
Calle ..... núm. ....  
Teléfono ..... Correo electrónico .....  
 Industria u organización .....  
..... Ciudad ..... Código postal .....  
Calle ..... núm. ....  
Teléfono ..... FAX ..... Correo electrónico .....  
Firma

**DATOS BANCARIOS**

Banco/Caja de Ahorros .....  
Sucursal .....  
Dirección .....  
D. ....  
con domicilio en .....  
y con cta. cte. / libreta de ahorro núm. .... en esta  
sucursal, ruego a usted se digne dar las órdenes oportunas para que con cargo a dicha cuenta sean abonados  
los recibos de mi cuota anual de socio que les serán presentados al cobro por la Sociedad Española de  
Cromatografía y Técnicas Afines (SECyTA).  
Atentamente le saluda,

Firma

Por favor, rellene los datos bancarios en el formato:

/ \_ \_ \_ \_ / \_ \_ \_ \_ / \_ \_ / \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ /  
Entidad Oficina D.C. Número de cuenta



# EMPRESAS colaboradoras

## PROTECTORAS

- AGILENT TECHNOLOGIES  
SPAIN, S.L.  
Ctra. N-VI, km 18,200  
28230 LAS ROZAS (Madrid)
- HUCÖA ERLLOSS, S.A.  
Luis I, 9 - Edificio Hucoa  
28031 MADRID
- PERKIN ELMER ESPAÑA, S.L.  
Avda. Encuartes, 19  
28760 TRES CANTOS (Madrid)
- THERMO ELECTRON CORPORATION  
Sepúlveda, 7 - A  
28108 ALCOBENDAS (Madrid)
- WATERS CROMATOGRAFÍA, S.A.  
Entenza, 24  
08015 BARCELONA

## ASOCIADAS

- ALAIR LIQUIDE ESPAÑA, S.A.  
Paseo de la Castellana, 35  
28046 MADRID
- ALFAQUIMIA, S.L.  
Santa Engracia, 43  
28010 MADRID
- GILSON INTERNATIONAL B.V.  
Apartado de Correos, 1075  
28830 SAN FERNANDO DE HENARES (Madrid)
- GOMENSORO, S.A.  
Aguacate, 15  
28044 MADRID
- IZASA, S.A.  
Aragoneses, 13  
Polígono Industrial Alcobendas  
28100 ALCOBENDAS (Madrid)
- KONIK-TECH, S.A.  
Ctra. de Cerdanyola, 73  
08190 SANT CUGAT DEL VALLÉS (Barcelona)
- INGENIERÍA ANALITICA, S.L.  
Ctra. Cerdanyola, 65-67  
08190 SANT CUGAT DEL VALLÉS  
(Barcelona)
- MILLIPORE IBÉRICA, S.A.  
Avda. Llano Castellano, 13  
28034 MADRID
- SCHARLAB, S.L.  
La Jota, 86  
08016 BARCELONA
- S.I.A. Enginyers, S.A.  
Llacuna, 162  
08018 BARCELONA
- SOCIEDAD ESPAÑOLA DE  
CARBUROS METALICOS  
Plaza de Cronos, 5  
28037 MADRID
- SUGELABOR  
Sicilia, 36  
28038 MADRID
- TEKNOKROMA  
Camí de Can Calders, 14  
08190 SANT CUGAT DEL VALLÉS  
(Barcelona)
- VARIAN-IBÉRICA, S.L.  
Avda. Pedro Diez, 25, 3ª  
28019 MADRID
- VERTEX TECHNICS, S.L.  
Comercio, 12-14 bajos  
08902 HOSPITALET DE LLOBREGAT  
(Barcelona)
- VWR International - MERCK EUROLAB, S.A.  
Polígono Merck  
08100 MOLLET DEL VALLÉS  
(Barcelona)

les. Ciertos casos de baja recuperación para compuestos muy polares pueden ser debidos a la baja polaridad del PDMS utilizado como fase extractante, por lo que la selección entre otros recubrimientos poliméricos disponibles para las agujas de SPDE permitiría maximizar la recuperación en función de las características físico-químicas de cada analito

La precisión en el análisis por SPDE fue, en general, ligeramente superior a la de la SPME, siendo suficiente (valores de R.S.D. inferiores al 10% para todos los compuestos analizados) para la caracterización a partir de las concentraciones de sus compuestos volátiles de las muestras analizadas

Ana Cristina Soria

### **NUEVOS SOCIOS (Cont.)**

*(Viene de la pág 65)*

García Martínez, Diana  
Fac. CC. Experimentales y Salud  
Univ. SAN PABLO-CEU  
Ctra. Boadilla, Km 5,3. Montepríncipe  
28668 BOADILLA DEL MONTE (Madrid)

Del Olmo Morales, Beatriz  
Fac. CC. Experimentales y Salud  
Univ. SAN PABLO-CEU  
Ctra. Boadilla, Km 5,3. Montepríncipe  
28668 BOADILLA DEL MONTE (Madrid)

Baena Rios, Beatriz  
Fac. CC. Experimentales y Salud  
Univ. SAN PABLO-CEU  
Ctra. Boadilla, Km 5,3. Montepríncipe  
28668 BOADILLA DEL MONTE (Madrid)

Maeso Nava, Nuria  
Fac. CC. Experimentales y Salud  
Univ. SAN PABLO-CEU  
Ctra. Boadilla, Km 5,3. Montepríncipe  
28668 BOADILLA DEL MONTE (Madrid)

De la Fuente García, Esther  
Inst. Química Orgánica (CSIC)  
Juan de la Cierva, 3  
28006 MADRID

Ruiz Matute, Ana Isabel  
Inst. Química Orgánica (CSIC)  
Juan de la Cierva, 3  
28006 MADRID

Guadayol Gállego, Marta  
Dpto. Ecotecnología, Lab. Espectrometría  
IIQAB (CSIC)  
Jordi Girona, 18-26  
08034 BARCELONA

Cortes Simarro, José Manuel  
Dpto. Química Física  
E.U. Magisterio, U. Castilla-La Mancha  
Plaza de la Universidad, s/n  
02071 ALBACETE

Martínez Gómez, María Amparo  
Calle Larga, 15, 2º  
12480 SONEJA (Castellón de la P.)

Anaya Benavides, Ivan Atilio  
Institut Quimic de Sarria  
Via Augusta, 390  
08017 BARCELONA

Busto Busto, Olga Facultad de Enología  
Univ. Rovira i Virgili  
Ramón y Cajal, 70  
43005 TARRAGONA

Sedano Pérez, Rosa  
Serv. Interdepartamental Investigación  
Fac. Ciencias (UAM)  
Ctra. Colmenar, Km 15  
28049 CANTOBLANCO (Madrid)

Lolo Aira, Manuel  
Rua da Pomba, 12-14, 2ºC  
27004 LUGO



# INFORMACIONES

## CALENDARIO DE ACTIVIDADES

### **HPCE 2004: 17<sup>th</sup> International Symposium on Microscale Separations and Analysis.**

El congreso tendrá lugar en Salzburgo, Austria del 8 al 12 de Febrero de 2004.

Para más información contactar con:

Congress Secretariat, Mrs Ina Kaehler, PCO Tyrol Congress, Rennweg 3, A-6010 Innsbruck, Austria

Tel.: (43-512) 575-600

Fax: (43-512) 575-507

E-mail: [c.kaehler@congress-innsbruck.at](mailto:c.kaehler@congress-innsbruck.at)

O con:

Professor Wolfgang Lindner,

E-mail: [Wolfgang.Lindner@univie.ac.at](mailto:Wolfgang.Lindner@univie.ac.at)

URL: [www.hpce2004.at](http://www.hpce2004.at)

### **Europt(r)ode VII: 7<sup>th</sup> European Conference on Optical Chemical Sensors and Biosensors.**

El congreso tendrá lugar en Madrid del 4 al 7 de Abril de 2004.

Para más información contactar con:

Dr. Maria Cruz Moreno-Bondi, Laboratory of optical Sensors, Department of Analytical Chemistry, Universidad Complutense de Madrid, E-28040 Madrid, Spain.

Tel.: (34-91) 394-4196;

Fax: (34-91) 394-4329;

E-mail: [mcmbron-di@quim.ucm.es](mailto:mcmbron-di@quim.ucm.es) or [europtrode7@qui-m.ucm.es](mailto:europtrode7@qui-m.ucm.es);

URL: <http://www.ucm.es/info/eoptode7/festem.com/FESTEMcongress.html>

### **8<sup>th</sup> World Congress on Biosensors.**

El congreso tendrá lugar en Granada del 24 al 26 de Mayo de 2004.

Para más información contactar con:

April Williams, Biosensors 2004 Congress Secretariat, Elsevier, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK.

Tel.: (44-1865) 843-089;

Fax: (44-1865) 843-958;

E-mail: [a.Williams@elsevier.com](mailto:a.Williams@elsevier.com);

URL: [www.biosensors-congress.com](http://www.biosensors-congress.com)

### **7<sup>th</sup> Italian Conference on Supercritical Fluids and Their Applications.**

El congreso tendrá lugar en Trieste, Italia del 13 al 16 de Junio de 2004.

Para más información contactar con:

F. Brionne, ISASF-ENSIC, 1 Rue Grandville, B.P. 451, F-54001 Nancy Cedex, France.

Tel.: (+33-3) 8317 5003; Fax: (+33-3) 8335 0811;

E-mail: [brionne@ensic.inpl-nancy.fr](mailto:brionne@ensic.inpl-nancy.fr);

URL: <http://www.isasf.net/ISASF/anglais/main.htm>

### **Chirality-2004: 16th International Symposium on Chirality.**

El congreso tendrá lugar en New York, NY, USA del 11 al 14 de julio de 2004

Para más información contactar con:

Janet Cunningham, Barr Enterprises, PO Box 279, Walkersville, MD 21793, USA.

Tel.: (1-301) 668-6001

Fax: (1-301) 668-4312

E-mail: [Janetbarr@aol.com](mailto:Janetbarr@aol.com)

URL: <http://www.nyu.edu/chirality>

### **HPLC-2004: 28th International Symposium & Exhibit on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques.**

El congreso tendrá lugar en Philadelphia, PA, USA del 12 al 14 de junio de 2004.

Para más información contactar con:

Contact: Janet Cunningham, Barr Enterprises, PO Box 279, Walkersville, MD 21793, USA.

Tel.: (1-1-301) 898-3772

Fax: (1-1-301) 898-5596

E-mail: [Janetbarr@aol.com](mailto:Janetbarr@aol.com)

### **ITP 2004: 14th International Symposium on Capillary Electroseparation Techniques.**

El congreso tendrá lugar en Roma, Italia del 13 al 15 de septiembre de 2004.

Para más información contactar con:

Dr S. Fanali or Mr M. Cristalli, Istituto di Metodologie Chimiche, C.N.R., P.O. Box 10, 00016 Monterotondo Scalo, Italia.

Tel.: (39-06) 9067-2723

Fax: (39-06) 9067-2269

E-mail: [michele.cristalli@imc.cnr.it](mailto:michele.cristalli@imc.cnr.it)

URL: [www.itp2004.mlib.cnr.it](http://www.itp2004.mlib.cnr.it)

### **27<sup>th</sup> International Symposium on Capillary Chromatography**

El congreso tendrá lugar en Riva del Garda, Italia de 31 de Mayo al 4 de Junio de 2004.

Para más información contactar con:

Dr. Pat Sandra

E-mail: [pat.sandra@richrom.com](mailto:pat.sandra@richrom.com)

### **MicroTAS 2004: The Eighth International Conference on Micro Total Analysis Systems**

El congreso tendrá lugar en Malmö, Suecia del 26 al 30 de Septiembre de 2004.

Para más información:

Website: [www.microTAS2004.lu.se](http://www.microTAS2004.lu.se)

## CONGRESOS CELEBRADOS

**27<sup>th</sup> Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques**

Niza (Francia), 15-19 junio de 2003

La vigésimo séptima edición del *Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques (HPLC2003)*, organizado por Manifestations et Communications Internationales (MCI), se celebró en el Centro Acrópolis de Niza (Francia) del 15 al 19 de junio de 2003. El comité organizador estuvo presidido por el Profesor Antoine-Michel Siouffi (*Université Aix-Marseille III*, Francia). El comité científico estuvo formado por 18 investigadores de reconocido prestigio internacional, entre ellos el Profesor Emilio Gelpí. Como en ediciones anteriores, varias sociedades colaboraron en la realización del Symposium, en esta ocasión, 4 francesas y 6 de otros países, entre ellas la SECyTA.

Previo al Symposium, se realizaron tres cursos: "*High efficiency enantiomeric separations*", "*Troubleshooting HPLC separations*" y "*Instrument qualification and method validation in capillary electrophoresis in the context of the pharmaceutical industry*", encaminadas a las separaciones enantioméricas y problemas en las separaciones por HPLC y a validaciones en electroforesis capilar en la industria farmacéutica. Tales cursos, tuvieron lugar el domingo 15 de junio.

La inauguración del congreso tuvo lugar la mañana del lunes 16 de junio a cargo del Profesor Antoine-Michel Siouffi, seguida de dos conferencias plenarias: "*Recent development of LC/MS and LC/MS/MS in forensic toxicology*" a cargo de Pascal Kintz (Institut de Médecine Légale, Francia) y "*Molecular transport through nanoscale channels*" a cargo de J. Michael Ramsey (Oak Ridge National Laboratory, Estados Unidos). En la ceremonia de inauguración del congreso se entregaron seis becas de asistencia para estudiantes, financiadas por la Fundación Halasz, de las cuales, una fue para la Sra. Sónia Sentellas (Universidad de Barcelona).

En cuanto al programa científico, éste se caracterizó por 103 comunicaciones orales y conferencias, y 610 comunicaciones en formato de póster realizadas por científicos y empresas asistentes. Dichas comunicaciones abarcaron diversos campos temáticos: aplicaciones medioambientales, análisis de aguas y alimentos, proteómica, preparación de muestra, bioanalítica, análisis clínico, control de calidad, validación de métodos, etc

Dentro de los trabajos científicos presentados, cabe destacar, los grandes avances en el campo de la proteómica, reflejado en las 3 sesiones de las 20 de las que constó el congreso. En cuanto a la cromatografía de líquidos las novedades más destacables consistieron en el desarrollo de un elevado número nuevas fases estacionarias, capaces trabajar a temperaturas extremas, para disminuir los tiempos de análisis y mejorar la eficacia en las separaciones, además de soportar pH extremos y de poseer selectividades muy diversas de las que presentan las columnas utilizadas hasta el momento. Asimismo se han sintetizado numerosas fases estacionarias de naturaleza monolítica. La electroforesis capilar, en sus diversas modalidades fue otro de los temas con un papel destacado, tanto por sus aplicaciones en el campo de la proteómica, como por el desarrollo de métodos en electrocromatografía o su acoplamiento con otras técnicas.

La participación de las casas comerciales durante la realización del Symposium ha sido importante, participando alrededor de 78 que exhibieron sus productos y novedades.

También se realizaron seminarios por parte de casas comerciales, como las de Dionex, VWR, LC Packings, Agilent y ACD.

Durante el congreso, sólo hubo un "*Workshop Industry*", realizada el martes 17, cuyo tema principal fue "*Assay Method Validation. Does universal guideline exist*".

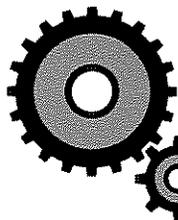
Finalmente, el congreso fue clausurado en una sesión plenaria por el Profesor Antoine-Michel Siouffi la tarde del jueves 19 de junio. En la ceremonia de clausura se hizo entrega de los premios a las presentaciones en forma de póster por parte del Sr. Ron Majors (Agilent Technologies), y se invitó a todos los asistentes al Symposium a la participación de los próximos congresos HPLC 2004 y 2005 que tendrán lugar en Filadelfia (Estados Unidos) del 12 al 18 de Junio y Estocolmo (Suecia) del 26 al 30 de Junio, respectivamente.

**Oscar Núñez**

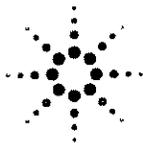
*Dpt. Química Analítica  
Universidad de Barcelona  
Barcelona*

**Verónica Galli**

*Sección Química Analítica  
Universidad San Pablo CEU  
Madrid*



# NOVEDADES TÉCNICAS



**Agilent Technologies**

Innovating the HP Way

El primer sistema GC/MS con fuente de iones inerte sólida de la industria, de Agilent Technologies, proporciona una sensibilidad hasta tres veces superior para algunos compuestos activos

Sensibilidad y fiabilidad ideales para análisis medioambientales y de seguridad alimentaria así como aplicaciones forenses y de defensa

Agilent Technologies Inc. (NYSE: A) ha presentado el primer sistema comercial de cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC/MS) que incorpora una fuente de iones inerte sólida. Diseñado para su integración con los punteros cromatógrafos de gases Agilent, el detector selectivo de masas (MSD) inerte Agilent 5973 es hasta tres veces más sensible que los sistemas GC/MS convencionales en el análisis de ciertos compuestos activos

El MSD inerte 5973 reduce la degradación de los compuestos activos, proporcionando una mejor calidad espectral y mayor fiabilidad. Permite realizar análisis exactos y fiables de compuestos difíciles de analizar tales como ciertos pesticidas y fármacos en matrices complejas. Aunque es adecuado para cualquier análisis GC/MS, su sensibilidad y fiabilidad lo hacen particularmente idóneo para análisis medioambientales y de seguridad alimentaria así como aplicaciones forenses y de defensa.

## Mayor sensibilidad y fiabilidad

Los sistemas GC/MS convencionales utilizan fuentes de iones de acero inoxidable, que pueden reaccionar con los compuestos activos de una muestra y distorsionar los resultados obtenidos de los espectros de masas. Otros sistemas incorporan una fuente con recubrimiento inerte, que puede desaparecer con el tiempo como consecuencia de las sucesivas limpiezas y el trabajo de rutina. El MSD inerte Agilent 5973 es el primer sistema GC/MS con una fuente de iones inerte sólida, que le confiere una excepcional sensibilidad y fiabilidad durante largos periodos de tiempo.

La nueva fuente de iones ofrece una sensibilidad superior, mejorando en hasta tres veces la respuesta al analito para algunos compuestos; los mayores porcentajes de ganancia se obtienen a concentraciones bajas, para

las que la detección puede resultar problemática. Las correspondientes mejoras en la calidad espectral elevan la confianza en las coincidencias obtenidas en búsquedas en librerías. Las necesidades de mantenimiento se reducen en gran medida, ya que hasta los compuestos más activos difícilmente se adhieren a la superficie lisa e inerte de la fuente. Además, la nueva fuente inerte puede trabajar a temperaturas más altas, lo que supone una ventaja añadida para el análisis de compuestos con alto punto de ebullición

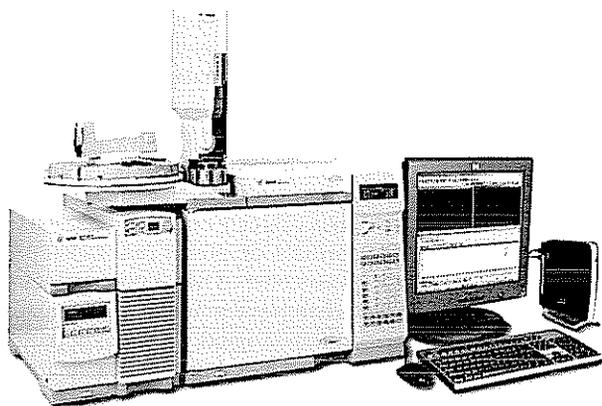
## Software ChemStation para MSD mejorado

El MSD inerte Agilent 5973 incluye una versión mejorada del software ChemStation para MSD de Agilent, que permite controlar dos MSD Agilent serie 5973 desde una misma estación de trabajo. Otras mejoras incorporadas al software son una mayor simplicidad en la navegación y configuración de listas de muestras, hojas de cálculo compatibles con Microsoft® Excel más sencillas de usar y compatibilidad con los sistemas operativos Microsoft Windows® 2000 y XP.

## Disponibilidad

El MSD inerte Agilent 5973 está disponible para realizar pedidos desde el 1 de septiembre. Los clientes con sistemas MSD Agilent serie 5973 existentes pueden actualizar sus equipos con la adquisición del kit de actualización de la fuente de iones inerte 5973. Agilent ofrece un 20% de descuento a los usuarios de equipos 5973 elegibles que opten por la actualización antes del 1 de marzo de 2004.

Hay más información disponible acerca del MSD inerte Agilent 5973 en la dirección [www.agilent.com/chem/inert](http://www.agilent.com/chem/inert).



## AGILENT TECHNOLOGIES PRESENTA SOLUCIONES DE SOFTWARE FLEXIBLES PARA HPLC PREPARATIVA

GINEBRA, Suiza, 3 de noviembre de 2003 -- Agilent Technologies Inc (NYSE: A) anunció hoy la disponibilidad de nuevas soluciones de software para el sistema de purificación mediante cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) Agilent Serie 1100. Los nuevos módulos de software para la ChemStation de Agilent proporcionan funcionalidad flexible para HPLC preparativa, permitiendo a los usuarios comenzar con una solución básica y añadir luego módulos para cubrir necesidades específicas

La plataforma de purificación Agilent Serie 1100 se utiliza ampliamente en la industria farmacéutica para el aislamiento y la purificación de compuestos. Puede configurarse con una amplia gama de módulos de hardware, incluyendo bombas, inyectores automáticos, colectores de fracciones y detectores para optimizar la recuperación y pureza para distintas cantidades de muestra. La flexibilidad del sistema en cuanto a hardware se amplía ahora también al software con la disponibilidad de los siguientes módulos:

- La solución de purificación básica es de fácil utilización y proporciona soporte para el cumplimiento de la norma 21 CFR, Parte 11 de la FDA por parte del sistema de purificación.
- La solución de purificación avanzada integra el flujo de trabajo de la purificación y gestiona con facilidad un alto número de muestras.
- La solución de purificación de acceso inmediato es ideal para usuarios no expertos y ofrece una gestión flexible del sistema para accesos seguros.

Cada una de las soluciones incluye asimismo el navegador de datos ChemStation de Agilent, que permite la consulta remota de los resultados y una rápida configuración de informes de pureza.

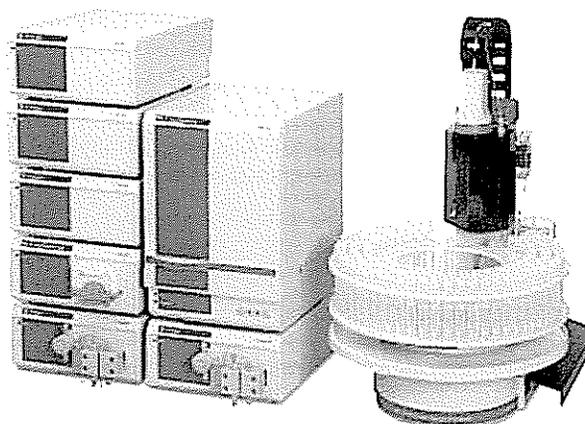
Hay disponible más información acerca del nuevo software de purificación de Agilent en [www.agilent.com/chem/purification](http://www.agilent.com/chem/purification).

# Gomensoro S.A.

## CROMATOGRAFO IÓNICO "ADVANCED" DE METROHM: EL MUNDO COMPLETO DE LA CROMATOGRAFÍA IÓNICA

### Nuevos Sistemas ADVANCED IC:

La nueva línea para Cromatografía Iónica de METROHM ofrece el mayor grado de funcionalidad, construcción lógica y software inteligente para utilizar la técnica de Cromatografía Iónica del modo más fácil e intuitivo.



Esto significa que por un lado es un placer trabajar con los sistemas de Cromatografía Iónica de METROHM, y por otro lado ayuda a reducir costos de mantenimiento de manera muy efectiva.

Vd. conseguirá la instrumentación de confianza debido a la gran experiencia de METROHM; no importa si se decide por un Cromatógrafo Iónico Compacto, el Sistema Advanced IC o uno de los dos ICs Online. Todos los sistemas de Cromatografía Iónica METROHM se caracterizan por la perfecta armonía de todos sus componentes individuales.

Todo esto garantiza un mínimo tiempo para servicio y mantenimiento. Gracias a la alta calidad de los materiales y al diseño inteligente del producto, los costes para su funcionamiento son decididamente bajos.



Además, el supresor aniónico MSM tiene un periodo de garantía de 10 años.

## Ventajas del sistema ADVANCED IC:

**PRECISO:** Desde "ppm" hasta "ppt".  
Desde "miligramos" hasta "nanogramos".

**FLEXIBLE:** "inline" - diálisis.  
- ultrafiltración.  
- neutralización.  
- eliminación de matriz.

**SENCILLO:** 1 clic de ratón es suficiente  
(Software IC Cap).  
Diálogo multilingüe.  
Conforme con la FDA 21 CFR Parte 11.

**ECONOMICO:** Bajo coste para su funcionamiento.  
10 años de garantía para el Supresor MSM.

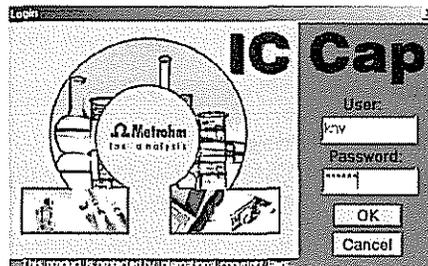
En resumen, el nuevo Cromatógrafo Iónico Advanced IC de METROHM está basado en el sistema Modular IC pero tanto el hardware como el software han sido significativamente mejorados, de manera que con el Advanced IC se pueden conseguir todavía mejores resultados en el análisis de aniones y cationes, ambos con y sin supresión química.

Por ejemplo, la bomba de alta presión 818 viene ahora equipada con la última generación de control electrónico, de modo que el flujo del eluyente es extremadamente preciso y prácticamente libre de pulsaciones.

En el Centro de Separación 820 se ha incluido un sistema para el calentamiento de las columnas; con esto se asegura la estabilidad de temperatura óptima en todo el sistema.

## Metrodata software IC Cap: la Cromatografía Iónica como un juego de niños.

El software que hace la Cromatografía Iónica más fácil todavía. Hasta los sistemas más complejos pueden ser utilizados de manera muy confortable. ¿Cómo?: El personal cualificado en Cromatografía Iónica configura el sistema de la forma habitual. El IC Cap crea una nueva pantalla encima del software Metrodata IC Net. Entonces, el usuario solo verá los controles que son absolutamente necesarios. En el caso más sencillo solo hay dos botones marcados con <<Start>> y <<Stop>>. Esto significa que los técnicos pueden funcionar con el Cromatógrafo Iónico sólo tras un corto periodo de formación. El Administrador es el único que decide qué se puede mostrar y con qué se puede operar.



- Libre configuración del Cromatógrafo Iónico.
- El análisis empieza con un solo clic de ratón.
- Calibración automática.
- Determinación de valores mínimos y máximos.
- Mensajes de error previamente definidos, p.e. «valor de cloruros demasiado alto»
- Sencilla guía de usuario.
- «Cualquier» idioma para diálogo.

Chino	Francés	Portugués
Alemán	Japonés	Sueco
Inglés	Coreano	Español

El innovador sistema Advanced IC de METROHM está totalmente controlado por el PC. El número de controles sobre los instrumentos se han reducido al mínimo absoluto. La parte química húmeda se ha separado completamente de las partes electrónicas y controles.



La información más completa y detallada la podrá obtener en el nuevo catálogo de 56 páginas donde se incluye toda la gama de Cromatógrafos Iónicos METROHM. Desde los sistemas Compactos IC hasta los sistemas modulares Advanced IC y los sistemas Online. Esta gama tan amplia de instrumentos en cromatografía iónica le asegura la solución más adecuada a su problema analítico.

Para mayor información póngase en contacto con:

GOMENSORO, S.A.  
C/Aguacate, 15  
28044 MADRID  
Tlf: 91 508 65 86. Fax: 91 508 65 11  
Email: ventas@gomensoro.com



**VERTEX**

Technics S.L.

**LOS NUEVOS SISTEMAS REAGENT-FREE IC DE DIONEX. EL FUTURO DE LA CROMATOGRAFÍA IÓNICA: LA CROMATOGRAFÍA IÓNICA SIN REACTIVOS.**

Dionex ha desarrollado los nuevos sistemas REAGENT-FREE IC, un nuevo concepto de Cromatografía Iónica, para alcanzar la máxima productividad y reproducibilidad en el análisis de iones

**Generación Automática de Eluyentes**

Tan sólo partiendo de agua desionizada, se generan automáticamente eluyentes de elevada pureza. Se gana tiempo al no tener que preparar ni eluyentes ni regenerantes. Se ahorra trabajo y coste, evitándose así mismo los errores asociados a la preparación manual de eluyentes. Además son muy fáciles de manejar.

Todo ello repercute en una mejora de la reproducibilidad.

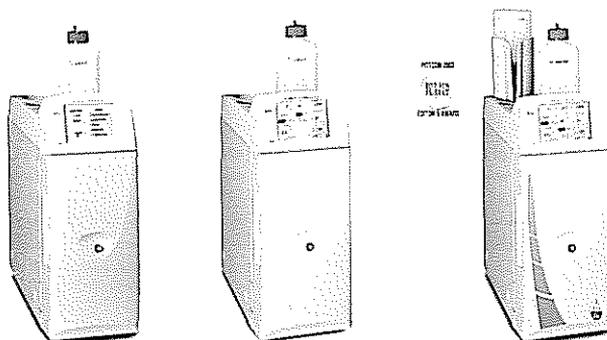
Los nuevos sistema RFIC permiten aprovechar las ventajas de trabajar con eluyentes basados en hidróxido:

- Rango más amplio de linealidad por conductividad del analito.
- Mayor sensibilidad.
- Es posible realizar gradientes de forma fácil y de rutina

**Columnas Trampa regeneradas en continuo**

Las columnas trampa CR-TC eliminan los contaminantes aniónicos en las aplicaciones de aniones.

Se eliminan los contaminantes procedentes del agua de alimentación, proporcionando un ruido de fondo muy bajo y casi nula deriva operando con gradiente.



ICS-1000	ICS-1500	ICS-2000
<b>CARACTERÍSTICAS ESTÁNDAR:</b>		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bomba de doble pistón.</li> <li>• Célula de conductividad digital termostalizada</li> <li>• Supresión electrolítica.</li> <li>• Software de control Chromeleon 6 SE</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bomba de doble pistón</li> <li>• Célula de conductividad digital termostalizada</li> <li>• Supresión electrolítica</li> <li>• Software de control Chromeleon 6</li> <li>• Calefactor de columnas</li> <li>• Panel de control frontal con pantalla táctil</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bomba de doble pistón</li> <li>• Célula de conductividad digital termostalizada</li> <li>• Supresión electrolítica</li> <li>• Software de control Chromeleon 6</li> <li>• Calefactor de columnas</li> <li>• Panel de control frontal con pantalla táctil</li> <li>• Generador de Eluyentes en línea, incorporado</li> </ul>
<b>OPCIONES</b>		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Desgasificación en línea por vacío</li> <li>• Calefactor de columnas.</li> <li>Ampliación al Software Chromeleon 6 control total</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Desgasificación en línea por vacío</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Desgasificación en línea por vacío</li> </ul>



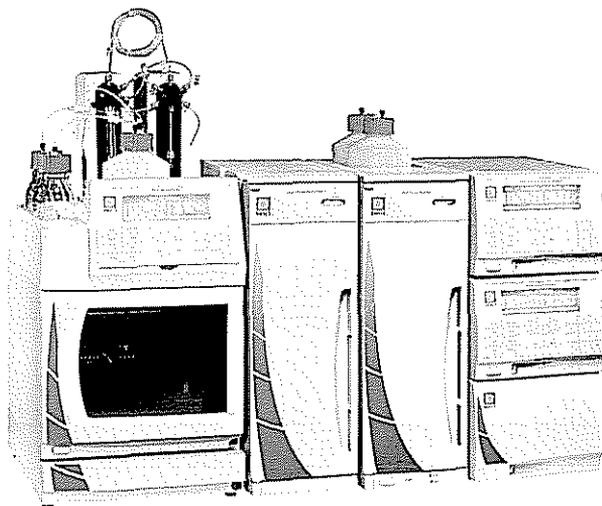
## Supresoras de Auto-regeneración

La Supresión Química sin regenerantes.

### ICS-2500

El Cromatógrafo Iónico ICS-2500 corresponde a la gama más alta en sistemas de Cromatografía Iónica Regent-Free.

Su tecnología incluye un Generador de Eluyentes EG-50 que le permite desarrollar análisis reproducibles de ultratrazas, en gradiente, e identificar componentes en las matrices más complejas.



Se trata de un equipo modular, compuesto por:

1. Bombas de doble pistón: en Serie y en Paralelo
2. Detectores de conductividad, electroquímicos, Absorbancia UV-Vis y Diodo Array UV-Vis3.-
3. MSQ Detector de Espectrometría de masas
4. Módulos de columnas
5. Generador de Eluyentes EG50
6. Automuestreadores AS40 y AS50

Los nuevos equipos ICS Reagent-Free, vienen descritos en el nuevo catálogo VERTEX de Analítica y Técnicas Preparativas.

Of. Barcelona	93 223 33 33
Of. Madrid	93 324 00 14
Of. Bilbao	93 447 19 99
Of. Valencia	93 348 90 92
Of. A coruña	93 181 66 46

**Un Experto Extra  
en su laboratorio:**

# ELITE LaChrom



## El nuevo Sistema de HPLC

LaChrom® Elite con sus nuevos "asistentes virtuales" puede automatizar y simplificar gran parte de las tareas habituales en HPLC, lo que le ahorra tiempo y esfuerzo en el laboratorio.

- ★ Especificaciones excepcionales en términos de eficacia y fiabilidad
- ★ Apto para todo tipo de columnas, desde 1 mm i.d. hasta ultrarrápidas
- ★ Satisface las exigencias de la FDA, GMP y otros entornos de calidad
- ★ Estación cromatográfica tipo Client / Server
- ★ Valida su sistema y métodos automáticamente
- ★ ¡Incluso puede desarrollar métodos de HPLC de forma automática;

**LaChrom® Elite:**

**¡Es como tener un Experto en HPLC Extra en su laboratorio!**

VWR International S.L. Instrumentación Cromatografía  
Polígono Merck. 08100 Mollet del Vallés



Tel.: 93 485 14 09  
Fax: 93 485 30 92  
www.vwr.com  
cromatografia@es.vwr.com

**Software Empower™.** ¿Quién dijo que un software para cromatografía debía ser complicado?

**Micromass® MS Technologies.** Una forma fácil de encontrar respuestas.

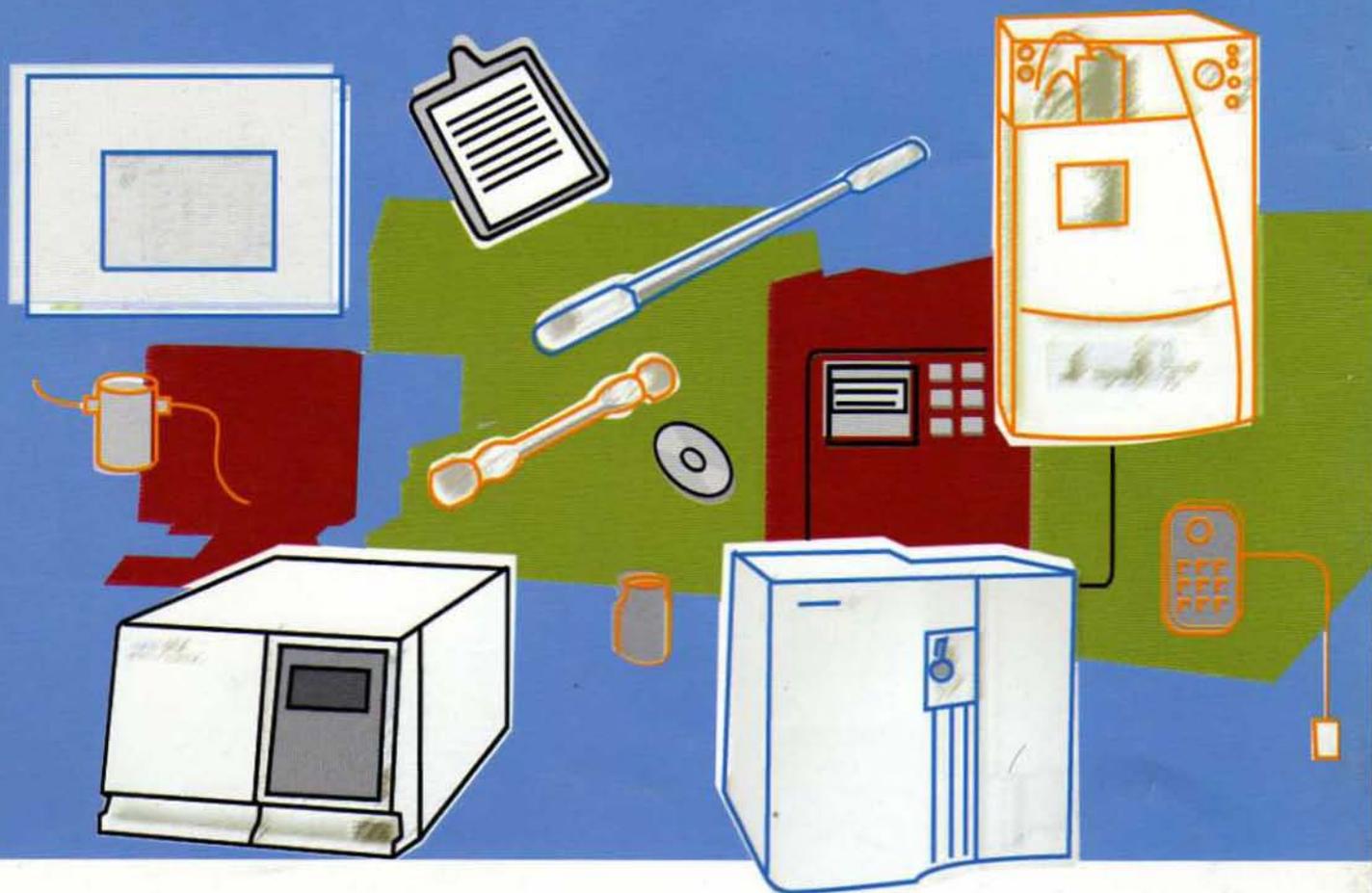
**Columnas XTerra®.** Separaciones sin límites.

**Sistemas HPLC Alliance®.** Siempre en marcha. Siempre funcionando.

**Productos para EFS Oasis®.** La solución a cualquier reto en preparación de muestras.

**Columnas Atlantis™.** Diseño inteligente para la retención de compuestos polares.

**Programas Connections® Performance Assurance.** Garantía de óptimo funcionamiento de la instrumentación y control del gasto.



## Soluciones innovadoras. Puntualmente.

El compromiso de Waters es colaborar en que cada laboratorio alcance su máxima productividad aún cuando las exigencias en cumplimiento de normativas u otros aspectos aumenten. El compromiso de facilitar las tecnologías innovadoras que cada cliente necesita, cuando las necesita. Somos Waters. Somos puntuales. Si quiere conocernos mejor, visite [www.waters.com](http://www.waters.com).

**Waters**  
RIGHT ON TIME.