



Academia de Ciencias de la Región de Murcia

CONCENTRACIÓN DE LA MUESTRA ANALÍTICA: EL TAMAÑO IMPORTA

Discurso de ingreso leído por el Académico Electo

Ilmo. Sr. D. Manuel Hernández Córdoba

en el acto de la Sesión Solemne de Toma de Posesión
como Académico de Número celebrado
el día xx de mayo de 2018

Murcia 2018



Este discurso se ha impreso con subvención de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia, a quien agradecemos su ayuda.

Todos los derechos reservados. Queda prohibida, salvo excepción prevista en la Ley, cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública y transformación de esta obra sin contar con autorización de los titulares de la propiedad intelectual. La infracción de los derechos mencionados puede ser constitutiva de delito contra la propiedad intelectual (arts. 270 y ss. del Código Penal).

© Academia de Ciencias de la Región de Murcia, 2018.

© Manuel Hernández Córdoba

I.S.B.N.: 978-84-

Depósito Legal: MU

Impresión: Compobell S.L., Murcia

Índice general:

Agradecimiento.....	3
PRIMERA PARTE. La concentración es muy elevada: hay que diluir para poder medir.....	5
SEGUNDA PARTE. La concentración es muy baja: hay que concentrar para poder medir.....	15
EPÍLOGO.....	31
Discurso de contestación.....	36
Principal bibliografía del Grupo AIM en relación directa con el tema por orden cronológico.....	44

AGRADECIMIENTO

Excmo. Sr. Presidente de la Academia de Ciencias de la Región de Murcia

Excmos e Ilmos Académicos y Autoridades

Compañeros y amigos todos,

Señoras y Señores,

Es para mí un honor y una satisfacción personal estar aquí y ahora para formalizar la toma de posesión como Académico de número de esta ilustre Institución, y estimo de justicia manifestar mi agradecimiento, tanto a la Academia que me acoge en su seno como a los muchos amigos y compañeros que han hecho posible este acto. Gracias muy especiales he de dar a mi amigo y compañero Profesor Alberto Requena, amigo de los de antes, de los de siempre, de las amistades que se forjan en la juventud y resisten el paso del tiempo y los avatares de la vida. Me consta que junto con otros colegas y amigos como los Profesores Cecilio Vidal y Alberto Tárraga ha sido promotor de este acto y a ellos, como a otros compañeros ya Académicos, debo mi presencia aquí.

El quehacer científico no es obra de una persona, sino de un grupo de trabajo que se esfuerza en desarrollar una línea de investigación buscando la mejora del conocimiento. No se reconoce la labor de un individuo sino de un grupo y esto hay que decirlo alto y claro. Tuve en su momento la oportunidad de disfrutar de buenos maestros, los Profesores Francisco Sierra y Concepción Sánchez-Pedreño, que me enseñaron el camino e inculcaron el interés por el trabajo bien hecho. Aprendí mucho también de los Profesores Tomás Pérez Ruíz y María del Carmen Martínez Lozano, con quienes compartí trabajo experimental y largas e intensas discusiones. He de reconocer que tuve suerte al disponer de tales maestros, cada uno con una faceta, todas complementarias del mismo interés en el conocimiento de la Ciencia.

Si tuve suerte con mis maestros, puedo afirmar que seguí siendo muy afortunado pues encontré en el trabajo un grupo de compañeros a quienes debo lo poco o mucho que haya podido conseguir. Lo que aquí voy a exponer para cumplir con el protocolo es una parte de la labor realizada por un grupo. El Profesor Ignacio López García y las Profesoras Pilar Viñas y Natalia Campillo constituyen el núcleo de este grupo y para mí representan mucho más que colegas, compañeros o amigos. Son de hecho mi familia pues, aunque no estemos unidos por lazos de sangre lo estamos por el trato diario, la confianza y el respeto mutuo. Gracias de todo corazón por confiar en mí y honrarme con su amistad. Gracias he de dar, asimismo, a todas las personas que han pasado por el laboratorio para completar su formación. Puesto que no puedo citarlas a todas, personalizaré mi agradecimiento en los dos últimos doctores, Juan Ignacio Cacho y Yesica Vicente, y en los que están ahora justo a punto de presentar su Tesis, Marta Pastor, Juan Jose Marín, Javier Marín y Ainhoa Oller con el ruego de que lo tomen en nombre del resto.

Y por último, gracias a mi familia, lo más importante en la vida. No hubiera hecho nada sin mi esposa, Carmen, Melita para todos, mi baluarte e imprescindible apoyo. Su comprensión y paciencia son casi infinitas. Y gracias a mis hijos, Carmen, Laura, Manolo y Jorge, por su cariño y por darme nietos. Están dispersos por Europa, pero en realidad están muy cerca y los tengo siempre en mi corazón.

PRIMERA PARTE. La concentración es muy elevada: hay que diluir para poder medir

Hace ya unos cuantos años, tantos en realidad que el pudor me impide especificar, nuestro grupo de trabajo, entonces muy joven en su constitución y miembros, afrontó una difícil etapa de investigación pues los fondos disponibles eran muy escasos. Decidimos entonces emprender una línea de trabajo de bajo costo pues no había más remedio que adaptarse. Pasado ya el tiempo me siento particularmente satisfecho de esta decisión y creo que los compañeros con los que emprendí esa singladura, los Dres. Pilar Viñas e Ignacio López García, con el concurso de la entonces ya prometedora Licenciada Natalia Campillo, participarán de esta opinión. El fondo de la cuestión era mejorar las prestaciones de un espectrómetro de absorción atómica existente en el laboratorio y en el que nadie se interesaba. De esta forma podíamos desarrollar nuestro trabajo sin invadir campos en los que investigaban otros compañeros y, sobre todo, obtener el máximo partido de una técnica interesante con muy poco gasto por nuestra parte.

Para aquellos que no la conozcan, puede indicarse que la espectrometría de absorción atómica es una técnica analítica ya entonces bien establecida, que viene a resolver la determinación de trazas de más de setenta elementos del sistema periódico. Su variante más sencilla (*Flame atomic absorption spectrometry*, FAAS) es la que usa una llama para obtener la atomización, y su empleo es tan versátil con un instrumento de relativo bajo costo que está implementada como herramienta de rutina en todo laboratorio analítico. En su práctica convencional, la muestra problema es aspirada hacia el interior de una cámara de *spray* merced al efecto Venturi provocado por un estrechamiento en la conducción de un gas. De esa forma, la muestra líquida es succionada y fragmentada en un conjunto de gotículas, que arrastradas por los gases alcanzan finalmente la base de una llama, donde se consigue la atomización del analito. La llama es atravesada por la radiación electromagnética

procedente de una fuente apropiada y lo que se mide es la intensidad del haz de radiación antes y después de recorrer ese camino óptico (la longitud de llama atravesada), en un esquema totalmente similar a la clásica, humilde y bien conocida espectrometría de absorción molecular, con la diferencia de que la clásica cubeta es aquí la llama, y la especie absorbente no son moléculas sino átomos neutros en fase gaseosa

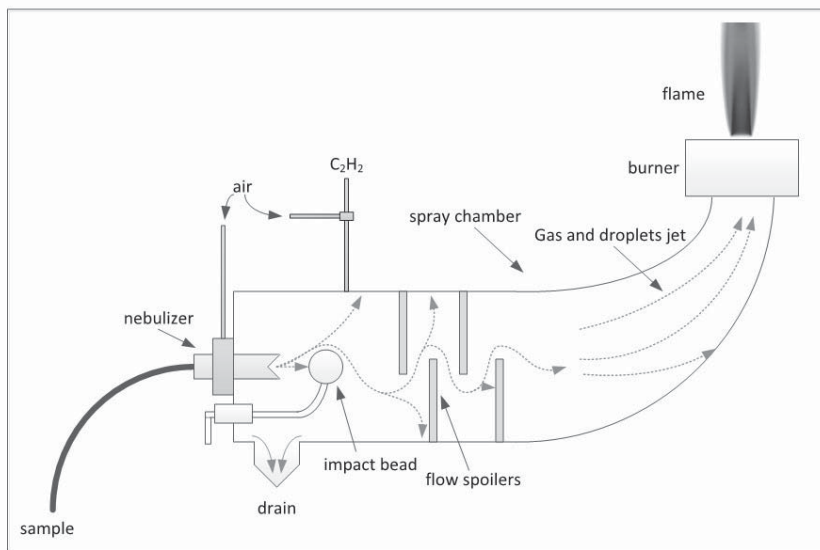


FIGURA 1: Esquema de un instrumento FAAS

La técnica es excelente desde muchos puntos de vista, pero presenta algunos inconvenientes como son, entre otros:

--El intervalo de concentraciones en el que se obtiene una respuesta lineal del espectrómetro es estrecho, lo que obliga a veces al operador a efectuar diluciones de la muestra aun cuando el analito se encuentre a nivel de trazas, a fin de obtener la respuesta dentro del intervalo de linealidad.

--La característica de medir en un sistema en equilibrio dinámico, y el hecho de que la cantidad de disolución que entra al espectrómetro (y

por tanto la señal que de éste se obtiene) estén en función de la succión provocada por la entrada de gas al nebulizador hacen que el sistema requiera una re-calibración frecuente.

Este último inconveniente conlleva una disminución de la productividad del laboratorio y, aunque no pueda calificarse como un trabajo propio de Hércules, es evidente la conveniencia que tendría disponer de un sistema sencillo que permitiese calibrar de forma más cómoda y si es posible con una sola disolución estándar que se diluya automáticamente por el propio sistema. Nótese que los dos puntos mejorables citados están relacionados pues se trataría de diluir, en un caso la disolución estándar y en otro la muestra que proporciona señal fuera del intervalo de linealidad del instrumento. Estamos por tanto plenamente en el caso de “demasiada concentración” que imposibilita la medida directa.

Llegado este punto, uno se pregunta: ¿cómo es posible que la forma de introducción de la muestra (el bien llamado hace tiempo, talón de Aquiles de la espectrometría atómica) se apoye en la demanda provocada por efecto Venturi, y por tanto pueda variar con el caudal de los gases que constituyen la llama?. No parece lógico ya que existen otros dispositivos fiables para lograr el mismo efecto. Pensamos que la respuesta está en el propio comportamiento humano: se hacía así porque siempre se había hecho, y nadie se planteaba en serio otras alternativas. Parece razonable pensar que la tarea del efecto Venturi puede asumirse por una bomba peristáltica, elemento muy común en los laboratorios. Algún autor había explorado esta posibilidad concluyendo que no eran medios muy atractivos para el propósito, pues el caudal proporcionado por la bomba no es una función constante con el tiempo sino que fluctúa ligeramente como consecuencia de la presión de los rodillos sobre el tubo de la cabeza de la bomba. En otras palabras, el caudal tiene pulsos, lo que parecía un serio inconveniente. Sin embargo, como indicaré más adelante, este inconveniente puede tornarse en ventaja y, parafraseando a Adolfo Domínguez, que hizo popular el slogan “la

arruga es bella” veremos que “el pulso es bello” pues presenta características muy interesantes.

Vayamos por ahora al punto esencial. Consideremos que se emplea una bomba peristáltica de velocidad variable para introducir una disolución en el espectrómetro en un esquema tal como el mostrado en la Figura 2:

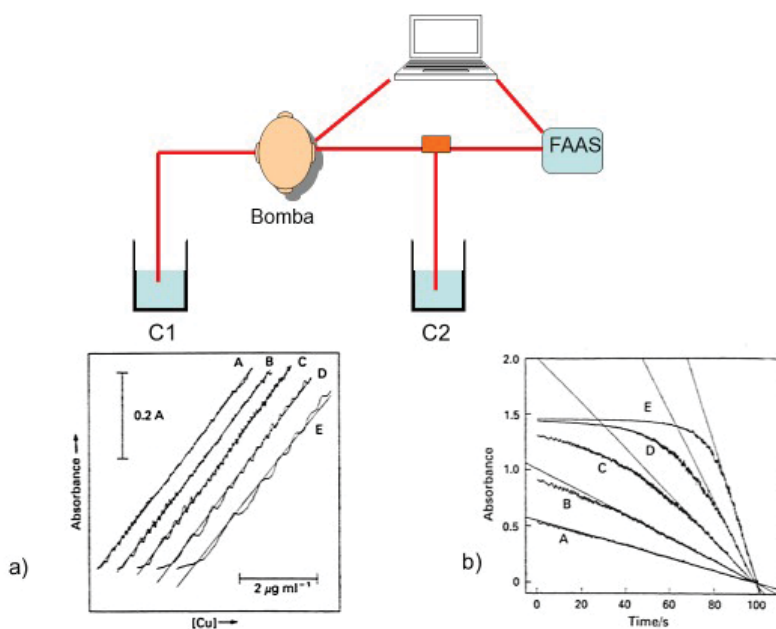


Figura 2: Calibración automática con una disolución estándar y dilución automática de una muestra concentrada

La velocidad de rotación de la bomba se controla desde un ordenador que, al mismo tiempo, recoge los datos obtenidos del espectrómetro. La bomba está equipada con un tubo de diámetro apropiado para que cuando rote a la máxima velocidad, el caudal impulsado sea prácticamente igual a la succión demandada en el nebulizador. Si se considera que el recipiente C1 contiene una disolución estándar de

analito, el recipiente C2 contiene disolvente y la bomba está parada, el líquido aportado al espectrómetro será únicamente el que penetre a través del caudal de compensación, esto es, disolvente puro, lo que permite ajustar el cero del instrumento. Al ejecutar el programa, la bomba comienza a girar con una velocidad que aumenta linealmente con el tiempo. Al impulsar líquido por la bomba, disminuye la entrada de disolvente a través de la pieza de compensación, de forma que la disolución que alcanza el espectrómetro contiene cada vez más analito. La consecuencia es que se obtiene automáticamente una recta de calibrado con una sola disolución estándar y en unos pocos segundos, tal como se observa en la gráfica a). Nótese las fluctuaciones causadas por los rodillos de la bomba a baja velocidad. Pese a ello, ya que el ordenador adquiere muchos datos por unidad de tiempo, el ajuste a la línea es muy bueno. En el caso mostrado, el ajuste corresponde a 5000 puntos, mientras que en la forma convencional se emplean, como mucho 5 puntos.

Si lo que se tiene es una disolución cuya concentración excede el intervalo de respuesta lineal del espectrómetro, ésta se sitúa en el recipiente C2, mientras que el disolvente se sitúa en C1. Si se repite el procedimiento se tendrá una señal cada vez menor, hasta entrar en la zona de linealidad de respuesta (gráfica b)), es decir, se tiene una dilución automática en línea que facilita la cuantificación sin necesidad de manipulación por el operador. Se comprende, por último que, si la muestra problema está en uno de los recipientes y en el otro se sitúa una disolución estándar del analito a medir, esta forma de operación provoca una mezcla continua de problema y estándar en un proceso que se asemeja al de adiciones estándar. Caben otras posibilidades que el lector puede deducir fácilmente y que demuestran la versatilidad de esta forma de operación.

Operando de esta forma, la calibración es automática y requiere menos de un minuto, ventaja evidente respecto de la forma convencional de trabajo. Lo expuesto es muy sencillo, y resulta sorprendente que en el momento en el que emprendimos esta línea nadie había considerado este enfoque. Los resultados obtenidos

fueron aceptados y publicados de forma inmediata en la mejor revista en su momento en espectroscopía analítica y comenzó una línea de investigación como antes he comentado, no solo fructífera sino gratificante desde el punto de vista personal. A título anecdótico puede señalarse que nuestra escasez de medios nos impidió en su momento la adquisición de una tarjeta adecuada de conexión entre ordenador y bomba para gobernar la velocidad de giro y que la carencia la solventábamos empleando los gradientes de potencial generados con un viejo polarógrafo en desuso. Afortunadamente las estrecheces pasaron, y pudimos enfocar mejoras y avances en este sentido con instrumentación más adecuada.

El sistema indicado permite que las muestras se diluyan automáticamente unas cuarenta veces, lo cual abarca buena parte de las situaciones prácticas, pero nos propusimos como desafío desarrollar nuevas ideas que permitiesen diluciones extremas. Ejemplo de ello es el esquema mostrado en la Figura.

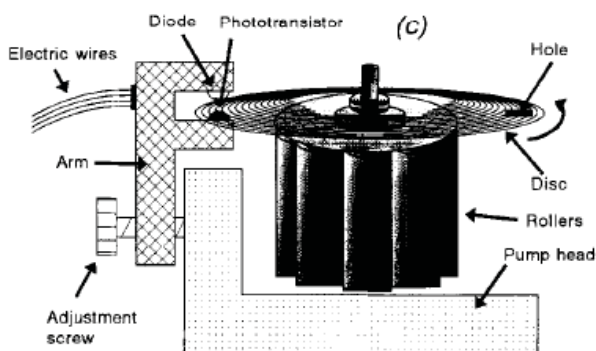


FIGURA 3 Una forma sencilla de introducir fracciones de microlitro

Es evidente que podrían alcanzarse diluciones extremas si, en vez de aportar continuamente la disolución de muestra se introduce tan solo un pequeño volumen, menor del microlitro. Para eso es necesario que la cabeza de la bomba rote a una velocidad muy pequeña y la válvula de inyección esté abierta un tiempo también muy pequeño. El segundo punto es fácil de cumplimentar, pero no tanto el primero,

pues el volumen inyectado dependerá no solo del tiempo de inyección sino de la posición exacta de los rodillos de la cabeza de la bomba cuando se abre la válvula. La cuestión puede resolverse sin necesidad de *software* pues basta con emplear el dispositivo mostrado en la Figura. Resultó muy adecuado montar un LED enfrentado a un fotodetector en la cabeza de la bomba que gira a una velocidad muy baja y en la que se coloca un disco opaco con un orificio. De este modo la inyección se produce siempre con la misma posición de los rodillos de la cabeza de bomba. Así el volumen inyectado es reproducible, y se alcanzan diluciones programables extremas del orden de 20.000 veces. Hay que aclarar que es poco probable que pueda requerirse una dilución tan exagerada, pero nos planteamos este desarrollo y otros similares como un auténtico desafío más que como una necesidad absoluta.

Permítanme volver de nuevo la atención hacia el asunto de la calibración automática y, si es posible, la medida automática. La práctica convencional de FAAS requiere que la muestra sea aspirada durante varios segundos para obtener una lectura promedio. Si la disolución se introduce por medio de una bomba peristáltica que gira a velocidad constante la reproducibilidad no puede ser buena ya que el volumen de muestra que entra al sistema en un intervalo de tiempo depende de la posición de los rodillos de la bomba. Todos los autores en ese momento indicaban que era difícil resolver esta cuestión por medio de *software*. Pero si uno echa mano del baúl de los recuerdos de juventud cuando estudiaba Física elemental, la cosa es fácil: si una bomba de n rodillos gira con una velocidad constante, ω , en rev.min^{-1} es fácil ver que el tiempo transcurrido desde que un rodillo presiona el tubo hasta que lo haga el siguiente, esto es el período de la señal pulsada, no depende del radio y viene dado por

$$\text{Período} = 60/n\omega$$

Puesto que el período es predecible, para que la posición de los rodillos no influya en la medida bastará con obtener datos durante un tiempo que sea un número entero de períodos. Esta idea clave dio

lugar al desarrollo de un procedimiento automático para la calibración y medida de la concentración de las disoluciones en un amplio intervalo de concentraciones. El esquema es el que se muestra en la Figura y fue objeto de patente por la Universidad de Murcia.

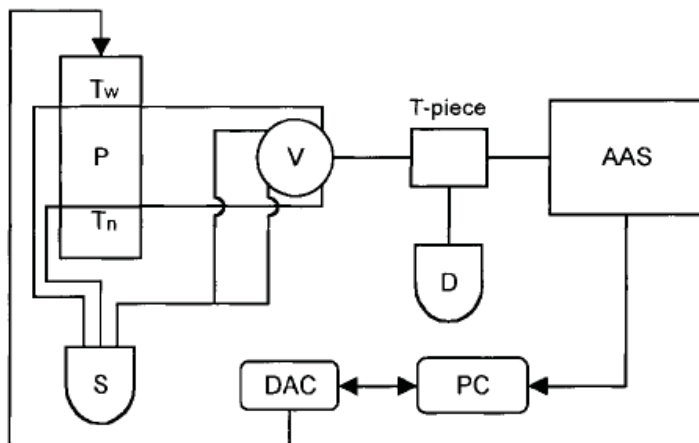


Fig.1 Diagram of manifold: P, peristaltic pump; T_w and T_n , pump tubes of different diameters; S, sample solution; V, electromagnetic valve; D, diluent; DAC, data acquisition card; and PC, personal computer.

FIGURA 4 : Esquema general del dispositivo de dilución inteligente objeto de patente

No este lugar y momento para dar una explicación detallada a fin de no cansar aún más al paciente auditorio, pero baste indicar que cualquier disolución proporcionará una lectura fiable dentro del intervalo de respuesta lineal del instrumento aun cuando su concentración exceda en más de 500 veces el límite superior de éste, lo que cubre la totalidad de los casos prácticos, y esto se consigue en un tiempo máximo de 30-40 s de forma automática.

Hay que señalar que nuestra inexperiencia (o ingenuidad) no consiguió llegar a un acuerdo con una casa comercial británica que envió sus técnicos para evaluar el dispositivo. Puede ser casualidad, pero pocos meses después esta firma lanzó al mercado un sistema automático que trabaja de la misma forma.

Para concluir esta primera parte comentaré de forma muy breve la afirmación ya hecha en esta exposición respecto de la utilidad (belleza) del pulso. Como ya hemos indicado, si una disolución se impulsa hacia el espectrómetro mediante una bomba peristáltica, en vez de hacerlo por aspiración basada en el efecto Venturi, la señal fluctúa como consecuencia de la presión causada por los rodillos. Muchos dicen que esto es un inconveniente, nosotros decimos que es una ventaja pues la pulsación es un fenómeno periódico para una bomba rotando a velocidad constante. Nótese que esto significa que la señal obtenida del espectrómetro contiene dos informaciones: la concentración del analito y la frecuencia del pulso generado por los rodillos. Esto significa que podemos obtener espectros de frecuencias a partir de los perfiles absorbancia -tiempo:

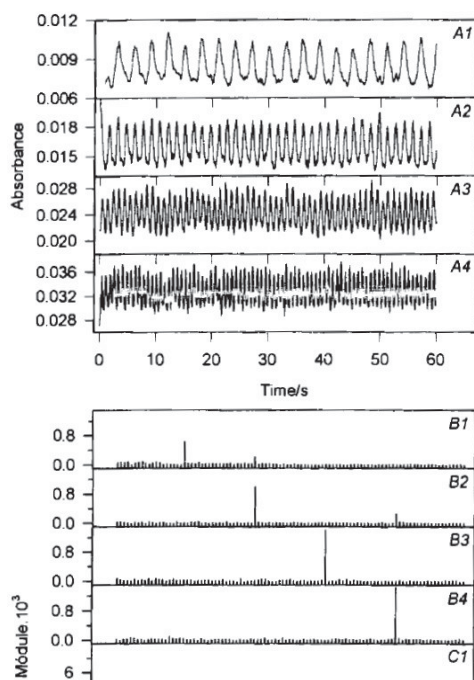


Figura 5.- Una disolución de 1 ppm de Cu(II) introducida con la bomba rotando a 2, 4, 6 y 8 rpm. Las gráficas B muestran el espectro de frecuencias tras la transformación de Fourier, sin tratamiento posterior

A primera vista parece un simple juego de manos, pero sugiere algo muy interesante: si dos disoluciones de distinta concentración son impulsadas mediante dos bombas girando a distinta velocidad, el espectrómetro distinguirá las concentraciones de cada una de las disoluciones, mientras que en la práctica convencional se tiene la suma. El resultado puede en teoría extrapolarse a un conjunto de n disoluciones impulsadas por n bombas a distintas velocidades siempre que se satisfagan ciertas condiciones de contorno.

Esta observación, que hemos discutido en varios artículos en las revistas más prestigiosas de espectroscopia aplicada, representó en su momento una absoluta novedad pues nadie había conjugado la señal espectroscópica de absorción atómica con la transformación de Fourier. He de confesar que este tema de trabajo está inconcluso pues abrió una vía hasta ese momento inédita pero que todavía no está claro hasta dónde puede conducir.

Lo hasta aquí expuesto corresponde a una línea de trabajo muy anterior a este momento, y que en algunos de sus apartados puede parecer incluso más especulativa que práctica, pero siempre he entendido que me pagan no sólo por enseñar conceptos básicos de Química, sino también por pensar y desarrollar ideas y nuevos enfoques aunque alguien los considere elucubraciones mentales de carácter teórico.

SEGUNDA PARTE. La concentración es muy baja: hay que concentrar para poder medir

Todo lo dicho presenta el denominador común de la dilución de muestras o de estándares para obtener gradientes de concentración dentro del intervalo de respuesta lineal del instrumento de medida, esto es, aborda el caso de que las muestras con elevada concentración tienen que diluirse para ser medidas. Cambiemos ahora la cuestión, enfocando el problema contrario, esto es, la concentración de un analito es demasiado baja. Esta es la situación más real que se tiene hoy en día en la práctica. Por razones de riesgo toxicológico o de protección medioambiental se han producido cambios en la legislación que requieren determinar muchos analitos tanto orgánicos como inorgánicos a muy baja concentración. La intención de los legisladores es sin duda encomiable, pero supone un importante desafío técnico, pues los límites que a veces se legislan son tan exigentes que resultan difíciles de cumplir por el sector productivo. Muchos de Vds. conocerán los bajísimos límites de cloratos que se exigen en la industria agroalimentaria, tan pequeños que difícilmente las aguas de lavado pueden cumplirlos. Y por seguir con el tema de aguas, los niveles de algunos metales en el Real Decreto que establece las condiciones a cumplir por las aguas potables son también tan bajos que en algunos casos parece que no estamos hablando de aguas potables que puedan encontrarse en realidad en un suministro, ni siquiera de agua destilada, sino que más bien parece que hablamos de algún tipo de agua bendita. Estoy convencido de que el rigor en la legislación es a veces excesivo pues no puede legislarse contra la esencia misma de las cosas.

Pero dejando aparte estas disquisiciones, lo cierto y verdad es que se exige al laboratorio que desarrolle procedimientos cada vez más sensibles para la medida de concentraciones ínfimas. Y este desafío no es nada sencillo. La exigencia de extrema sensibilidad conjugada

con fiabilidad en el resultado obtenido viene a ser algo así como un “principio de Heisenberg” en el laboratorio analítico, pues la incertidumbre en la medida tiene que aumentar cuando se rebaja mucho la concentración, algo que no es bien comprendido ni por el ciudadano de a pie, ni por el legislador. En cualquier caso, hay que enfrentarse al desafío y para ello solo se dispone de dos caminos. Uno de ellos es el desarrollo de instrumentación cada vez más potente. Se han hecho extraordinarios progresos en este sentido y la perfección y prestaciones de muchas técnicas como pueden ser las basadas en espectrometría de masas son asombrosos. El lado negativo es el también asombroso y espectacular aumento en el costo de la instrumentación. Quien no conoce cómo está el mercado de la instrumentación queda atónito cuando se entera, por ejemplo, que un espectrómetro de masas tipo Q-TOF excede los 400.000.- euros y otros instrumentos hoy imprescindibles en los laboratorios analíticos exceden con mucho los 500.000.-. A ello hay que añadir instalación y mantenimiento, lo que imposibilita que muchos laboratorios de pequeño y medio tamaño puedan acceder a este tipo de instalaciones. Pero existe otra forma de afrontar el problema. En vez de recurrir exclusivamente a la instrumentación más sofisticada y cara podemos hacer uso de la diversidad de buena instrumentación “ordinaria” hoy presente en los laboratorios. El concepto es relativo, pues con ello me refiero a cromatógrafos líquidos y gaseosos equipados con “modestos” espectrómetros de masas basados en cuadropolo o en espectrómetros de absorción atómica que están presentes en todo laboratorio. El aumento de prestaciones puede obtenerse mediante una adecuada preparación de la muestra medios químicos que logren concentrarla y facilitar el análisis. De esta forma, explotando el potencial de estos instrumentos que hemos llamado “ordinarios” podemos hacer determinaciones a concentraciones muy bajas, reservando los potentes y caros instrumentos para aquellos casos en los que son verdaderamente imprescindibles. Puesto que la instrumentación tan sofisticada no está a nuestro alcance es posible que lo que acabo de indicar sea una particular versión murciana de la

fábula de la zorra y las uvas, pero más bien creo debe considerarse como una visión realista y pragmática.

Y sobre esta vía de desarrollar estrategias y plataformas analíticas para la determinación de muy bajas concentraciones encaminamos hace alrededor de una década nuestra línea principal de trabajo. Una forma que entendemos muy sugestiva y se ha mostrado fructífera es el empleo de nuevos sistemas de microextracción.

Las técnicas de microextracción se basan en la transferencia del analito desde un gran volumen de fase dadora a un microvolumen de fase aceptora inmiscible con la primera. Desde el punto de vista práctico y puesto que mayoritariamente los analitos se encuentran en fase líquida, la fase aceptora ha de ser un sólido o un líquido inmiscible. De esta forma se consigue separar al analito de la matriz al tiempo que concentrarlo para facilitar su cuantificación. Pueden darse combinaciones muy diversas para lograr este objetivo, y las más relevantes se muestran en el siguiente gráfico que las resume de forma no exhaustiva



FIGURA 6: principales combinaciones entre una disolución problema (fase dadora) y una fase aceptora en la que se pretende concentrar el analito

En los procesos de microextracción hay dos parámetros de máximo interés: el factor de enriquecimiento y el tiempo de transferencia. El primer concepto es evidente pues se trata del cociente de las concentraciones entre ambas fases y, como es obvio se busca el máximo valor posible. En este sentido, la extracción en una fase discreta (no dispersa) suele ser más favorable pues se emplean volúmenes muy pequeños. Por el contrario, si se emplean fases dispersas, aunque el enriquecimiento sea menor, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio es de unos pocos segundos. La elección entre una y otra forma de proceder ha de estudiarse para buscar un punto equilibrado entre eficacia de la separación y tiempo necesario para alcanzarla

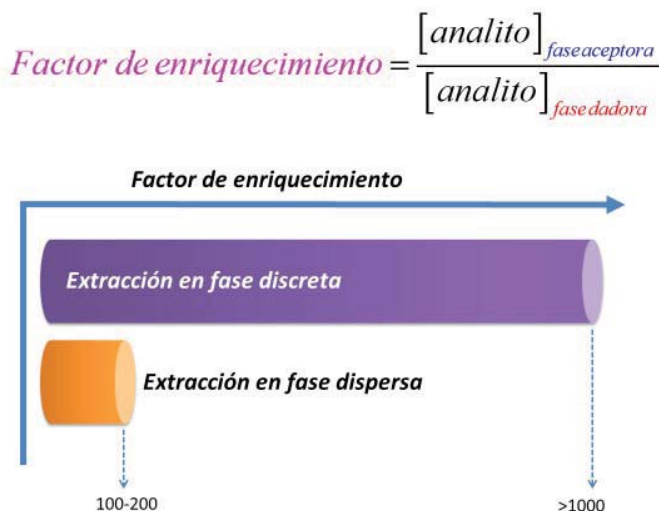


FIGURA 7: es preciso tener en cuenta tanto la eficacia de la separación como el tiempo necesario para alcanzarla

Es evidente, incluso para el no avezado en estas metodologías, que el número de combinaciones que pueden darse entre fase aceptora y dadora con multitud de diferentes disposiciones geométricas, es muy elevado. Para poder diferenciarlas, y ya que los nombres son algo complejos, los investigadores suelen asignarles siglas, algo que debería sistematizar las diferentes técnicas y permitir reconocer cual es la que se está usando. Sin embargo, uno se encuentra en la práctica con una auténtica sopa de letras que desespera al investigador más avezado. Cuando uno examina con detalle las técnicas puede comprobar que en realidad no son tantas, pues los autores introducen pequeñas novedades y les otorgan una nueva calificación



FIGURA 8: se llega a una sopa de letras casi indescifrable

Una vez conseguida la preconcentración de la muestra se requiere su medida y aquí es preciso seleccionar una técnica analítica capaz de manejar volúmenes pequeños de disolución. Si se trata de analitos orgánicos, la mejor elección sin duda es una técnica cromatográfica de líquidos o de gases, en función de la volatilidad de los analitos y su estabilidad frente a la temperatura. Cuando se trata de analitos

inorgánicos, y el caso más general es el de metales tóxicos o peligrosos, una opción lógica es emplear espectrometría de absorción atómica en su vertiente de atomización electrotérmica, pues en este modo de operación se requieren tan solo 10-20 microlitros para hacer la medida. Es importante observar que aquí la espectrometría de absorción atómica en llama que hemos comentado al hablar de concentraciones elevadas no resulta apropiada, pues la medida requiere que se empleen al menos 1-2 ml de muestra. Hay muchos autores que así lo hacen, pero se necesita diluir el extracto concentrado. Este ir y venir, hacer y deshacer al mejor estilo de Penélope es no solo inapropiado sino absurdo cuando se dispone en todos los laboratorios de atomización electrotérmica.

Pues bien, durante los últimos años nos hemos dedicado en la medida de nuestras fuerzas (humanas y económicas) al desarrollo de algunas de estas estrategias combinando técnicas de microextracción de una amplia variedad de analitos seguidas de separación/determinación con técnicas cromatográficas para especies orgánicas o de espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica para los metales. Los resultados han sido excelentes, consiguiendo sensibilidades extremas por medio de instrumentación al alcance de cualquier laboratorio.

Indicaré a continuación tan solo algunos ejemplos significativos de los muchos que hemos desarrollado. Importante aspecto es el de la técnica de microextracción más apropiada. Dada la amplísima variedad de éstas, haré uso de la indulgencia del auditorio y de la prudencia para no cansarlo, seleccionando a modo de pódium olímpico las que estimo como más eficaces.

Una forma adecuada de conseguir microextracción de sustancias es emplear una técnica dispersiva con el uso de materiales magnéticos, esto es, dispersar una muy pequeña cantidad de un material magnético debidamente tratado en el seno de la disolución a analizar. Este material, si es preparado en la forma debida, retiene muchos analitos sobre la superficie en función del entorno químico en el que

se encuentren, y muy en especial, en función del pH del medio. Los materiales magnéticos basados en óxidos de hierro son muy apropiados a estos efectos. Tales óxidos pueden obtenerse con muy bajos tamaños de partícula, de forma que la superficie efectiva en contacto con la disolución a tratar es muy grande por lo que tan solo se requieren cantidades del orden de unos pocos miligramos para llevar a cabo el proceso. Las buenas propiedades adsorptivas de los óxidos de hierro pueden incluso mejorarse si se tratan adecuadamente, por ejemplo mezclándolos con o recubriéndolos con otras sustancias, dando lugar a lo que ha venido en llamarse *nanocomposites*, como veremos a continuación. Las nano (micro) partículas magnéticas se obtienen con facilidad en el laboratorio por la simple adición de una base a una mezcla en proporciones adecuadas de sales de Fe(II) y de Fe(III). Una vez obtenidas se almacenan con facilidad y pueden usarse durante mucho tiempo. ¿Por qué emplear estas partículas?. Porque permiten la fácil y muy rápida separación de analitos a concentraciones muy bajas sin necesidad de recurrir a una etapa de centrifugación. Nótese que si llevase a cabo la separación por la clásica vía de centrifugación se requerirán centrifugas de altas prestaciones funcionando durante bastante tiempo. Sin embargo, el magnetismo consigue la separación en pocos segundos como puede verse en el vídeo que se proyecta

Veamos primeramente una aplicación particular desarrollada en nuestro laboratorio al igual que el resto de casos que expondré, como es la determinación fiable de muy bajas concentraciones de alquilfenoles en un alimento tal como los zumos de fruta.

Los alquilfenoles, como los alquilfenolatos, están presentes en las resinas epoxi y en diversos tipos de plásticos. Así, se encuentran en las tuberías y conducciones de aguas y se liberan en pequeñas cantidades. De esta forma, a través de procesos industriales de manipulación de alimentos o por medio de las aguas de riego, aparecen como contaminantes de los alimentos. La ruta de exposición para el ser humano es principalmente a través del agua, y en menor grado los productos vegetales manufacturados. Estos compuestos

están clasificados como contaminantes orgánicos persistentes y en particular como disruptores endocrinos, lo que les ha hecho merecedores de control en la EU. Es claro que las concentraciones de tales especies han de ser minúsculas y que se requieren procedimientos muy sensibles para su identificación en los procesos industriales de manipulación de alimentos.

Es en este punto donde se aplica la idea general que seguimos en nuestra línea maestra de trabajo actual: concentrar el analito para hacer la medida más sensible, a la par que se consigue eliminar en buena parte el efecto matriz.

En este caso, las partículas de material magnético se trataron con ácido oleico y el material transformado se empleó para separar los alquilfenoles presentes en zumos de frutas comerciales. Aunque por el modo de trabajo los factores de preconcentración no fueron muy elevados (alrededor de 50 en valor promedio) la determinación cromatográfica final permite, tras este simple tratamiento, determinar concentraciones muy pequeñas incluso con un espectrómetro de diodos como detector, instrumento de relativo bajo costo, presente hoy en día en todo laboratorio.

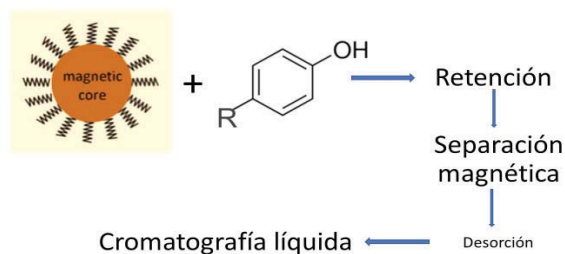


Figura 9. El núcleo magnético puede recubrirse con reactivos apropiados (en este caso ácido oleico)

Para tranquilidad del lector puede decirse que prácticamente todas las muestras analizadas, tomadas en nuestro entorno socioeconómico, estaban “libres” de estas sustancias, aunque el

término “libre” o el significado de “ausencia” son términos relativos que dependen de la sensibilidad de la técnica. En todo caso, como se ha dicho, las muestras estaban exentas y las minúsculas trazas encontradas en algún caso estaban por debajo de los límites impuestos por la EU, esto es, pueden considerarse “exentas” a efectos prácticos y legales.

Las nanopartículas magnéticas son también muy interesantes para facilitar la medida de concentraciones extremadamente bajas de iones metálicos en disolución. Nos referimos al caso de los elementos considerados como tóxicos y peligrosos y aún dentro de ellos a los considerados como de particular relevancia pues la determinación de otros metales no presenta problemas prácticos a los niveles usuales en los que suelen encontrarse. Veamos el caso por ejemplo de la medida de concentraciones extremadamente bajas de un elemento particularmente señalado como peligroso como es el tan denostado como interesante mercurio. Este elemento puede presentarse en la naturaleza en formas diversas, que difieren en su toxicidad intrínseca.

Las formas químicas más importantes son el mercurio elemental (Hg^0), el inorgánico soluble (Hg^{2+}), metilmercurio (CH_3Hg^+) y dimetilmercurio (CH_3HgCH_3), aunque existen muchas otras, alguna incluso que se ha empleado con profusión como antiséptico.

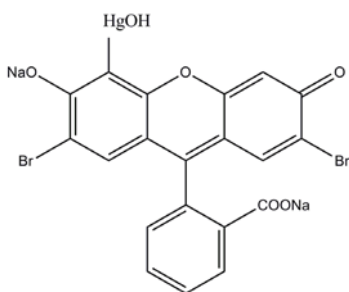


Figura 10.- el mercurocromo se ha empleado profusamente como antiséptico.

El término “especiación” pretende expresar la idea de que las formas químicas específicas bajo las que puede presentarse un elemento deben ser consideradas de manera individual. La razón principal para llevar a cabo esta discriminación es que la reactividad química y el efecto sobre los seres vivos es

muy variable de una especie a otra, de forma que la determinación de la concentración total del elemento no es suficiente para obtener información sobre el efecto que produce en un sistema.

Cuando la especiación elemental no es factible puede emplearse el término “fraccionamiento”. Pues bien, las partículas magnéticas nos permitieron conseguir un sencillo fraccionamiento del mercurio distinguiendo entre mercurio orgánico e inorgánico. Para ello, las partículas se trataron primero con nitrato de plata en presencia de un reductor de forma que sobre el núcleo magnético se tiene un recubrimiento de nanopartículas de plata, que a su vez se funcionalizan con reactivos apropiados que se combinan muy bien con plata, en concreto en este caso, cisteína y mercaptosulfonato sódico (MESNA) para obtener *nanocomposites* muy reactivos hacia las especies mercuriales. De esta manera encontramos que si la funcionalización se basa en MESNA solo se retiene el mercurio inorgánico, mientras que si se trata de cisteína se retienen también los compuestos orgánicos de mercurio (metil, etil y fenil), lo que fue la base para procedimientos de fraccionamiento, muy cercanos a la especiación total.

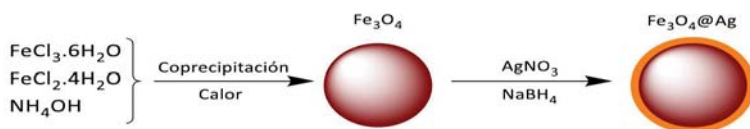


Figura 11.- las partículas magnéticas pueden recubrirse con AgNPs

Es necesario indicar que si bien las partículas magnéticas se han revelado excelentes para el propósito que aquí describimos, por el contrario no hemos logrado éxito, al menos todavía con líquidos iónicos magnéticos. Las buenas características de la separación magnética nos lleva a otorgarle un tercer puesto en nuestro particular pódium de sistemas de microextracción.

--Llevemos ahora nuestra atención sobre otra forma de concentrar disoluciones que podría calificarse de elegante a la par que de respetuosa con el medio ambiente. Es la denominada extracción en

punto de nube. Tal forma de proceder, que es conocida desde hace tiempo, ha recibido considerable atención por los analistas en los últimos años y fue también estudiada por nuestra parte. La extracción en punto de nube, curiosa denominación otorgada por la bibliografía anglosajona, se refiere al hecho de que al calentar (por encima de una determinada temperatura, la llamada temperatura de punto de nube) una disolución acuosa que contiene un tensioactivo no iónico en una concentración mayor que su concentración micelar crítica, el tensioactivo origina micelas que se deshidratan y agregan. Esto conduce a una separación macroscópica de la disolución en dos fases, una de ellas rica en tensioactivo, denominada coacervado y la otra el resto de fase acuosa. Ya que las propiedades del coacervado (que se separa con facilidad al centrifugar) son muy diferentes del medio acuoso es capaz de arrastrar en su formación (extraer) sustancias orgánicas o inorgánicas para las que tenga afinidad. En otras palabras, esta metodología manipula la concentración de un tensioactivo y la temperatura para transferir solutos (en nuestro caso analitos) desde una fase acuosa hacia otra micelar rica en tensioactivo, el coacervado. Se tiene por tanto una extracción hacia una segunda fase, que no es un disolvente orgánico sino tan solo una fase concentrada en tensioactivo e inmiscible con la acuosa. El papel del disolvente orgánico es asumido por la aglomeración de las moléculas del tensioactivo para formar las micelas, con el obvio beneficio de manejar líquidos respetuosos con el medio ambiente, en una buena demostración de lo que se ha venido en llamar Química Analítica Verde. El término punto de nube se refiere al enturbiamiento observado en el líquido, consecuencia de la dispersión de la luz causada por la formación de un sistema coloidal, esto es, el conocido efecto Tyndall. Resulta interesante señalar que la separación de fases mencionada puede también obtenerse por otros procedimientos, como la adición de una elevada cantidad de sal, en un proceso genéricamente denominado extracción coacervativa, del cual la extracción en punto de nube representa el caso particular de emplear un cambio de temperatura para lograr la coacervación. Este es el

modo más sencillo y menos agresivo sobre la muestra para provocar el fenómeno y sobre él enfocamos nuestro trabajo.

Los procesos de extracción en punto de nube habían sido aplicados por otros como un paso previo de preconcentración para la determinación de especies inorgánicas pero su uso en especies orgánicas parece ser más limitado por la posible incompatibilidad con los sistemas cromatográficos. De particular dificultad resulta el acoplamiento de esta técnica de extracción con la cromatografía de gases, pues además de la presencia de agua, la baja volatilidad del coacervado imposibilita su introducción directa en el sistema cromatográfico. Nuestra primera aportación en este sentido fue el empleo de un sistema de desorción térmica desde un vial externo como la forma más práctica de transferir los analitos desde el coacervado hacia el cromatógrafo, esto es si se atiende a la costumbre de emplear siglas nos referimos a la combinación CPE-TDU-LV-GC-MS para entendernos, la conjunción de la extracción en punto de nube con la inyección de un volumen relativamente grande de masa gaseosa generada en un sistema de desorción térmica acoplado a un cromatógrafo de gases equipado con detector de masas.

La utilidad práctica de tal combinación se demostró mediante su aplicación a un problema que se nos había planteado por parte de una empresa vitivinícola que necesitaba un control fiable y rápido de las posibles impurezas en el vino que dan origen al sabor a corcho (*cork taint*), defecto organoléptico que se pone de manifiesto incluso con concentraciones extremadamente bajas de algunas sustancias como el tricloroanisol.

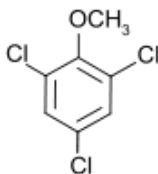


Figura 12. El tricloroanisol es el principal responsable del sabor a corcho de los vinos

Pero donde pudimos comprobar que la CPE alcanzaba mayor diversidad de aplicaciones fue en la determinación de trazas metálicas. Consideremos por ejemplo el caso de las nanopartículas de plata. Este material tiene cada día mayor uso, y puede encontrarse en los productos más diversos. Así, por ejemplo, se incorpora a los clásicos apósitos en forma de tiritas que se aplican a las heridas. En bayetas para la limpieza o en los tejidos a los que se pretende proteger de la acumulación de malos olores, por citar tan solo unos casos. Naturalmente, las concentraciones que se emplean son muy pequeñas, y la cantidad total del preciado elemento presente en todos los casos citados es muy pequeña. Todo ello se debe a un efecto bactericida de la plata conocido desde tiempos muy pretéritos. Esta amplia difusión hace que aún en minúsculas concentraciones aparezcan especies de este elemento en las aguas. Así, la plata ha sido señalada por la Agencia de Protección Ambiental estadounidense como un contaminante prioritario en las aguas debido a su persistencia en el ambiente y a su toxicidad para algunas formas de vida.

Pues bien, pudimos demostrar que la determinación de tan bajas concentraciones de plata, bien ésta se encuentre presente en la forma de nanopartículas AgNPs, como de las especies de Ag(I) disuelta que estén en equilibrio, puede llevarse a cabo con notable facilidad acoplando la extracción en punto de nube y sometiendo el coacervado a medida por espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica. Es más, la metodología nos permitió discriminar la forma (nanopartícula o ión) en la que se encuentra el elemento, pues basta una segunda extracción en presencia de un reactivo sencillo como tiocianato o tiosulfato. Esto es, se consigue un fraccionamiento cercano a la especiación al poder discriminar entre la plata en estado elemental y la iónica, y todo ello a muy bajas niveles. El efecto de preconcentración conseguido con el punto de nube fue en este caso de unas 240 veces, lo que unido a la sensibilidad

inherente a las medidas mediante atomización electrotérmica resulta en una sensibilidad extrema de alrededor de 0,01 microgramos por litro. A título de ejemplo que ilustra esta extrema sensibilidad puede indicarse que incluso se tiene una señal de plata equivalente a alrededor de 0,03 microgramos por litro en la red de distribución de agua potable, una concentración ridículamente baja pero mensurable por el procedimiento mencionado.

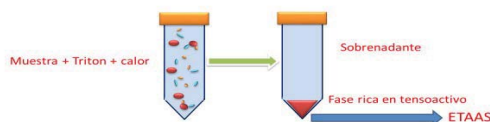


Figura 13.- Las AgNPs pueden concentrarse mediante CPE

Notables fueron también las propiedades transportadoras de las nanopartículas de plata, pues pudimos comprobar (y dio origen a varias publicaciones) que pueden emplearse como reactivos, ya que al ser sometidas a extracción en punto de nube arrastran otras especies al coacervado lo que también facilita su determinación. Tales avances no son comentados aquí en aras de la necesaria brevedad.

Por todo lo expuesto, que es tan solo una parte de lo estudiado, consideramos que la extracción en punto de nube puede encaramarse con toda justicia al segundo puesto del peculiar ranking que hemos establecido para las metodologías de microextracción.

¿A quién podemos reservar el primer puesto?

Una forma muy sencilla de conseguir una microextracción efectiva es provocar la dispersión de una minúscula cantidad de un disolvente orgánico en la muestra acuosa con la ayuda de un disolvente dispersante que es soluble tanto en el disolvente orgánico como en agua (*dispersive liquid liquid microextraction*, DLLME). De esta forma

se obtienen microgotas de disolvente con una gran superficie efectiva de contacto con el líquido donador, lo que facilita una rápida y efectiva transferencia desde la fase acuosa hacia la orgánica. La centrifugación del líquido permite la fácil separación de fases. Ya que pueden emplearse varios mililitros de fase acuosa y tan solo unos pocos microlitros de fase orgánica, la preconcentración es muy elevada. Pueden obtenerse factores superiores a 200 con un mínimo costo en consumo de reactivos y despreciable impacto medioambiental de los residuos.

Esta simple metodología es rápida en el proceso de extracción, aunque requiere como se ha dicho una etapa de centrifugación, y ha sido objeto de nuestra atención preferente por su simplicidad. Hemos desarrollado un buen número de variantes, incluyendo por ejemplo el concurso de ultrasonidos y la generación *in situ* de líquidos iónicos y tan solo citaré un par de casos representativos. Uno de ellos es la determinación de neonicotinoides a muy baja concentración, un tema de actualidad, pues estos compuestos son los responsables de la mortandad de abejas, preocupante asunto que salta de vez en cuando a los medios de comunicación. Nuestros estudios llevaron a la puesta a punto de un procedimiento DLLME fiable que permite su control a niveles extremadamente bajos, del orden de la fracción de ng/g con instrumentación sencilla como es la combinación LC-DAD sin necesidad de recurrir a sofisticados sistemas de masas.

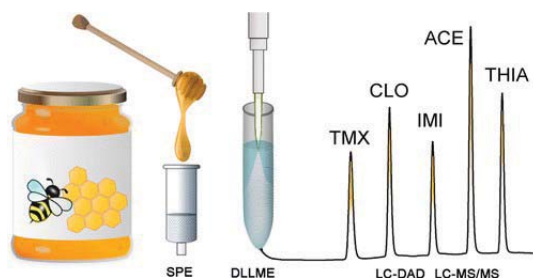


Figura 14.- El control de neonicotinoides es un asunto de preocupante actualidad

Si nos referimos a analitos inorgánicos quizás el ejemplo más representativo por nuestra parte sea el estudio sobre la medida de trazas de arsénico y antimonio, incluida su especiación, uno de nuestros trabajos que ha recibido mayor número de citas¹.

Dado el gran número de variaciones que tiene en su práctica, renuncio a presentar aquí un resumen, sino tan solo quiero expresar que, en mi opinión, los procedimientos dispersivos tienen la primacía dentro de la metodología de microextracción líquido-líquido. Por sus características esenciales de rapidez, fácil ejecución, reproducibilidad en resultados y sensibilidad alcanzable cuando se acopla con instrumentación adecuada se merecen el primer puesto de nuestro particular pódium.

Lo que aquí he expuesto son tan solo algunos de los desarrollos obtenidos en los últimos años. La actividad del grupo AIM en esta temática ha sido muy intensa. Baste indicar que en la última década el número de artículos ha sobrepasado el centenar, y el 90% de ellos se encuentra en revistas del área dentro del primer tercio de los listados del *Journal Citation Index* con una elevada proporción en el primer cuartil y numerosas en el primer decil. Esto se ha desarrollado al mismo tiempo que nuestra actividad académica ordinaria que, todo hay que decirlo, se ha visto intensificada en los últimos años por razón de las plazas de profesorado vacante y no cubiertas a consecuencia de la consabida crisis económica.

1 Speciation of very low amounts of arsenic and antimony in waters using dispersive liquid-liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry Rivas, R.E., López-García, I., Hernández-Córdoba, M.
Spectrochimica Acta Part B 64, 329-333 (2009)

EPÍLOGO

Y, ¿para qué todo esto?. Algunos no comprenden bien el objetivo de la Química Analítica y menosprecian los procedimientos pensando que siempre debe existir algo así como un instrumento maravilloso que llegue a un resultado indubitable y en poco tiempo. Pero la cuestión no es tan sencilla. El problema del análisis es mucho más complejo, y no es este el foro adecuado para exponerlo. Baste considerar que se necesitan procedimientos analíticos fiables y selectivos, no solo para la determinación de tóxicos, aditivos o productos mayoritarios y minoritarios sino para estudiar mecanismos y esclarecer muchos procesos científicos. No pueden hacerse especulaciones si no se tienen datos, muchos y buenos, y la Química Analítica se ocupa entre otras muchas cosas de proporcionarlos. Pero de esto el ciudadano de a pie (y por desgracia también a veces colegas de otras áreas) no es consciente y se emplean los datos analíticos con ligereza, confundiendo identificación con determinación, cantidad con concentración y otras interpretaciones erróneas y simplistas. Permítanme exponer para ir concluyendo algún ejemplo que ilustre estos puntos.

Paracelso, alquimista y médico suizo (1493-1541), hizo notables contribuciones al conocimiento científico de su época y cuestionó la autoridad de los textos clásicos a favor de una aproximación más experimental de la medicina y la acción libre de los procesos naturales. Con toda seguridad muchos de los aquí presentes recordarán que Paracelso acuñó una frase, o mejor una idea, que en su momento pudo parecer oscura pero que en la actualidad es bastante más comprensible. En términos sencillos, Paracelso señaló: “todo es veneno, nada es veneno. Es la dosis lo que hace al veneno”. A todo profesional de la Química, y en particular de la Química Analítica, nos han formulado algunas veces una pregunta del tipo:

“¿lleva esta muestra tal o cual tóxico?”. El concepto de “lleva o no lleva” está fuera de lugar hoy en día pues en realidad “todo lleva todo (o casi todo)” ya que las sustancias químicas se dispersan en el medio ambiente y entran en la cadena trófica, de manera que, aunque en muy pequeñas cantidades, están presentes en todas partes. Cuando el consumidor pregunta por la presencia de cierto contaminante en un alimento el problema reside en que nadie se interesa en saber cuánto hay. Por lo general, al gran público suele llegar tan solo el mensaje de presencia/ausencia y se olvida la concentración. Y aquí hemos de recordar a Paracelso. Las sustancias son tóxicas por su propia naturaleza desde luego, pero la toxicidad también viene condicionada por la cantidad (dosis que se ingiere). Una sustancia química difícilmente estará “ausente”, esto es en concentración cero, sino que estará por debajo de un determinado valor que es el límite de detección de la técnica analítica usada.

Los conceptos de presencia y ausencia o de concentración y cantidad pueden dar lugar a confusión para el profano y provocar una alarma social infundada. La cuestión se complica por el extraordinario desarrollo experimentado por las técnicas instrumentales de análisis, que son capaces de detectar concentraciones tan bajas de sustancias que habrían pasado desapercibidas hace tan solo unos años. El resultado positivo por clenbuterol (anabolizante empleado para aumentar el peso o la masa muscular de un organismo) en la orina

Dosis sola facit venenum

Nada es veneno, todo es veneno. Es la dosis lo que hace al veneno

La mera presencia no significa nada si no se le asocia el concepto de concentración

del corredor ciclista Alberto Contador en el *Tour* de Francia de 2010 es un buen ejemplo. La cantidad detectada era extremadamente pequeña (0,00000005 gramos por litro de orina) y no hubiese podido ser medida hace unos años cuando no se disponía de sistemas cromatográficos y de preparación de muestras tan perfeccionados como los actuales. Pero como la normativa establece la ausencia de

clenbuterol, esto es “cero”, el resultado era positivo y el corredor fue sancionado. Sin entrar en el fondo de la cuestión (no parece lógico doparse a un nivel tan bajo que no presenta ventaja en el rendimiento del deportista) sería deseable que la legislación estableciese un nivel mínimo, y no cero, pues la sustancia puede tener otras fuentes, además del dichoso filete de vacuno ingerido según la alegación del corredor.

Estas consideraciones son válidas para todo tipo de productos químicos, orgánicos e inorgánicos. Con mucha frecuencia aparecen en los medios de comunicación noticias relativas a la presencia de elementos como arsénico, cadmio o plomo en suelos, sedimentos, aguas y alimentos de origen diverso. Antes de emitir una opinión sobre la toxicidad de un elemento o producto químico hay que considerar (recordemos a Paracelso) tanto su concentración como la peligrosidad. Pues bien, el asunto de la concentración se olvida con frecuencia. Véanse a título de ejemplo los diversos reportajes periodísticos sobre la presencia de cocaína en aguas residuales o depuradas con títulos similares a: “La cocaína flota en el subsuelo de Barcelona....” ² que son ciertos, pero se trata de concentraciones extremadamente bajas, que no habrían sido detectadas hace unos años. A veces no se nombra ni la cantidad ni la concentración.

En otro diario a escala nacional³ puede verse otro ejemplo sobre la retirada de un bolso por parte de una conocida marca. Se alerta aquí sobre la presencia de cadmio, pero no se indica ni el cómo, ni el por qué ni la cantidad. En realidad, se trata de la presencia de una minúscula concentración de cadmio en la pintura amarilla de los bolsos. Es evidente que siendo esta concentración tan pequeña, la cantidad del elemento tóxico que puede transferirse a las manos del usuario/a es ridícula y que, difícilmente puede entrañar un riesgo para la salud.

2 https://elpais.com/ccaa/2012/04/27/catalunya/1335479742_129775.html

3 <http://www.elmundo.es/elmundo/2007/11/22/barcelona/1195718539.html>

Nótese también que el rigor científico está muchas veces ausente en la información periodística. Así, recientemente se ha alertado en la prensa local sobre la presencia de aluminio en suelos de una comarca de Murcia⁴. Dejando aparte la forma exacta en la que este elemento pueda estar presente, hay que recordar que el aluminio es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre (tan solo le aventajan oxígeno y silicio) y que en promedio los suelos de nuestra querida Murcia lo contienen en un intervalo aproximado de 4-8%. La noticia daba la cantidad de aluminio por unidad de superficie, forma de difícil traducción química para la evaluación de riesgo ya que no conocemos el volumen. En esencia, el lector se queda sin saber si aquello era real o no, si representaba un riesgo o no, y si realmente tenía relación con cohetes antigranizo o avionetas que esparcen productos, porque el redactor, y es comprensible, extracta la noticia inicial y la traduce al lenguaje periodístico, que no siempre coincide con el científico.

Durante el desempeño de mi actividad académica en la Facultad de Química he procurado siempre hacer notar a los alumnos la relevancia de estos puntos y la importancia de los cálculos que se requieren en la preparación de productos y en su análisis. Son muy sencillos siempre, y no puede admitirse un error. La importancia de manejar correctamente cantidad y concentración no necesita mayor énfasis. Está claro que la concentración, alta o baja, como hemos discutido en esta presentación, importa. La historia está llena de casos más o menos desgraciados en los que la preparación de productos y/o su análisis ha conducido a circunstancias trágicas

Permítanme recordarles tan solo uno de ellos, dramático por su resultado pero que ilustra la diferencia entre la vida y la muerte que representó la diferencia en la posición de una coma en una preparación. Es posible que alguno de los aquí presentes, en especial quienes como yo marcamos canas, recuerde el caso de los niños del Hospicio de Granada. El hecho ocurrió hace ya bastante tiempo pero

⁴ puede verse en <http://www.laopiniondemurcia.es/comunidad/2018/01/23/denuncian-hay-sustancias-artificiales-modifican/892414.html>

continúa en la memoria de muchos por su dramatismo y no por ser antiguo es menos significativo. Durante la primera mitad del siglo XX, la tiña era frecuente entre la población infantil. A principios de febrero de 1930, para combatirla, se suministró una dosis de sales de talio a un grupo de 16 menores alojados en el Hospicio de esta ciudad. Catorce de ellos murieron a los pocos días. El error estuvo en la preparación de la dosis, que había sido diez veces superior a la máxima admisible. Como ha ocurrido otras veces, la posición de la coma en un número significó la diferencia entre la vida y la muerte. Los interesados pueden encontrar fácilmente información en internet⁵

Siempre he procurado alertar a los alumnos en la Universidad de estos extremos y de la importancia de los cálculos en la preparación de productos y su análisis, que son extremadamente sencillos pero en los que uno no puede permitirse el lujo del error.

Hasta aquí he presentado un resumen de parte de una línea de investigación desarrollada en los últimos años. Como dije al comienzo, este trabajo es de un grupo, mi familia científica, a quien debo todo lo realizado. Con el agradecimiento a mis compañeros por su amistad, y a Vds por su paciencia, doy por concluida esta exposición.

5 , véase, por ejemplo,
<http://jornadasdenovelahistoricaengranada.blogspot.com.es/2013/11/presentacion-y-articulo-de-miguel-ruiz.html>

DISCURSO DE CONTESTACIÓN DEL ACADÉMICO NUMERARIO

Ilmo Sr. D. Alberto Requena Rodríguez

**Excmo Sr. Presidente de la Academia de Ciencias de
la Región de Murcia,
Excmas Autoridades,
Excmos e Ilmos Académicos,
Compañeros y amigos,
Señoras y Señores.**

La normativa establece que el discurso de ingreso de un nuevo académico sea respondido por otro Académico que glose y valore los contenidos científicos del discurso de ingreso pronunciado por el nuevo académico y que objetive los motivos que concurren para su admisión en la Institución.

En este caso, me ha correspondido a mí llevar a cabo estas tareas y debo confesar que no solo es una actividad para mi placentera, dado el afecto y los recuerdos de vivencias compartidas y el haber sido testigo directo del devenir, también científico, aunque no coincidamos en la especialidad, sino que tiene el plus de ejercer la portavocía de una carrera científica ejemplar, destacada, en suma, académica. No oculto que la valoración, formalmente objetiva, de los méritos que aporta el nuevo académico de esta Academia de Ciencias, en mi caso no puede estar ajena al apasionamiento por las cosas y progresos de alguien con el que has compartido medio siglo de cercanía y amistad, sin fisuras, rupturas, ni siquiera disensiones apreciables. Es una satisfacción hacer este papel y tener la oportunidad de compartir con todos ustedes proyectos, ilusiones y respeto profundos que infunde el nuevo académico. Quiero significar, por tanto, y exteriorizar, nuestra alegría y felicitación por este ingreso y agradecer a los académicos, con el Presidente de la Academia al frente, la confianza que han depositado en mí para llevar a cabo esta contestación en nombre de la Academia de Ciencias de la Región de Murcia.

Manuel Hernández Córdoba, es hijo de un matrimonio ejemplar, humilde, primero de cinco hermanos, número mágico donde los haya, y en cierta medida, en algún grado, padre adicional, como corresponde a un primogénito varón que debe multiplicar, también, cuidados y afectos a sus hermanos menores. Siempre fue un destacado estudiante. Su inteligencia natural y memoria destacables, le han facilitado mucho las cosas. Becario, por excelencia, siempre disfrutó de esos incentivos adicionales que proporciona la obligación de obtener buenas notas, dado que la continuación de los estudios, en gran medida dependen (o dependían) de los resultados obtenidos previamente.

Compartí carrera, clase, prácticas e incluso tareas de estudio con la intensidad de los que quieren conocer y llegar a saber. No puedo olvidar los bocadillos que su madre, galante y generosamente nos ofrecía cuando compartía horas de estudio en casa de sus padres. Me sentí cuidado como por mi propia madre. Eso no se olvida. Fueron años felices. La especialidad de Química Fundamental solamente tuvo en aquella avanzadilla del Plan Nuevo del año 67, cuatrimestral, desfasado de las prácticas y usos habituales en los estudios universitarios de la época, pero a mucha distancia de estas modernidades actuales en que ni siquiera los cursos, semestres o trimestres con medidas de referencia temporal para los estudios, decía, solo tuvo 10 alumnos. La práctica totalidad continuamos como profesores de Universidad. Fue un curso, también excepcional. Algunos de nosotros, desde luego Manuel y yo, forjamos nuestra vida familiar al unir nuestras vidas a dos compañeras de curso, en este caso de la especialidad de Química Agrícola, Carmen (Melita) Pérez Sirvent y María Emilia Candela Castillo. Viajes de estudios, prácticas, San Albertos y un largo etcétera, junto a unos compañeros de curso que hoy forman parte de un círculo que mantiene su relación, que se reúne regularmente y que disfruta, contando y recontando, recordando y reviviendo tiempos comunes que compartimos.

Opina Manuel que lo más destacable e importante de un ser humano es, precisamente, que es una persona. Pero no sólo es una opinión que exhibe porque pueda contribuir a una valoración favorable del entorno (hoy a este tipo de cosas se denomina “postureo”, como si solo fuere una posición sin consecuencias, más que para forjar un concepto superficial), sino que forma parte de su práctica de vida. Cuando esto es así, significa, también que en su concepción, desde luego compartida, está implicado el que somos frágiles, perecemos en un tiempo breve y es muy importante ser conscientes de ello. Toda una filosofía de vida que perfilan a un ser humano consciente de quién es, donde está y hacia dónde va. No porque, aventajado a los demás seres humanos, tenga información privilegiada, incluso fuera del ámbito científico, para poder tener respuestas a estos interrogantes profundos y sin explicación ni científica ni filosófica razonable, sino por pretender estar asentado en esta vida siendo conscientes de cuales son los valores que valen la pena, las circunstancias que hay que superar y el escaso tiempo que disponemos para dejar huella que valga la pena.

Este perfil de fondo, en el que emerge la figura de éste, hoy científico, porque se trata de una Academia de Ciencias en la que se está celebrando este evento de su ingreso, expresa explícitamente las prioridades de nuestro nuevo académico: familia y amigos están en el frontispicio, respeto a todas las personas desde cualquier punto de vista, que *“el camino no se hace desde el regocijo de las Musas, sino caminando en buena conversación”*, como apuntaría Cervantes en el Prólogo de Persiles y Segismunda, cuando yendo de viaje a caballo de Esquivas a Madrid alcanzó su comitiva un estudiante y al oír que lo llamaban Cervantes, se echó abajo de su burra a sus pies y se deshizo en elogios, a lo que Cervantes le contestó el antedicho. El caminar siempre fue un rasgo distintivo de Manuel. En su juventud no eludió el compromiso con los demás y las iniciativas de acción en favor de desfavorecidos, intensa formación sólida en valores, en grupos de trabajo cuyo objetivo era la consolidación de perfiles humanos. Melita, siempre le acompañó compartiendo sus objetivos y

planteamientos y Manuel siempre acompañó a Melita en las tareas emprendidas. Nunca eludieron el compromiso. Siempre juntos.

Si hay algo que este científico humanista siempre ha enarbolado, es ese principio tan humanista de *“no hagas a otro lo que no quieras para tí”*. Cuando se está inmerso en la tarea científica, cuenta mucho el talante del investigador. Con un perfil como el que señalamos, no hay que esperar, codazos por lograr posiciones ventajosas, búsquedas de halago baldías, vanidades o exhibiciones por logros conseguidos, desprecio a otros por no haber encontrado la vía del éxito. Situaciones tan harto frecuentes en nuestro mundillo actual. Hay mucho de lo contrario en el entorno social actual y también en el científico. En muchas ocasiones la brillantez del científico se resalta con el desprecio a los demás. Ciertamente, estamos necesitados de mucha colaboración, convivencia y conversación, para paliar efectos nocivos de la ambición y las formas cultas de fanatismo. *“No hagas a otros lo que no te gustaría que te hicieran a tí”*, es una frase que Manuel puede aducir en cualquier instante.

El se siente una persona de suerte, por disfrutar de una familia y de amigos que le aprecian. Estima que tiene razones para darse por satisfecho. La Amistad, la Lealtad, la Sinceridad y la Humildad son las virtudes más bellas a tener en cuenta. Y hace que su vida científica y docente esté impregnada de estos componentes. En sus clases, los alumnos perciben un ser educado, en el trato, en la dedicación, en la relación. Un proverbio oído a su padre, le ha condicionado en su conducta: *“educación y buenos modales, abren las puertas principales”*. Ciertamente, su objetivo docente es enseñar Química, pero si la tarea se lleva a cabo desde el respeto y la educación, que deben existir en las aulas universitarias, piensa él, no solo aprenderán química con mejor disposición para lograrlo, sino que además se educaran en las buenas formas, tan importante como el fondo en muchos escenarios. Por muy específica que sea una actividad, no lo es menos el cuidado de las sensaciones y sentimientos que provoca o que suscita que emerjan.

Manuel acudió a la Universidad de Murcia por la misma razón que tantos otros en aquella época. No había nada más cercano. Alicante no existía como Universidad, Elche, por descontado que ni en broma, Albacete, dependía de Murcia. Valencia y Granada eran los distritos más cercanos. Murcia disponía de tres centros: Derecho, Filosofía y Letras y Química, que operaba concretamente desde el año 40, aunque venía funcionando como Facultad de Ciencias desde el año 16 en que aconteció la cuarta fundación. Las alternativas eran o irse fuera a estudiar otras carreras, que en la época pudieron estar hasta de moda, como las ingenierías, a cursar en Madrid o Barcelona, o Física, Matemáticas, Geología que ambas Universidades próximas ofrecían como estudios de Ciencias. Con Becas por en medio o proximidad familiar como condicionante, Murcia inducía a estudiar lo que ofrecía como alternativas. En Ciencias: Químicas. Hay que hacer constar que en la época la formación de un químico era apropiada a la demanda técnica de la entonces Provincia. El cuadro de profesores no solo era competente sino realista. No egresaban especialistas en química Orgánica, pongo por caso, sino con una formación amplia desde matemáticas, pasando por física y alcanzando a disciplinas como idiomas o cualquier otra demanda que pudiera darse. La Región de Murcia está en deuda con la Facultad de Química por su aportación al desenvolvimiento técnico y empresarial durante muchas décadas. No se puede relatar el progreso de esta Región sin el concurso de la Facultad de Química. Este universo de circunstancias condicionó que muchos estudiáramos Química. También Manuel. Si hubiera vivido en Granada o Valencia, probablemente hubiera estudiado Matemáticas, al igual que yo. Otros ejercicios profesionales pudieron haber sido objeto de su atención, no se si acierto al señalar el perfil del inspector de Hacienda, pero es probable que ese ejercicio contable pudiera tener su pedigree para él en la época adolescente, por influencia de algún familiar cercano o algún aspecto que le puso resultar atractivo. En todo caso obligaba a hacer cuentas y eso está cerca de las Matemáticas. El carácter actual del ejercicio profesional ya no se donde pudiéramos enmarcarlo. En cualquier caso, no le ha ido nada mal cursar Químicas. Ha disfrutado de Becas desde que inició el

bachillerato y al acabar la carrera fue becario postdoctoral de la Fundación Juan March, lo que supuso una gran satisfacción tanto para él, como para su familia y amigos que lo celebraron como propio, cuando la distinción, además era muy relevante en el panorama nacional, por su escasez, por la gran demanda que había y por una exigencia curricular al alcance de muy pocos.

Llegó a la Química Analítica algo azarosamente. Esa promoción de la especialidad de Química Fundamental, estaba integrada por algunos compañeros que se desplazaron a otras Universidades, fundamentalmente a la Complutense y al Consejo y los demás iban buscando acomodo en los distintos Departamentos de la Facultad. Yo, concretamente, desde tercer curso me había incorporado al Dto de Química Física y canté las bondades del área en no pocas ocasiones, aunque con poco éxito. Manuel, que recibió tentativas de otros Departamentos, como el de Geología que dirigía el Prof. Dr. Luis Alias, entre otras cosas porque el expediente de Manuel era de primera línea, no hay que olvidar que fue premio Extraordinario de Bachillerato, de Carrera, que además de Premio Extraordinario fue Premio Nacional, de los que se destacaban en el ABC de la época y recibían la distinción de mano del Jefe del Estado y luego Premio Extraordinario de Doctorado. Esto se logra trabajando y mucho, estudiando y mucho, con mucho esfuerzo y mucha dedicación.

Una vez iniciada su etapa profesional ha actuado con inteligencia para decidir campos de trabajo de futuro, de interés, de relevancia, y desde unos recursos escasos porque el sistema de Ciencia y Tecnología no es propenso a invertir de acuerdo con criterios óptimos de selección. Han habido épocas de trabajo en que se ha actuado casi sin presupuesto y aquí es cuando los grandes investigadores emergen con nitidez al ser capaces de encajar la situación y desenvolverse desde la imaginación y haciendo prevalecer el ingenio. Los resultados alcanzados permiten constatar la buena dirección de las tareas de investigación, alguna de las cuales nos ha narrado con detalle en su disertación y que le han valido el reconocimiento del

mundo científico. Es un investigador consciente de sus responsabilidades tanto docentes como investigadoras. Su labor docente es digna de consideración. El alumnado admira a un profesor cuya misión es que aprendan. Hace uso de elementos motivadores ingeniosos para captar la atención de la audiencia y disponer las mentes a la incorporación de nuevos elementos de conocimiento desde la amabilidad del ejemplo, de la circunstancia, de la analogía, del símil, desde el ejemplo, desde el atractivo de la ocurrencia. En el terreno investigador hoy alcanza las 300 publicaciones. Es toda una vida de dedicación a una tarea constante desde el seno de un equipo o grupo de trabajo que ha sido capaz de concitar el entusiasmo de unos compañeros y compañeras de trabajo, hoy amigos, que con presupuesto escaso han soslayado las potenciales tensiones de los grupos que disfrutan de presupuesto elevado, que no necesariamente están acompañados del equilibrio que hace grata la convivencia y vienen a suplir la imaginación por los euros. No es un canto en favor de que los científicos precisamos de pocos recursos para dar a luz cosas de interés, ni mucho menos, sino, muy al contrario que solo un proyecto no justifica unos recursos, si no va acompañado por un equipo humano que no solo es capaz de llegar a buen puerto, sino de convivir en paz y armonía que enmarquen una atmósfera propicia para la creación científica.

El balance que hacemos hoy de su trayectoria investigadora, es extraordinario:

--Sexenios de investigación (CNEAI). 6 (máximo posible). El último cubre hasta 2008

--Tesis Doctorales en los últimos 10 años: 5

--Número de artículos indexados (ISI WOS): 297

--Artículos indexados en primer cuartil (ISI WOS): 90%

--Citas totales (ISI WOS): 5336

--Índice h (ISI WOS): 38 (datos obtenidos por medio de ORCID)

--Promedio aproximado de citas/año en el período 2013-2017 (ISI-WOS): 433

-- En Gscholar 6814 citas con h=45

Y nos ha regalado un discurso de ingreso muy propio de él. Brillante, entretenido, inspirador, excelente como objetivo de un grupo de investigación que renueva los procedimientos de la Química Analítica que se adapta a los tiempos y piensa con inteligencia que la tecnología puede proporcionar una ayuda inestimable. Todos hacemos uso de la analítica. Saber cuánto hay, cuánto se produce, cuánto se pierde. No se trata de un academicismo teorizante. Está en armonía con su práctica diaria, con sus objetivos y con sus estrategias. Busca soluciones realistas a los problemas. Su disertación se ha centrado, sin vacilaciones, en analizar los condicionantes que determinan los límites. Un tema apasionante que nos afecta a todos. En un área de trabajo como la de Manuel no cabe pensar que un procedimiento constituye un valor absoluto que hay que mantener a ultranza, sino que la evolución radica en la reflexión madura en la que la experiencia personal acumulada en décadas sugiere vías de progreso.

Decimos, con Mario de Andrade, uno de los fundadores del modernismo brasileño, que es bueno vivir al lado de gente humana, incluso que sepa reír de sus errores, que no se envanezca de sus triunfos. Que no huya de sus responsabilidades. Que defienda la dignidad humana. Y que desee tan solo andar del lado de la verdad y de la honradez. Lo esencial es lo que hace que la vida valga la pena. Gente a quien los golpes duros de la vida, le enseñaron a crecer con toques suaves en el alma.

Por todo lo expuesto, considero y valoro que tanto el científico Manuel Hernández Córdoba aporta una trayectoria valiosa para considerar ponderado el Ingreso en esta Academia de Ciencias de la Región de Murcia, como que su discurso, lleno de experimentada sabiduría pone de relieve la oportunidad hecha realidad por la Academia de Ciencias de la Región de Murcia, admitiéndolo como uno de sus miembros. La incorporación de Manuel Hernández Córdoba como miembro de esta Institución, no cabe duda que enriquecerá científica

y humanamente esta Academia y contribuirá de forma decidida al fomento y progreso de las Ciencias en nuestra Región.

Principal bibliografía del Grupo AIM en relación directa con el tema por orden cronológico:

--Calibration in flame atomic absorption spectrometry using a single standard and a gradient technique

López García, I., Viñas, P., Hernández Córdoba, M.

Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 9, 553-561 (1994)

--Flow injection dilution system for the analysis of highly concentrated samples using flame atomic absorption spectrometry

López García, I., Viñas, P., Hernández Córdoba, M.

Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 9, 1167-1172 (1994)

--Use of submicroliter-volume samples for extending the dynamic range of flow-injection flame atomic absorption spectrometry

López-García, I., Viñas, P., Campillo, N., Hernández-Córdoba, M.

Analytica Chimica Acta 308, 85-95 (1995)

--Automatic calibration in continuous flow analysis

López García, I., Viñas, P., Hernández Córdoba, M.

Analytica Chimica Acta 327, 83-93 (1996)

--Peristaltic pumps-Fourier transforms: a coupling of interest in continuous flow flame atomic absorption spectrometry

López-García, I., Sánchez-Merlos, M., Viñas, P., Hernández-Córdoba, M.

Spectrochimica Acta Part B 51, 1761-1768 (1996)

--Improvement of selectivity of flame atomic absorption spectrometry using Fourier transforms

López-García, I., Sánchez-Merlos, M., Hernández-Córdoba, M.

Journal of Analytical Atomic Spectrometry 13, 1151-1154 (1998)

--Calibration in flame atomic absorption spectrometry using time-dependent concentration profiles

López-García, I., Viñas, P., González, J., Hernández-Córdoba, M.

Spectrochimica Acta, Part B 55, 849-854 (2000)

--Peristaltic pumps-Fourier transforms in flame atomic absorption spectrometry: use of standard additions method and on-line additions procedures

López-García, I., Sánchez Merlos, M., Viñas, P., Hernández-Córdoba, M.

Journal of Analytical Atomic Spectrometry 16, 1185-1189 (2001)

--Automation of the standard additions method in flame atomic absorption spectrometry

López-García, I., Viñas, P., González, J. Hernández-Córdoba, M.

Talanta 56, 787-796 (2002)

--A manifold for the automatic dilution of concentrated solutions in flame atomic absorption spectrometry

López-García, I., Arroyo, J., Viñas, P., Hernández-Córdoba, M.

--Use of membrane micropumps for introducing the sample solution in flame atomic absorption spectrometry

López-García, I., Kozak, J., Hernández-Córdoba, M.
Talanta 71, 1369-1374 (2007)

- A comparison of solid-phase microextraction and stir bar sorptive extraction coupled to liquid chromatography for the rapid analysis of resveratrol isomers in wines, musts and fruit juices

Viñas, P., Campillo, N., Hernández-Pérez, M., Hernández-Córdoba, M.
Analytica Chimica Acta 611, 119-125 (2008)

--Speciation of very low amounts of arsenic and antimony in waters using dispersive liquid-liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry

Rivas, R.E., López-García, I., Hernández-Córdoba, M.
Spectrochimica Acta Part B 64, 329-333 (2009)

--Evaluation of dispersive liquid-liquid microextraction for the simultaneous determination of chlorophenols and haloanisoles in wines and cork stoppers using gas chromatography-mass spectrometry.

Campillo, N., Viñas, P., Cacho, J.I., Peñalver, R., Hernández-Córdoba, M.
Journal of Chromatography A 1217, 7323-7330 (2010)

-- Comparison of two derivatization-based methods for solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometric determination of bisphenol A, bisphenol S and bisphenol migrated from food cans

Viñas, P., Campillo, N., Martínez-Castillo, N., Hernández-Córdoba, M.
Analytical and Bioanalytical Chemistry 397, 115-125 (2010)

--Determination of volatile nitrosamines in meat products by microwave-assisted extraction and dispersive liquid-liquid microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry

Campillo, N., Viñas, P., Martínez-Castillo, N., Hernández-Córdoba, M.
Journal of Chromatography A 1218, 1815-1821 (2011)

--Determination of alkylphenols and phthalate esters in vegetables and migration studies from their packages by means of stir bar sorptive extraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry

Cacho, J.I., Campillo, N., Viñas, P., Hernández-Córdoba, M.
Journal of Chromatography A 1241, 21-27 (2012)

--Liquid chromatography with diode array detection and tandem mass spectrometry for the determination of neonicotinoid insecticides in honey samples using dispersive liquid-liquid microextraction

Campillo, N., Viñas, P., Férrez-Melgarejo, G., Hernández-Córdoba, M.
Journal of Agricultural and Food Chemistry 61, 4799-4805 (2013)

--Dispersive liquid-liquid microextraction in food analysis. A critical review

Viñas, P., Campillo, N., López-García, I., Hernández-Córdoba, M.
Analytical and Bioanalytical Chemistry 406, 2067-2099 (2014)

--Speciation of silver nanoparticles and Ag(I) species using cloud point extraction followed by electrothermal atomic absorption spectrometry

López-García, I., Vicente-Martínez, Y., Hernández-Córdoba, M.

--Rapid screening of water soluble arsenic species in edible oils using dispersive liquid-liquid microextraction

López-García, I., Briceño, M., Vicente-Martínez, Y., Hernández-Córdoba, M.
Food Chemistry 167, 396-401 (2015)

--Determination of ultratraces of mercury species using separation with magnetic core-modified silver nanoparticles and electrothermal atomic absorption spectrometry

López-García, I., Vicente-Martínez, Y., Hernández-Córdoba, M.
Journal of Analytical Atomic Spectrometry 30, 1980-1987 (2015)

--Use of oleic-acid functionalized nanoparticles for the magnetic solid-phase microextraction of alkylphenols in fruit juices using liquid chromatography-tandem mass spectrometry

Viñas, P., Pastor-Belda, M., Torres, A., Campillo, N., Hernández-Córdoba, M.
Talanta 151, 217-223 (2016)

--Cloud point extraction and gas chromatography with direct microvial insert thermal desorption for the determination of haloanisoles in alcoholic beverages

Cacho, J.I., Campillo, N., Viñas P., Hernández-Córdoba, M.
Talanta 160, 282-288 (2016)

--Evaluation of the contamination of spirits by polycyclic aromatic hydrocarbons using ultrasound-assisted emulsification microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry

Cacho, J.I., Campillo, N., Viñas, P., Hernández-Córdoba, M.
Food Chemistry 190, 324-330 (2016)

-- Determination of synthetic phosphodiesterase-5 inhibitors by LC-MS2 in waters and human urine submitted to dispersive liquid-liquid microextraction

Campillo, N., Marín, J., Fenoll, J., Garrido, I., López-García, I., M. Hernández-Córdoba, Viñas, P.
Talanta 174, 638-644 (2017)

--Cloud point microextraction involving graphene oxide for the speciation of very low amounts of chromium in waters

López-García, I. Muñoz-Sandoval, M.J., Hernández-Córdoba, M.
Talanta 172, 8-14 (2017)

--Magnetic ferrite particles combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for the speciation of low concentrations of arsenic

López-García, I., Marín-Hernández, J.J. Hernández-Córdoba, M.
Talanta 181, 6-12 (2018)

--In situ ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry for the determination of organophosphorus pesticides

Cacho, J.I., Campillo, N., Viñas, P., Hernández-Córdoba, M.
Journal of Chromatography A, (en prensa) doi: 10.1016/j.chroma.2017.12.059

