



**Grupo de Elementos Traza,
Espectroscopía y Especiación**

TESIS DOCTORALES

1.-Aplicaciones analíticas de los ácidos metiliminodimetildifosfónico (AMIDDDMF) y butilendiaminotetrametilentetrafosfónico (ABDTMF).

María del Carmen Luaces Pazos, Abril 1984

Resumen:

En esta Tesis se realiza en primer lugar la síntesis y la caracterización del ácido metiliminodimetildifosfónico (AMIDMF). Posteriormente se estudiaron las aplicaciones analíticas de este nuevo reactivo quelatante desarrollándose un nuevo método espectrofotométrico para la determinación de Uranio (VI).

En la segunda parte se realiza la síntesis y la caracterización del ácido butilendiaminotetrametilentetrafosfónico (ABDTMF) y a continuación se estudian sus aplicaciones analíticas desarrollando nuevos métodos espectrofotométricos para la determinación de Plomo(II), de Paladio(II), de Cobalto(III) y de Cobre (II).

2.-APLICACIÓN DE LA ESPECTROFOTOMETRÍA DE DERIVADAS A LA DETERMINACIÓN DE METALES CON AEDT.

María Manuela Guisasola Escudero, Mayo 1985

Resumen:

El objetivo de esta Tesis Doctoral es estudiar las posibilidades de aplicación de la Espectrofotometría de Derivadas a la determinación de metales con el AEDT. En esta línea se desarrollan nuevos métodos analíticos para la determinación de Cobre (II), de Hierro (III), de Niquel (II) y de Bismuto (III). Por otra parte, se estudia también la posibilidad de uso de esta técnica en la determinación de mezclas de metales desarrollándose un nuevo método analítico para la determinación simultánea de Hierro(III) y Bismuto(III).

3.-USO DEL ÁCIDO TRIETILENTETRAHEXAMETILENFOSFÓNICO (ATTHMF) EN LA DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE METALES.

Elia Alonso Rodríguez, Mayo 1987

Resumen:

En un primer lugar se ha realizado la síntesis y caracterización del ácido trietilentetrahexametilenfosfónico (ATTHMF). A continuación se realizaron estudios previos acerca de sus posibles aplicaciones analíticas, y de los estudios realizados se deduce que el ATTHMF origina reacciones de posible interés analítico con diversos cationes, realizando en este estudio la determinación espectrofotométrica de cobre(II), paladio (II), plomo(II) y hierro(III) en la región UV del espectro.

4.-METODOS ANALITICOS PARA LA DETERMINACION DE TRAZAS DE MOLIBDENO Y SU APLICACIÓN AL ANALISIS DE ALIMENTOS Y AGUAS.

José Francisco Vázquez González, Mayo 1987

Resumen:

El objetivo de esta Tesis es el desarrollo de métodos analíticos altamente sensibles para poder realizar la determinación de trazas de molibdeno en muestras de alimentos y aguas.

En primer lugar se estudian nuevos métodos Espectrofotométricos basados uno de ellos en el uso del complejo del molibdeno con el tiocianato y pirogalol y su posterior extracción en MIBK, y otro método basado en el complejo del molibdeno con el toquen-3,4-ditiol en MIBK.

En segundo lugar se estudia el uso de la Espectroscopía de Absorción Atómica con Atomización Electrotérmica para la determinación directa de molibdeno y a continuación se desarrolla un nuevo método utilizando una etapa previa de preconcentración de la muestra por cambio iónico. Los métodos desarrollados por Espectroscopía de Absorción Atómica se aplican a la determinación de molibdeno en muestras de aguas y de alimentos

5. NUEVAS APLICACIONES DEL ÁCIDO METIELINDAIAMINOTETRAACÉTICO (AMEDT).

Jesús Manuel Castro Romero, Enero 1989

6.-DESARROLLO DE MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE: ALUMINIO, CESIO, CROMO, MOLIBDENO, PLOMO Y VANADIO EN AGUAS NATURALES POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON ATOMIZACIÓN ELECTROTÉRMICA.

Elisa Beceiro González, Julio 1992

Resumen:

Dada la importancia que en los últimos años ha adquirido el estudio de metales traza en muestras medioambientales, (micronutrientes esenciales o elementos tóxicos función de su concentración relativa en diversos tipos de muestras), se han desarrollado varios métodos por EAA-AE para la determinación Al, Ce, Cr, Mo, Pb y V. El desarrollo de estos métodos, se basa fundamentalmente en el estudio de modificadores químicos o modificadores de matriz, que actúan disminuyendo 1) las interferencias químicas y de matriz que alteran parcialmente la señal de absorción, y 2) las interferencias por absorción de fondo, es decir, actúan disminuyendo o eliminando las interferencias no espectrales. Como modificadores de matriz se han estudiado el ácido ascórbico, cloruro de hidroxilamina, ácido nítrico, paladio, nitrato de magnesio etc, de ellos la mezcla Pd-nitrato de magnesio ha reunido las condiciones adecuadas para proponerlo como modificador universal. El estudio se ha realizado de forma sistemática, por optimización del programa del horno de grafito, cantidad optima de modificador, sensibilidad, rectas de calibrado y adición, precisión e interferencias para cada elemento estudiado... Y se ha aplicado a la determinación de dichos elementos en muestras de agua, recogidas en diferentes puntos de Galicia, realizando la distribución de los resultados obtenidos por metales y por provincias, con un estudio estadístico global y gráficos de dispersión.

7.-SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE DOS RESINAS QUELATANTES: PAMF Y PDTC PARA LA PRECONCENTRACIÓN DE METALES EN AGUAS NATURALES Y SU DETERMINACIÓN POR EAA CON LLAMA.

M^a. Carmen Yebra Biurrun, Marzo 1993

Resumen:

En esta Tesis se ha realizado la síntesis y la caracterización de dos resinas quelatantes con soporte macrorreticular, una resina Poliaminometileno-fosfónica (PAMF) y una resina Poliditiocarbamato (PDTC). En ambos casos se han estudiado las propiedades de las resinas, así como las características analíticas de los métodos desarrollados. Dichos métodos han sido aplicados a la determinación de metales en aguas naturales. En la última parte, se ha desarrollado un sistema FIA-cambiador de iones- EAA de llama, se han estudiado todas las variables que afectan al sistema FIA, las características analíticas del método así como su aplicación al estudio de la determinación de metales en aguas naturales

8.-DETERMINACIÓN DIRECTA DE MOLIBDENO EN MEDIOS BIOLÓGICOS POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON ATOMIZACIÓN ELECTROTÉRMICA.

Consuelo Pita Calvo, Marzo 1993

Resumen:

La presente tesis recoge un amplio estudio acerca del uso de la Espectroscopía de Absorción Atómica con Atomización Electrotérmica para la determinación de molibdeno en diferentes tipos de muestras biológicas como el suero sanguíneo, la orina y la leche materna. Para cada tipo de muestra estudiada se ha realizado un estudio exhaustivo sobre cual es el modificador de matriz más adecuado estudiando para cada uno de ellos el programa de funcionamiento del horno, la cantidad óptima de modificador y las características analíticas de cada método. Los métodos desarrollados se aplicaron a un grupo de muestras de suero sanguíneo y orina humanas. Por otra parte también se ha realizado la determinación de molibdeno en muestras de leche humana y se ha estudiado además la distribución del mismo en los diferentes componentes de la leche, nata, suero y caseínas.

9.-DETERMINACIÓN DE ESTAÑO MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON ATOMIZACIÓN ELECTROTÉRMICA (ETAAS) Y ESPECIACIÓN DE COMPUESTOS BUTILADOS DE ESTAÑO POR HPLC-ETAAS.

Rosa M^a Soto Ferreiro, Mayo 1994

Resumen:

En el presente trabajo se lleva a cabo la puesta a punto de nuevos métodos analíticos que, usando como detector la espectrometría de absorción atómica, permitan la determinación de estaño y de los diferentes derivados butilados del mismo en muestras medioambientales y en particular en muestras de agua marina. Para ello, se desarrolla primeramente un método con la suficiente sensibilidad para la determinación de estaño por ETAAS. Posteriormente, se estudia un procedimiento cromatográfico de separación de los compuestos butilados de estaño (TBT, DBT, MBT) para su posterior determinación mediante FAAS y ETAAS. Una vez optimizados los procedimientos descritos, se aplicaron a la determinación de estaño y sus diferentes compuestos butilados en muestras de agua de mar pertenecientes a las rías de Corcubión, Muros-Noia y Arousa (Galicia).

10.-UTILIZACIÓN DE SUSPENSIONES EN ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON ATOMIZACIÓN ELECTROTÉRMICA PARA LA DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO, CADMIO, MERCURIO Y PLOMO EN MUESTRAS DE SEDIMENTOS.

M^a Carmen Barciela Alonso, Abril 1995

Resumen:

En este trabajo, se han desarrollado métodos analíticos para la determinación de arsénico, plomo, mercurio y cadmio en sedimentos marinos por espectroscopia de absorción atómica con atomización electrotérmica. Las muestras de sedimentos fueron introducidas en forma de suspensión. Para eliminar los problemas de interferencias de matriz fue necesario utilizar un modificador de matriz adecuado, encontrándose que el paladio solo o bien combinado con nitrato de magnesio resulto satisfactorio para la determinación de estos metales en las muestras. El método propuesto fue aplicado al análisis de varias muestras de sedimentos. Por otro lado, la inyección de las muestras en forma de suspensión fue comparada con la técnica de introducción directa de las muestras sólidas en el tubo de grafito, obteniéndose peor precisión cuando se introduce directamente la muestra sólida.

11.-CARACTERIZACIÓN DE COCAÍNA Y HEROÍNA A TRAVÉS DE SU CONTENIDO METÁLICO Y DIFERENCIACIÓN DE TOXICÓMANOS POR EL PERFIL METÁLICO DEL CABELLO.

Antonio Moreda Piñeiro, Junio 1996

Resumen:

La presente tesis doctoral trata sobre dos puntos distintos: por una parte, sobre la caracterización geográfica de cocaína y heroína incautadas en la comunidad autónoma de Galicia usando como parámetros de caracterización el contenido en metales; y por otra, sobre la diferenciación de grupos de personas toxicómanas utilizando igualmente como parámetros de clasificación el contenido en metales en muestras de cabello humano. En ambos casos, se logra la perfecta clasificación de los distintos grupos, bien de muestras de cocaína, o bien de personas sanas y toxicómanas. Por otra parte, antes de la aplicación del contenido en metales para los propósitos marcados, se optimizaron métodos analíticos en espectrometría de absorción atómica para la determinación de especies metálicas en tales muestras. De esta forma, se optimizaron métodos para la determinación de Ag, Al, Ca, Cd, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb y Sr en muestras de cocaína y heroína, y de Ag, Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni y Pb en muestras de cabello.

12.-ESPECIACIÓN DE Fe, Cu Y Zn EN LECHE MEDIANTE CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA-ESPECTROMETRÍA ATÓMICA.

M^a Raquel Domínguez González, Junio 1996

Resumen:

Se han puesto a punto unos métodos sensibles, precisos y exactos para la determinación directa de

Zn, Cu y Fe en leche de vaca, humana y formulas infantiles así como en la leche sin nata, suero de leche y fracciones proteicas separadas cromatográficamente. Y se ha visto que existen diferencias claras entre la forma en que se distribuyen dichos elementos en cada fracción proteica según su peso molecular para cada tipo de leche, encontrándose mayor semejanza entre la leche de vaca y las formulas infantiles que entre la leche humana y estas últimas. Esto tiene una gran importancia en los estudios de biodisponibilidad de elementos esenciales.

13.-DESARROLLO DE METODOLOGÍAS ANALÍTICAS PARA LA DETERMINACIÓN DIRECTA DE METALES TRAZA, Ag, As, Cd, Cr, Hg, Ni Y Pb EN AGUA DE MAR MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA ATÓMICA.

Jorge Moreda Piñeiro, Marzo 1997

Resumen:

Se ponen a punto diversos métodos analíticos para la determinación de metales traza en muestras de agua de mar. Se ha utilizado la espectroscopia atómica con atomización electrotérmica con medición directa y varios modificadores de matriz, así como la técnica de vapor frío y generación de hidruros acoplados a célula de cuarzo y a tubos de grafito recubiertos de diferentes materiales.

14.-SEPARACIÓN DE LOS 1-(2-PIRIDILAZO)-2-NAFTOLATOS DE Ga E In SOBRE DIFERENTES SOPORTES SÓLIDOS EN MUESTRAS MINERALES Y SU DETERMINACION POR ETAAS.

Nancy Caridad Martínez Alfonso, Febrero 1998

Resumen:

Dada la alta demanda del galio y del indio en la industria electrónica especialmente en la fabricación de semiconductores, así como en la elaboración de materiales de alta pureza, como cerámicas superconductoras, celdas fotovoltaicas, etc. se necesita disponer de métodos para la cuantificación de los mismos en diversas matrices. La determinación de Ga e In plantea una serie de problemas en la cuantificación directa de los mismos como son las bajas concentraciones en que se encuentran, la enorme complejidad y diversidad de los materiales naturales y manufacturados, la poca homogeneidad en la distribución respectiva, la no disponibilidad de materiales de referencia adecuados para la calibración, así como la posibilidad de los mismos de combinarse en múltiples formas diferentes entre sí, con propiedades analíticas semejantes. Esto condiciona en la mayoría de los casos el empleo de los Métodos de Separación y Concentración. De ahí que el objetivo principal de la tesis doctoral sea el desarrollar métodos analíticos que permitan realizar la determinación de galio e indio en materiales geológicos y/o ambientales, utilizando la espectroscopia de absorción atómica con llama y/o con atomización electrotérmica con una etapa previa de preconcentración y/o separación. Para cumplir este objetivo se estudió el sistema Naftaleno-1(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) como extrayente, colector y absorbente, así como el sistema Amberlita XAD-2 modificada con PAN como absorbente. Se optimizó como método de determinación final la espectroscopia de absorción atómica con llama y/o con atomización electrotérmica. Los procedimientos híbridos elaborados se aplicaron a la determinación de los contenidos de Ga e In en muestras geológicas y/o ambientales con resultados satisfactorios.

15.-SELENIO EN MEDIOS BIOLÓGICOS. ESPECIACIÓN Y BIODISPONIBILIDAD DE SELENIO EN LECHE.

Julia Barciela García, Julio 1999

Resumen:

En esta tesis se ha desarrollado un método de determinación de Selenio en suero y orina, siendo aplicado a 64 muestras de suero y 10 muestras de orina. En una segunda parte, se ha optimizado un método de determinación de Selenio en fórmulas infantiles por Espectroscopía de Absorción Atómica con Atomización Electrotérmica, y otro por Generación de Hidruros. Este último método se ha aplicado para la determinación del contenido del analito en las fórmulas infantiles y leches maternas. Se ha estudiado la distribución del selenio en los componentes principales de la leche, suero, nata y caseína, de las fórmulas infantiles y sueros de leches humanas. Así como la distribución del Selenio en las proteínas del suero lácteo de las fórmulas infantiles. Se ha estudiado la biodisponibilidad del Selenio en las fórmulas infantiles y leches humanas mediante estudios de digestiones "in vitro".

16.-CONTRIBUCIÓN AL DESARROLLO DE MÉTODOS INDIRECTOS DE ANÁLISIS POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON CÁMARA DE GRAFITO: DETERMINACIÓN DE YODO.

Manuel Aboal Somoza , Marzo 2001

Resumen:

El interés de la determinación de yodo, se debe a su carácter de oligoelemento esencial para el ser humano, proviniendo dicha esencialidad del hecho de ser el yodo constituyente sustancial de las hormonas tiroideas. El yodo no se puede determinar directamente por espectrometría de absorción atómica (AAS) convencional, pero si por espectrometría de absorción atómica indirecta (IAAS). El objetivo de esta tesis es el desarrollo de métodos indirectos de análisis de yodo por AAS con cámara de grafito, y su posterior aplicación al análisis de muestras reales (aguas, leche y fórmulas infantiles). Se ha desarrollado un método basado en la formación en medio ácido de un complejo entre yoduro y Hg(II) y se ha aplicado a la determinación de yoduro en aguas potables (de suministro y de pozo) y en fórmulas infantiles (tratándolas previamente con ácido y microondas). Se ha puesto a punto también un método de determinación de yoduro a través de la formación y posterior extracción del correspondiente par iónico formado entre Hg(II), 1,10-fenantrolina y yoduro. Se aplicó el método a muestras de aguas y de fórmulas infantiles, utilizando para estas un pretratamiento consistente en una calcinación alcalina. También se desarrolló un método basado en la formación y extracción de par iónico formado entre Hg(II), 2,2'-dipiridilo y yoduro, aplicándolo a la determinación de yoduro en muestras de leche entera líquida, de leche en polvo y de fórmulas infantiles. El pretratamiento de la muestra en este caso consistió en una destilación del yodo originado a partir del yoduro de la muestra, para lo cual se utilizó energía de microondas. Por último, se puso a punto un método para determinar yoduro basado en su precipitación por Ag(I) y la posterior redisolución del precipitado con CN. Se aplicó el método a la determinación de yoduro en fórmulas infantiles, utilizando la ya citada calcinación alcalina como método de pretratamiento de la muestra. Como conclusión, los métodos desarrollados permiten la determinación de yodo por AAS con cámara de grafito, con adecuadas precisión, exactitud,

sensibilidad y selectividad. De los pretratamientos de muestra aplicados, el basado en la destilación es el menos agresivo para la muestra (por no destruir su matriz) y el que presenta mayores aplicaciones, por ejemplo en el campo de la especiación.

17.-DETERMINACIÓN DE SELENIO EN MEDIOS BIOLÓGICOS POR ETAAS: SU APLICACIÓN EN LA VALORACIÓN DE LA NUTRICIÓN PERINATAL.

María José Lorenzo Alonso, Octubre 2001

Resumen:

Se han realizado estudios para la optimización de métodos analíticos para la determinación de selenio en muestras biológicas tales como placenta, cordón umbilical, sangre, pelo y uña, haciendo uso de técnicas analíticas de alta sensibilidad tales como la espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica o la espectroscopía de absorción atómica con generación de hidruros. Para la determinación de selenio en placenta se han optimizado tres métodos: - Uno haciendo uso de la espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica, previa disolución de la muestra por vía húmeda con ácidos y haciendo uso de la energía de microondas. Se estudia el empleo de dos modificadores de matriz como el paladio y el molibdato amónico. - Otro método haciendo uso de la espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica, previa preparación de la muestra mediante suspensiones. Se estudian dos métodos de preparación de la suspensión y el empleo de dos modificadores de matriz que son ELD paladio y el molibdato. - El tercer método hace uso de la técnica de generación de hidruros con calentamiento electrotérmico en una célula de cuarzo. Se estudiaron las distintas variables que intervienen en la formación y atomización del hidruro. Para la determinación de selenio en muestras de sangre se hace uso de la espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica y se estudia un método de inyección directa de la muestra y un método de preparación de la muestra mediante digestión ácida con energía de microondas. Para la determinación de selenio en muestras de pelo se hace uso de la espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica y de un método de preparación de la muestra mediante digestión ácida con energía de microondas. Se estudia el empleo de paladio como modificador de matriz y la adición de un agente reductor como hidrocloreuro de hidroxilamina o ácido ascórbico. Para la determinación de selenio en muestras de uña se hace uso de la espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica y de un método de preparación de la muestra mediante digestión ácida con energía de microondas. Se estudia el empleo de paladio como modificador de matriz y la adición de un agente reductor como hidrocloreuro de hidroxilamina o ácido ascórbico. Los métodos optimizados se aplicaron a una serie de muestras divididas en 3 grupos de la siguiente manera: Grupo I: formado por 62 muestras de placenta y 62 muestras de cordón umbilical. Grupo II: formado por 50 muestras de placenta, 50 muestras de sangre de madre, 50 muestras de sangre de cordón umbilical, 50 muestras de pelo de madre, 50 muestras de pelo de recién nacido y 21 muestras de uña de madre. Grupo III: formado por 128 muestras de sangre de recién nacido de edades comprendidas entre 1 y 6 meses. Se estudió el efecto de una serie de variables como la edad gestacional, la edad de la madre, el peso del recién nacido, el hábitat, o el tipo de alimentación de los recién nacidos en los niveles de selenio encontrados en las distintas muestras.

18.-EXTRACCION SECUENCIAL Y DETERMINACIÓN DE PLOMO, COBRE Y CADMIO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA CON ATOMIZACIÓN ELECTROTERMICA EN SEDIMENTO DEL RIO TUBARAO: ESTUDIO COMPARATIVO DEL METODO TESSIER CON EL METODO DEL BCR.

María Carminati Lima, 2001

Resumen:

En este trabajo se aplicaron los métodos de extracción secuencial, propuestos por Tessier y por el BCR, en 10 muestras de sedimentos del río Tubarao (Brasil), recogidas en una extensión aproximada de 80 km. Se utilizó la técnica ETAAS con corrector Zeeman. Se determinaron los metales Pb y Cu en las 5 fracciones de Tessier, y Pb, Cu y Cd en las 3 fracciones del BCR, analizando además la fracción residual. Todas las determinaciones se hicieron empleando en el calibrado el método de adición estándar y el modificador químico de Pd-Mg(NO₃)₂. Los metales estudiados lo fueron porque el río sufre diversas influencias, entre ellas la explotación minera de carbón (dando como resultado una disminución del pH del agua hasta 2,9); la contribución de elevados niveles de materia orgánica derivados de la producción agropecuaria, y la contaminación por residuos domésticos a lo largo de todo su curso. El riesgo de la disolución de los metales en este medio ácido y su acción toxicológica, así como la posible reducción de la biodiversidad de las especies, fueron las principales razones para realizar un estudio para conocer la concentración de estos metales y su posible movilidad, dado que el agua del río Tubarao se utiliza intensamente. Asimismo, para el mismo sedimento se realizó la digestión acida total con energía de microondas. Los valores obtenidos de este modo se compararon con los sumatorios de las fracciones de la extracción secuencial, lo que demostró que en las etapas de extracción no hubo pérdidas significativas, con la ventaja de poder verificar las diferentes formas de unión de los metales. En el estudio de las características analíticas de los métodos desarrollados, se observó que el coeficiente de variación cuando se aplicaba el método Tessier varió entre 0,7 y 3,7% para el Pb, y entre 1,3 y 11,1% para el Cu. La exactitud se evaluó a partir del porcentaje de recuperación analítica, hallándose para el Pb valores de recuperación entre 99,2 y 111,0% y entre 93,5 y 102,6% para el Cu. En el método del BCR, la exactitud se verificó utilizando el material de referencia certificado CRM 601(de sedimento de lago) donde, en el total de las fracciones, la diferencia entre los valores de concentración certificados y los obtenidos fue de 0,9,1,2 y 1,1% para Pb, Cu y Cd, respectivamente. En cuanto a la comparación de los resultados obtenidos por los dos métodos, se aplicó el test t, observándose que la diferencia en las extracciones no fue significativa, por lo que estadísticamente puede ser considerados iguales. De modo general, se puede indicar que en los sedimentos analizados del río Tubarao, las formas en que los metales presentaban mayores concentraciones era en aquellas ligadas a óxidos de Fe y Mn y ligadas a materia orgánica, que corresponden a las fracciones 3 y 4 del método Tessier y a la fracción 1 del BCR, que contienen las especies metálicas fácilmente intercambiables, los valores obtenidos fueron bastante bajos, lo que puede indicar que los metales podrían haberse disuelto en el agua, o en función de la acidez del medio, no haberse depositado junto a los sedimentos.

19.-DETERMINACIÓN DE TBT, DBT Y MBT EN AGUA Y SEDIMENTOS MARINOS POR HPLC-ETAAS Y HPLC-ICP-MS: ESTUDIO DE LA RÍA DE PONTEVEDRA.

Rosa María Anllo Sendín, Julio 2001

Resumen:

El trabajo presentado desarrolla distintos métodos de determinación de especies butiladas de estaño en muestras de agua de mar y sedimentos marinos, realizando una importante aplicación a muestras procedentes de la Ría de Pontevedra. Se desarrolla y optimiza un interesante y sencillo método de preconcentración de TBT en muestras de agua potable y de agua de mar previa a su determinación por espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica ETAAS. Dicho método de preconcentración se basa en la retención selectiva en medio sulfúrico de la especie TBT usando una resina quelatante (Amberlita XAD-2) modificada con tropolona y posterior elución con IBMC. Así mismo, se optimizan métodos de extracción de las especies butiladas de estaño (TBT, DBT y MBT) a partir de sedimentos marinos, utilizando la energía de microondas (64 W de potencia durante 2 minutos) para acelerar dicho proceso de extracción. La mezcla extractante optimizada consistió en una disolución al 60 y al 0,65% en ácido y tropolona, respectivamente. La determinación de las distintas especies butiladas de estaño se realizó por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) acoplada a dos detectores distintos: la espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica (ETAAS) y el plasma acoplado de inducción espectrometría de masas (ICP-MS). Finalmente, los métodos desarrollados se aplicaron a numerosas muestras de agua de mar (de superficie y de fondo) y a muestras de sedimentos marinos de la Ría de Pontevedra, realizando un importante estudio sobre la contaminación por butilados de estaño en dicha Ría.

20.-ESTUDIO DE LA ESPECIACIÓN Y FRACCIONES ABSORBIBLES DE LOS ELEMENTOS COBRE, HIERRO Y ZINC EN LOS PRODUCTOS LÁCTEOS EMPLEADOS EN LA ALIMENTACIÓN INFANTIL.

Elena María Peña Vázquez, Julio 2002

Resumen:

La nutrición en la etapa inicial de la vida no solamente tiene importancia a corto plazo, sino que puede afectar al desarrollo y al comportamiento posterior. Por ello existe un interés creciente en la determinación de la biodisponibilidad de los elementos traza empleados en la nutrición infantil. La biodisponibilidad, entre otros factores, depende de la forma química del elemento. En este trabajo, se ha elaborado un método para separar y cuantificar las distintas especies en que los metales cobre, hierro y zinc se encuentran en las proteínas de bajo peso molecular (<158 kDa) del suero lácteo de la leche humana y de las fórmulas infantiles. La separación de las fracciones proteicas se realizó mediante cromatografía de exclusión por tamaño y los metales se determinaron mediante espectroscopía de absorción atómica. El método se aplicó al estudio de muestras de leche humana de mujeres gallegas y a 17 fórmulas infantiles de inicio de la base láctea. La distribución definió entre los dos tipos de leche, resultando ser más homogénea en la leche humana, donde además existen mayores concentraciones de cobre y zinc pero menores de hierro. Un gran porcentaje de hierro (65,5%) y Zn (100%) aparece ligado a la fracción de peso molecular <5 kDa en las fórmulas infantiles, mientras que el cobre está distribuido más regularmente. La Leche humana se caracteriza por la presencia de una fracción en torno a 75 kDa. Posteriormente se desarrollaron dos métodos de digestión in vitro que emplean la medida de la solubilidad y la dializabilidad para estimar la biodisponibilidad en las condiciones específicas de digestión del neonato. Existe un fuerte correlación entre la biodisponibilidad del cobre, hierro y zinc. Aunque, sería deseable el estudio de más muestras humanas, atendiendo a los resultados obtenidos, se aprecia que el hierro es porcentualmente más biodisponible y se presenta en mayor

cantidad a partir de las fórmulas infantiles que de las leches humanas estudiadas. Por otra parte, se requiere una toma de atención con respecto a los otros dos metales, especialmente en el caso del zinc. Para dicho elemento, empleando el método de la dializabilidad se concluye que su biodisponibilidad porcentual y las cantidades aportadas son menores a partir de las fórmulas infantiles que de la leche humana.

21.-ESPECIACIÓN DE IODO EN LECHE MEDIANTE HPLC-ICP-MS.

Luisa María Fernández Sánchez, Febrero 2004

Resumen:

Esta tesis pretende llevar a cabo un estudio con detenimiento de las cantidades de yodo presentes tanto en la leche como en sus componentes (suero lácteo, caseínas y nata). La primera parte de este trabajo ha sido dedicada tanto a la puesta a punto de separación de la muestra en sus componentes, como a la preparación de éstas para la medida de yodo total empleando como detectores el ICP-MS y el ICP-AES; este último con los problemas de sensibilidad de interferencias que aparecen cuando se quiere emplear en el estudio de no- metales como el yodo. El estudio ha sido aplicado a muestras de leche procedentes de distintos mamíferos (leche humana, leche de vaca y leche de cabra) para observar si hay diferencias; así mismo hemos analizado muestras de leche de vaca con un diferente origen geográfico (procedentes de Alemania, Francia, España, Inglaterra y Polonia) las cuáles evidencian la influencia de la alimentación y el agua de consumo de las diferentes zonas estudiadas, otro de los grupos de interés son fórmulas infantiles de distintas casas comerciales y muestras de leche humana de diferentes madres. Todas ellas presentan una distribución similar que puede establecer como: 80-90% del yodo está presente en el suero lácteo, 2% en la nata y 5-10% en las caseínas. Se observan diferencias en lo que a totales de yodo en la leche se refiere. En segundo lugar nos hemos centrado en el análisis de las posibles formas químicas del yodo en el suero lácteo. La técnica de separación empleada en la cromatografía líquida de alta resolución de dos tipos: cromatografía de exclusión por tamaños SEC, y cromatografía en fase reversa RP. La cromatografía de exclusión por tamaños nos permite realizar una primera aproximación a la distribución de los compuestos a los que el yodo puede ir unido de acuerdo con su tamaño. Los experimentos realizados nos permiten afirmar la presencia de yodo como ioduro. Se ha empleado este tipo de cromatografía para la cuantificación del ioduro en los mismos grupos de muestras en los que se había estudiado el yodo total. El ioduro es la especie más importante de yodo en el suero lácteo, incluso en algunas muestras (principalmente las comerciales) es la única especie. En las leches naturales representa 50%, hay una mayor variabilidad de posibles compuestos de yodo. Se ha recurrido al empleo de diversos tratamientos para intentar obtener más información acerca de los compuestos a los que el yodo va unido en el suero lácteo. Así mediante un tratamiento con SDS se ha observado como hay una cierta fracción de yodo unido a proteínas del suero lácteo, así como a las caseínas (dato que puede confirmarse puesto que el SDS modifica su estructura micelar). Se ha recurrido a un tratamiento enzimático de la leche, con las enzimas digestivas pronasa y lipasa, este tratamiento nos ha permitido aumentar la recuperación del yodo como ioduro en el suero lácteo lo cual no lleva a pensar que hay una parte del yodo que no está covalentemente unido sino que pueden tratarse de uniones por coordinación o interacciones específicas a compuestos macromoleculares. El trabajo ha sido completado con un segundo tipo de cromatografía, en fase reversa, la cual nos ha permitido separar compuestos con un cierto carácter hidrofóbico, como son las hormonas del

Tiroides T3 y T4, que en SEC parecían quedar retenidas por adsorción en el soporte de la columna. En las muestras estudiadas se han detectado y cuantificado las hormonas del tiroides y en algunos casos los yodo-aminoácidos MIT y DIT. Finalmente, el trabajo ha sido completado con el uso de ESI MS con el fin de caracterizar los compuestos a los que el yodo va unido en el suero, posteriormente estudiar ciertas fracciones que contienen yodo y que han sido recuperadas en base a un cromatograma HPLC-ICP-MS. En los sueros estudiados se han observado fragmentos los cuáles pueden atribuirse a determinadas secuencias de péptidos, y que se repiten tanto en la leche humana como en las fórmulas infantiles. En los espectros de masas se observan fragmentos de masa 127 uma que deberían corresponderse con el yodo. La metodología desarrollada puede ser aplicada al estudio de yodo en leche de modo rutinario con el fin de conocer el aporte real de este alimento a nuestro organismo y estudiar si es posible su suplementación para evitar los problemas asociados a la carencia de yodo.

22.-FORTIFICACIÓN, BIODISPONIBILIDAD Y ESPECIACIÓN DEL SELENIO EN LECHE DE VACA.

Oscar Muñiz Naviero, Abril 2005

Resumen:

En este estudio se ha llevado a cabo la determinación de la concentración de selenio en leche de vaca mediante generación de hidruros Espectrometría de Absorción Atómica y generación de hidruros Espectroscopía de Fluorescencia Atómica. Una vez desarrollada la metodología necesaria para llevar a cabo la determinación de selenio en leche de vaca se han cuantificado los niveles de selenio en leches comerciales y en leche de granja sin tratar. Posteriormente se llevó a cabo un estudio acerca de la relación de la fortificación de la alimentación de las vacas con dos formas distintas de selenio, selenio orgánico y selenio inorgánico, con el contenido de selenio en la leche. En otra etapa se estudió la biodisponibilidad del selenio mediante un método de digestión in Vitro con diálisis. Posteriormente se estudió mediante HPLC-UV-HG- AFS que especies de selenio están presentes en la leche de vaca y si estas se alteran con el tipo de alimentación. Por último se estudió la posible correlación entre el selenio y la vitamina E en la leche.

23.-ESPECIACIÓN DE METALES PESADOS MEDIANTE LA FORMACIÓN DE QUELATOS. DISTRIBUCIÓN DE LAS ESPECIES INORGÁNICAS DE AS Y CR EN LA RÍA DE AROUSA.

Paloma Herbello Hermelo, Marzo 2007

Resumen:

Este trabajo pretende ser una pequeña contribución al estudio de metales traza en el agua de mar con el fin de poder evaluar su impacto ambiental ya que existe escasa información sobre el contenido de metales traza en agua de mar. Esta deficiencia se debe a la complejidad de esta matriz y los bajos niveles de concentración en los que se encuentran los metales. La diferencia de toxicidad entre las distintas especies inorgánicas de As y Cr, ha sido el criterio tomado en la elección de los elementos objeto de estudio. Por una parte se ha propuesto un método para la determinación de Cr(VI) mediante ETAAS. La separación de Cr(III) es posible dada la elevada volatilidad del quelato que forma selectivamente con 1,1,1-trifluoro-2,4-pentadiona (TFA). Y por otra parte se ha desarrollado un método para la preconcentración y separación de As(III) y

Cr(VI) en agua de mar, mediante la retención en un reactor anudado del complejo formado con el amonio pirrolidinditiocarbamato, APDC. Para ello se ha empleado una técnica de inyección en flujo acoplada a un equipo de Espectroscopía de Absorción Atómica con Atomización Electrotérmica, FI-ETAAS. Finalmente, estos métodos han sido aplicados para el estudio de la distribución de estos metales en la Ría de Arousa.

24.-CONTRIBUCIÓN A LA DETERMINACIÓN DE LA FRACCIÓN DE METALES TRAZA LIGADOS A LAS PROTEÍNAS SIMILARES A LAS METALOTIONEÍNAS EN MUESTRAS DE MEJILLÓN.

Sandra Santiago Rivas, Abril 2007

Resumen:

El estudio de la concentración de metales a nivel traza, es decir, entre los ppm y los ppb, en los diferentes organismos es de relevada importancia tanto por la toxicidad como por la esencialidad que pueden presentar los mismos. Debido al gran interés que en los últimos años suscita todo lo relacionado con la determinación de metales ligados a un tipo de proteínas características, denominadas metalotioneínas (MTs, Metallothioneins), el objetivo primordial de esta tesis ha sido la cuantificación de los metales ligados a éstas. Nuestro estudio se centró concretamente en las MTs presentes en el mejillón, denominadas en este caso al ser el mejillón un invertebrado, proteínas similares a metalotioneínas (MLPs, Metallothionein Like Proteins). Este tipo de metaloproteínas se caracteriza fundamentalmente por presentar un bajo peso molecular y uniones metálicas a través de puentes disulfuro con el Zinc, el Cobre y el Cadmio. La presencia de metales en el medio induce la biosíntesis de estas proteínas. Por ello, la determinación de la concentración de metal presente en ellas sirve para realizar una estimación directa de la contaminación metálica en un lugar determinado. Otra característica a destacar de estas proteínas es que presentan varias isoformas, siendo las más abundantes la MT-I y la MT-II, lo cual hace atractiva la especiación y la determinación de los metales ligados a cada una de ellas. El organismo objeto de estudio es el mejillón debido a la importancia que tiene como bioacumulador siendo así un buen bioindicador de contaminación metálica del medio marino. Además, la importancia económica que el cultivo de mejillón tiene para nuestra comunidad, segunda productora mundial, hace que sea necesario llevar a cabo estudios exhaustivos sobre este importante producto.

25.-BIODISPONIBILIDAD DE CROMO EN SEDIMENTOS MARINOS DE LA RIA DE AROUSA.

Paula Pazos Capeáns, Noviembre 2007

Resumen:

Esta tesis recoge un estudio acerca de la biodisponibilidad del cromo en sedimentos marinos de la ría de Arousa. En primer lugar se realizó la determinación del contenido total de Cromo en sedimentos marinos utilizando la metodología de las suspensiones y se ha realizado el estudio durante 4 muestreos diferentes. A continuación se desarrolla un nuevo método analítico para estudiar la biodisponibilidad de cromo haciendo uso de la extracción secuencial del mismo por el procedimiento del BCR pero acelerando las etapas de extracción usando energía de microondas. Posteriormente se aplican los procedimientos desarrollados a las muestras de los 4 muestreos realizados en la ría de Arousa. Por último se desarrolla un nuevo método analítico para la extracción

selectiva de Cr(VI) y especiación y se aplicó a muestras de cementos.

26.-DESARROLLO DE APLICACIÓN DE MÉTODOS DE ANÁLISIS POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS EN TÁNDEM PARA EL ESTUDIO DE METABOLITOS URINARIOS MARCADORES DE ERRORES CONGENITOS DEL METABOLISMO.

M^a Maira Rebollido Fernández, Diciembre 2007

Resumen:

En la presente Tesis se describe el desarrollo de métodos de análisis por Espectrometría de Masas en tándem con ionización por electrospray para detectar aminoácidos y acilcarnitinas en ionización positiva y acilglicinas, ácidos orgánicos, purinas y pirimidinas en ionización negativa e muestras de orina. Los tiempos de análisis fueron 2,6 y 2,5 minutos por ensayo respectivamente, permitiendo el análisis diario de un elevado número de muestras. La MS/MS permite realizar de forma rápida, sensible y selectiva la determinación simultánea de un elevado número de metabolitos en una muestra biológica compleja, como la orina, con una preparación de muestra mínima y sin la necesidad de separación cromatográfica previa. Los métodos desarrollados son utilizados actualmente como un complemento al cribado neonatal en muestras de sangre, funcionando como pruebas de segundo nivel para reducir el número de falsos positivos y aumentar la eficacia del programa.

27.- DESARROLLO DE NUEVOS MÉTODOS DE EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA PARA LA PRECONCENTRACIÓN DE METALES TRAZA EN EL AGUA DE MAR: EVALUACIÓN DE UN SOPORTE DE C-18 Y DE POLÍMEROS DE IMPRONTA IÓNICA. APLICACIÓN AL ESTUDIO DE LA RÍA DE AROUSA.

Jacobo Otero Romani, Diciembre 2009

Resumen:

Durante la realización del presente trabajo de investigación se han desarrollado nuevos métodos de extracción en fase sólida para la preconcentración de metales traza en el agua de mar.

En primer lugar se ha desarrollado un método consistente en la precomplejación de los metales con 8-hidroxiquinolina (8-HQ), seguido de la adsorción de los complejos formados en un cartucho comercial de sílice C18 y la elución de los metales adsorbidos con un pequeño volumen de ácido nítrico 2M. Este método ha sido aplicado al estudio de la concentración de diversos metales traza (Al, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn y Zn) en las aguas de la Ría de Arousa antes y después del accidente del petrolero "Prestige".

En segundo lugar se han sintetizado diversos polímeros de impronta iónica, siguiendo una novedosa metodología de síntesis polimérica denominada "polimerización por precipitación". Para ello, han sido empleados diferentes analitos plantilla (Ni^{2+} , Pb^{2+}), monómeros (4-vinilpiridina (4-VP), 2-dietilamino etil metacrilato (DEM)) y agentes complejantes (8- hidroxiquinolina (8-HQ), 5-vinil-8-hidroxiquinolina (5-VHQ)). Los polímeros obtenidos han sido caracterizados mediante distintas técnicas como la Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDXRF), la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y el Análisis Elemental, y han sido evaluados en base a diferentes estudios de adsorción / desorción de los distintos metales de interés (capacidad de carga, volumen

de ruptura, exactitud, precisión...). Por último, los polímeros obtenidos han sido utilizados para la determinación de metales traza en muestras de agua de mar y materiales de referencia certificados mediante el empleo de diferentes técnicas analíticas como la Espectroscopía de Absorción Atómica por Atomización Electrotérmica (ETAAS), la Espectroscopía de Emisión Óptica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) y la Espectrometría de Masas por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS).

28.- USO DE LA GENERACIÓN DE VAPORES EN LA DETERMINACIÓN DE METALES TRAZA POR TÉCNICAS ATÓMICAS.

Julia Villanueva Alonso, Marzo 2011

Resumen:

El presente proyecto de Tesis Doctoral está enfocado al uso de la generación de vapores para la determinación de metales traza por técnicas atómicas. La generación de vapores acoplada a la Espectroscopía Atómica proporciona una gran sensibilidad, especificidad y una alta eficiencia a la hora de la introducción de la muestra. En el futuro proyecto de tesis se empleará principalmente como técnica de detección la Espectroscopía de Emisión de Plasma por Acoplamiento Inductivo, que presenta la ventaja de ser una técnica de análisis multielemental. El nebulizador neumático empleado corrientemente como introductor de la muestra en el plasma proporciona entre 1-5% de eficiencia en la transferencia del analito de una solución acuosa al plasma. Sin embargo, si el vapor es separado eficientemente de la fase acuosa puede ser posteriormente arrastrado cuantitativamente a la base de la antorcha, disminuyéndose así los límites de detección de la técnica. Por último, las técnicas de generación de vapor presentan una alta selectividad, lo cual podría posibilitar la determinación de distintas especies de un determinado analito variando las condiciones del medio de reacción, empleando agentes quelatantes o técnicas separativas como la cromatografía de gases o cromatografía de líquidos en combinación con la espectrometría de masas.

29.- ESTUDIO DE LA DETERMINACIÓN DE FTALATOS EN MUESTRAS DE INTERÉS CLÍNICO Y ALIMENTARIO

Cristina Pérez Féas, Febrero 2012

Resumen:

Los diésteres del ácido ftálico, comúnmente conocidos como ftalatos, son compuestos químicos usados en la industria desde 1930. A nivel industrial, el interés de estos compuestos radica en sus propiedades físico-químicas, que los convierten en los aditivos idóneos en la fabricación de polímeros por la función plastificante que desempeñan. Desde el punto de vista de la Salud Pública, el interés de los ftalatos se debe a los riesgos para la salud que se derivan de la presencia de estas sustancias en nuestro entorno (suelo, agua, aire, alimentos) y que tiene como consecuencia su aparición en el organismo humano. Algunos de los ftalatos que han sido objeto de estudio en este trabajo como el BBP, DBP y DEHP han sido clasificados como tóxicos para la reproducción (categoría 2) por la Unión Europea. En esta Tesis se pone de manifiesto la presencia de distintos ftalatos en varios tipos de muestras. En todos los casos, los ftalatos analizados provienen de la liberación de los mismos desde diferentes plásticos (envases monodosis, bolsas de infusión, lentes

de contacto y films transparentes) donde desarrollan su función como plastificantes. La técnica de análisis utilizada ha sido la cromatografía líquida de alta resolución acoplada a la espectrometría de masas, simple y en tándem. Se seleccionó esta técnica por su gran sensibilidad y se evitó, en la medida de lo posible, la manipulación de las muestras con el fin de minimizar los problemas de contaminación inherentes al análisis de estos compuestos.

30.- ESPECIACIÓN Y BIODISPONIBILIDAD DE YODO EN ALGAS. (ALGAS COMESTIBLES COSECHADOS EN GALICIA).

Vanessa Romarís Hortas, Diciembre 2012

Resumen:

Este trabajo ha sido desarrollado en el contexto de una región con una industria reciente de algas marinas para el consumo humano. Es bien sabido que las algas son uno de los organismos que contienen las mayores concentraciones de yodo (I), un elemento traza esencial para los seres humanos. Sin embargo, hay todavía una falta de información sobre la naturaleza de los compuestos yodados presentes en las algas y sobre su biodisponibilidad. Los principales objetivos de esta tesis doctoral son estudiar en profundidad el contenido de yodo en algas marinas comestibles cosechados en Galicia (noroeste de España), la naturaleza química de las especies yodadas y su biodisponibilidad en seres humanos.

El proceso de pretratamiento de la muestra basado en la solubilización alcalina con detección por espectrometría de masas con plasma acoplado por inducción (ICP-MS) fue optimizado y aplicado a la determinación de bromo (Br) y yodo en varias muestras. Después de medir otros elementos traza y mayoritarios se utilizaron técnicas de "pattern recognition" para clasificar las algas en función de su tipo y variedad.

El estudio de especies yodadas en algas marinas comestibles se ha realizado también con i) el desarrollo de una técnica de generación de vapor de yodo para especiación de primer orden de algunas especies yodadas; ii) la caracterización de la fracción soluble en agua en términos de contenido de yodo y peso molecular de las especies de yodo; y iv) la extracción de proteínas yodadas. Se usaron la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) acoplada a ICP-MS, y la electroforesis de gel con ablación láser acoplado a ICP-MS como técnicas analíticas.

La última etapa de esta tesis trata de la biodisponibilidad I y Br en algas marinas. Para ello se investigó un método in vitro basado en la dializabilidad del I y Br. El contenido total de I y Br y la concentración de especies yodadas y bromadas se determinaron por ICP-MS y HPLC-ICP/MS respectivamente, analizando estadísticamente su correlación con los nutrientes mayoritarios como proteínas, carbohidratos, grasas y fibra dietética

31.- BIODISPONIBILIDAD Y ESPECIACIÓN DE ARSÉNICO EN LAS ALGAS MARINAS.

Cristina García Sartal. Abril 2013

Resumen:

Las algas, desde un punto de vista alimenticio, constituyen una fuente de proteínas, aminoácidos esenciales, vitaminas, lípidos y minerales. Sin embargo, las algas también pueden acumular elementos no esenciales procedentes del agua marina circundante, entre ellos, el arsénico,

elemento ampliamente reconocido por su toxicidad. La toxicidad del arsénico depende fundamentalmente de su especiación, resultando más tóxicas las especies inorgánicas de arsénico que sus correspondientes formas orgánicas. Para el desarrollo de esta tesis, se han realizado estudios de especiación y biodisponibilidad de arsénico en diferentes tipos de algas comestibles de origen gallego. Se ha desarrollado un método de digestión in vitro basado en la simulación de la digestión gastrointestinal humana, el cual nos permitió evaluar la biodisponibilidad del arsénico. Además, se han llevado a cabo estudios de especiación de arsénico para determinar que especies del elemento estaban presentes en las muestras (en las algas o sus respectivas fracciones biodisponibles), permitiéndonos evaluar la idoneidad de las algas para consumo humano.

32.- DESARROLLO DE MÉTODOS DE PRECONCENTRACIÓN Y DE ESPECIACIÓN FUNCIONAL Y QUÍMICA MULTIELEMENTAL EN MATERIA ORGÁNICA DISUELTA Y PROTEÍNAS EN AGUA DE MAR.

Natalia García Otero. Diciembre 2013

Resumen:

Los metales pesados se encuentran naturalmente en el medio marino, pero en los últimos años, la contaminación en el agua de mar por metales pesados se ha convertido en un problema mundial. Los elementos traza desempeñan un papel importante en el funcionamiento de la vida en nuestro planeta. Algunos de estos elementos pueden ser tóxicos para las diversas formas de vida, mientras que otros se consideran esenciales, pero que pueden llegar a ser tóxicos a concentraciones más altas. Muchos de estos efectos dependen en gran medida de la forma en la cual el elemento está presente en el medioambiente. Por lo tanto, la biodisponibilidad, movilidad, distribución y toxicidad de los elementos traza en el medio ambiente no solo dependen de su concentración, sino también de las formas químicas en que dichos elementos se encuentran. Este trabajo se centra en la especiación funcional y química multielemental en materia orgánica disuelta (DOM) y proteínas en el agua de mar. Por una parte se han desarrollado diferentes métodos de preconcentración de DOM en agua de mar empleando nanotubos de carbono como soportes de extracción en fase sólida y ultrafiltración en flujo tangencial. Estos métodos se han empleado para la caracterización y determinación de metales asociados a DOM mediante el empleo de la cromatografía líquida de alta resolución con detección UV y detección por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo. Por otra parte, se ha llevado a cabo la detección y caracterización de proteínas disueltas en el agua de mar y proteínas extraídas de plancton marino mediante diferentes técnicas electroforéticas (electroforesis en gel bidimensional y electroforesis bidimensional OFFGEL-Lab-on-a-chip), así como su identificación mediante Espectrometría de masas de desorción/ionización por láser asistida por matriz y tiempo de vuelo (MALDI-TOF-MS) y la determinación de los metales asociados a las mismas por espectrometría de masas por ablación láser acoplada a plasma de acoplamiento inductivo (LA-ICP-MS), espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y espectroscopia de absorción atómica con atomización electrotérmica (ETAAS).

33.-DESARROLLO DE NUEVOS MÉTODOS DE TRATAMIENTO DE MUESTRAS DE CABELLO PARA EL CONTROL DE DROGAS DE ABUSO.

Martha Míguez Framil. Diciembre 2014

Resumen:

La drogodependencia constituye uno de los principales problemas de salud pública que afectan a la sociedad actual, estando presente en todos los niveles sociales. Tanto el consumo de drogas de abuso como las consecuencias derivadas del mismo son un tema de preocupación primordial para todos los países, desarrollados o en vías de desarrollo. Entre esas consecuencias se encuentran las económicas, jurídicas, sanitarias, sociales, etc., de ahí que constituya uno de los problemas que más preocupan a los ciudadanos. Desde finales del siglo XX las drogas más consumidas a nivel mundial han sido principalmente la heroína, la cocaína y el cannabis. En la última década de dicho siglo el consumo de heroína comenzó a experimentar una disminución, dejando el protagonismo a la cocaína, al mismo tiempo que tenían lugar cambios en los patrones de consumo, dando lugar a un uso principalmente recreativo de las drogas. El elevado consumo de estupefacientes en España hace necesaria la investigación continuada en este campo, tanto desde el punto de vista analítico como toxicológico. La creciente demanda de análisis a los laboratorios de Toxicología Forense, desde la Administración de Justicia y centros de drogodependencia, obliga a optimizar constantemente las técnicas de preparación de muestras biológicas, así como las técnicas de determinación de las diferentes drogas de abuso implicadas en los múltiples casos de intoxicación que se producen. Se trata de ahorrar tiempo, dinero y cantidad de muestra, siempre que esto no vaya en detrimento de la sensibilidad y de la reproducibilidad del método analítico empleado. Tradicionalmente, para la determinación de drogas de abuso se analizaban muestras de orina, y sangre. Con el transcurso del tiempo se han incorporado otras muestras biológicas, conocidas como matrices biológicas alternativas, como son: pelo, sudor, saliva, semen y uñas, permitiéndonos ampliar la búsqueda de las drogas y/o sus metabolitos, presentes en un determinado tejido o fluido biológico. En esta Tesis Doctoral se ha empleado el pelo como matriz biológica, de manera que se proporciona información sobre el tiempo del consumo y su intensidad, debido a su amplia ventana de detección en comparación con las denominadas matrices biológicas convencionales. El principal objetivo de este trabajo ha sido el desarrollo de nuevos métodos de preparación de la muestra para la rápida extracción y detección de las drogas de abuso estudiadas. Finalmente se ha llevado a cabo la optimización y posterior validación de los métodos desarrollados.

34.- APLICACIÓN DE LA ESPECTROMETRÍA DE MASAS EN TÁNDEM A LA DETERMINACIÓN DE AMINOÁCIDOS, ACILCARNITINAS Y OTROS METABOLITOS Y SU INTERRELACIÓN CON LOS ERRORES CONGÉNITOS DE METABOLISMO.

Daisy Castiñeiras. Diciembre 2015

Resumen:

Se desarrolló un método de análisis por Espectrometría de Masas en Tándem con ionización por el electroespray (ESI-MS/MS) para la medida de aminoácidos, acilcarnitinas, ácidos orgánicos y acilglicinas en las muestras de orina impregnadas en papel.

Esta metodología es útil para complementar la información obtenida a través de la muestra de sangre impregnada en papel del cribado neonatal ampliado, facilitando el preciso diagnóstico diferencial de los errores congénitos del metabolismo (ECM) y permitiendo ampliar la detección a enfermedades que no se expresan en sangre. En la actualidad en nuestro programa de cribado neonatal es utilizado como prueba de segundo nivel, con el fin de disminuir las repeticiones de toma de muestras.

Así mismo se desarrolló un método por ESI-MS/MS para la determinación de EDTA en las muestras de sangre impregnadas en papel, con el fin de evitar los falsos negativos de hipotiroidismo congénito que puede provocar este anticoagulante debido a las interferencias que produce sobre la mediada de TSH por métodos inmunométricos.

Se presenta la información sobre la detección, confirmación y seguimiento de los ECM, detectados desde la implantación de la ESI-MS/MS en nuestro laboratorio desde junio del año 2000, haciendo incapié en los defectos de la B-oxidación de los ácidos grasos y en especial en la deficiencia más frecuente, la deficiencia de acil CoA deshidrogenasa de cadena media (MCADD), en la aciduria glutárica tipo I y en las hipermetioninurias, que se han implementado por los métodos desarrollados.

Todo ello, en su conjunto, pone en valor la importancia de los cribados ampliados y su utilidad para la instauración precoz de medidas terapéuticas que permiten evitar los daños irreversibles. También favorece el conocimiento de la historia natural y prevalencia de estos ECM y la consiguiente influencia en la evolución de estos pacientes tanto en términos de morbilidad, como de mortalidad.

35.- DETECCIÓN DE MUTACIONES EL GEN CFTR MEDIANTE LA TÉCNICA DE RASTREO DE ALTA RESOLUCIÓN HRM E IDENTIFICACIÓN DE LAS MISMAS POR SECUENCIACIÓN DE NUEVA GENERACIÓN EN EL DIAGNÓSTICO GENÉTICO DE LA FIBROSIS QUÍSTICA.

Tegra Barreiro Martínez. Diciembre 2015

Resumen:

En esta Tesis se ha abordado el diagnóstico genético de la fibrosis quística (FQ) con las técnicas moleculares más actuales para la detección y caracterización de mutaciones en el gen CFTR, con el objetivo de llegar al diagnóstico genético definitivo de la FQ y patologías asociadas a este gen. Se ha evaluado la sensibilidad de la técnica High Resolution Melting en la detección de mutaciones para el gen CFTR. Además, y debido al impacto que ha producido el desarrollo en los últimos años de la secuenciación masiva (Next Generation Sequencing) en el campo de la investigación molecular, se ha analizado la sensibilidad de esta técnica para su aplicación en el diagnóstico de esta enfermedad.

36.- DESARROLLO DE NUEVOS SOPORTES BASADOS EN POLÍMEROS DE IMPRONTA MOLECULAR Y SU APLICACIÓN AL ANÁLISIS CLÍNICO-TOXICOLÓGICO

Juan Sánchez González. 16 Diciembre 2016

Resumen:

El consumo de drogas de abuso constituye uno de los principales problemas de salud pública que afectan a la sociedad actual. Tanto el propio consumo como las consecuencias derivadas del mismo (económicas, sanitarias, sociales), son un tema de preocupación de primer nivel para prácticamente todos los países, desarrollados o en vías de desarrollo.

Desde el último tercio del siglo XX las drogas más consumidas a nivel mundial han sido principalmente, la cocaína y el cannabis. Durante este tiempo han cambiado los patrones y el perfil del consumidor medio: gente joven entre 14 y 30 años utilizando la droga con fines recreativos. Además en la primera década del siglo XXI se hace notable y constante el consumo de nuevas drogas (sintetizadas en laboratorio). Estas sustancias potencian en muchos casos el poder psicotrópico de

las sustancias naturales. Entre ellas destacan los cannabinoides y las catinonas sintéticas.

El elevado consumo de estupefacientes a nivel europeo hace necesaria la investigación continuada en este campo, tanto desde el punto de vista analítico como toxicológico. La finalidad de estos desarrollos es el estudio de estas sustancias, y sus metabolitos, en muestras clínico-forenses que proceden de consumidores. Además estos desarrollos deben ser sencillos y rápidos para que se puedan aplicar a análisis de rutina siempre que esto no vaya en detrimento de la sensibilidad y de la reproducibilidad del método analítico empleado.

En la presente Tesis Doctoral, se desarrollaron pretratamientos de muestra basados en la extracción en fase sólida utilizando polímeros de impronta molecular (MIPs) como soporte de absorción para el estudio de cocaína, cannabinoides y nuevas sustancias psicoactivas (cannabinoides y catinonas sintéticas) en muestras de orina y plasma. Se sintetizaron diferentes tipos de MIPs (MIPs convencionales, MIPs magnéticos y MIPs luminiscentes) y se han aplicado estos procedimientos como nuevos, eficientes y rápidos pretratamientos de muestra para el screening y confirmación en el laboratorio toxicológico-forense

37.- USO DE POLÍMEROS DE IMPRONTA MOLECULAR PARA LA SIMPLIFICACIÓN DEL ANÁLISIS DE MERCURIO TOTAL Y METILMERCURIO

Roi Rodríguez Fernández. Marzo 2017

Resumen:

El objetivo de la realización de esta tesis y desarrollar métodos de análisis de mercurio y metilmercurio rápidos, sencillos y asequibles a la mayoría de los laboratorios de rutina, que sean de aplicación en el ámbito medioambiental, alimentario y de salud pública. El mercurio está considerado un contaminante prioritario en el marco de la política europea de aguas, con valores límite en aguas superficiales de entre 0,05-0,07 µg/L. La especie metilmercurio y una de las especies más tóxicas y causa daño en el sistema nervioso, cardiovascular e inmunológico. Por otra parte, el límite legal que fija la Unión Europea para el metilmercurio en pescado y de 1 mg/Kg (Regulación (CE) En el 629/2008). Por lo tanto, es necesario desarrollar métodos sencillos y rápidos de análisis para controlar la concentración de mercurio en muestras de interés medioambiental y la especie metilmercurio en productos pesqueros destinados al consumo humano. Para esto, se desarrollarán polímeros de impronta molecular, sintetizados habida cuenta la estructura del analito que se quiere determinar.

38.- DEVELOPMENTS ON METALLOMIC AND PROTEOMIC STRATEGIES FOR EARLY DIAGNOSIS OF ALZHEIMER'S DISEASE.

María del Pilar Chantada Vázquez, Marzo 2017

Resumen:

The current Thesis deals with the searching of biomarkers for an early Alzheimer's disease diagnosis. The two first chapters have been devoted to the optimization of methods for the determination of several elements by ICP-MS (use of dried blood spot, DBS; and discrete sampling followed to introduction in ICP-MS). In the second part of this thesis regarding proteomics, several proteins for differentiating three groups of population (healthy people, AD patients, and MCI patients) have been found. In a final chapter, LA conditions have been optimized for the determination of metals in the

isoforms of two proteins [Serotransferrin (TRFE) and Keratin type II cytoskeletal 1 (K2C1)] after 2D electrophoresis.