



Espectroscopia Atómica

Soluciones por Espectroscopia Atómica para el análisis de Productos alimenticios

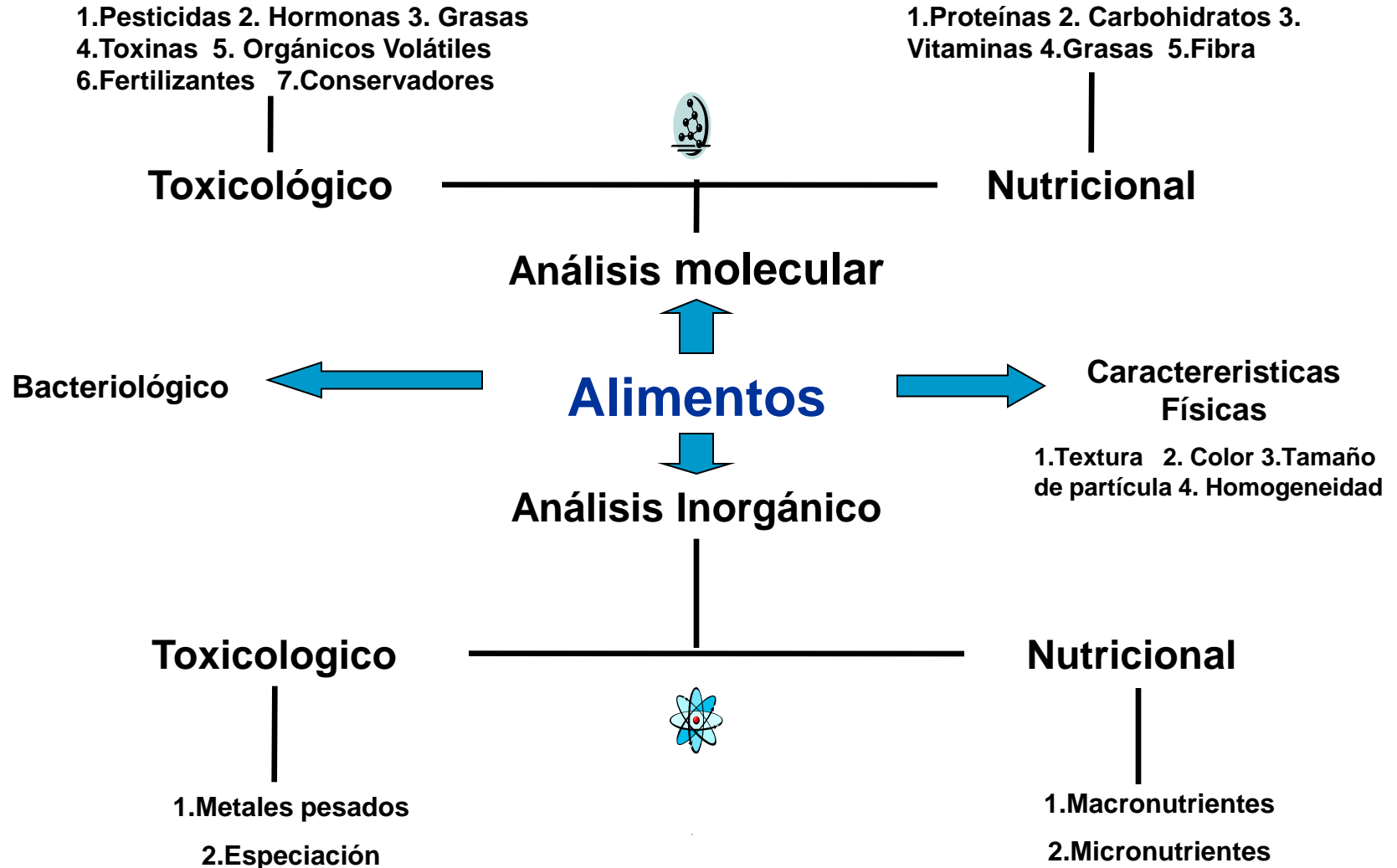
Gelasio Pérez Valverde
AE Manager
Agilent Technologies México

Agenda

- Propósito del análisis atómico en alimentos, seguridad alimentaria
- Instrumentación para análisis elemental



Análisis de Alimentos



Límites máximos permisibles en alimentos

LÍMITE MAXIMO (mg/kg) METALES PESADOS EN ALIMENTOS

Metal pesado y Metaloide	Jugos y Nectares	Alimentos con PH menor a 4.6	Vegetales y derivados	Cárnicos y Derivados	Lácteos y Derivados
Plomo (Pb)	0.3	1	1	1	0.2
Arsénico (As)	0.2	1	1	0.5	0.2
Cadmio (Cd)	0.1	0.2	0.2	0.1	*
Estaño (Sn)**	250	100	100	100	100
Cobre (Cu)	5	*	*	*	*
Zinc (Zn)	5	*	*	*	*
Hierro (Fe)	15	*	*	*	*
Cu+Fe+Zn	20	*	*	*	*

** Solo para enlatados en hoja de lata sin barniz

Análisis elemental en alimentos

Amplia gama de matrices

- Lácteos, carne, Pescado, Granos, Vegetales, Frutas, etc.
- Alimentos procesados
 - Enlatados, congelados, alimentos deshidratados y preservados
 - Bebidas (sodas, te, café, Bebidas alcohólicas, etc.)
 - Conservantes para Alimentos, excipientes o aditivos tales como carbonato de calcio
- “Nutracéuticos”



Otras matrices importantes

Otras matrices relacionadas con la producción de alimentos

- Agua (Utilizada para la irrigación de los plantíos) y procesos de producción
- Suelo
 - Análisis Nutricional
 - Análisis Toxicológico
- Fertilizantes
- Aditivos para alimentos / Saborizantes / Colorantes
- Material de empaque



¿Porque Analizar los alimentos?

Normatividad: Análisis de Alimentos

Por otra parte esta metodología es utilizada por la administración y los gobiernos para vigilar el mercado, **comprobar si los alimentos y bebidas cumplen los requisitos establecidos y evitar todos los posibles fraudes que puedan surgir, así como los posibles riesgos sanitarios y de toxicidad.**

Por tanto y con el fin de estar dentro de la legalidad vigente, producir alimentos y bebidas de calidad, entre otras, todas las empresas de producción de alimentos deben considerar los ***Métodos Oficiales de Análisis.***

Normas Oficiales Mexicanas

NORMA Oficial Mexicana NOM-130-SSA1-1995, Bienes y servicios.

Alimentos envasados en recipientes de cierre hermético y sometidos a tratamiento térmico. Disposiciones y especificaciones sanitarias.

Normas Internacionales

Normas Europeas

COMMISSION REGULATION (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006

Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs

FDA

Guidance for Industry: Action Levels for Poisonous or Deleterious Substances in Human Food and Animal Feed

Contains nonbinding recommendations

August 2000



Monitoreo de elementos en alimentos

1. Elementos traza Tóxicos

As, Cd, Hg, Pb, Tl,— Niveles bajos de concentración (ppt a ppb)

2. Elementos comunes que son tóxicos a niveles altos

Al, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Sn, etc.

3. Minerales esenciales en concentraciones altas (100 ppb to 1000 ppm)

Na, Mg, P, S, K, Ca, Fe

4. Elementos esenciales a niveles bajos (100 ppt to 10 ppb)

V, Cr(III), Co, Se, I

5. Para algunos elementos, la forma química puede determinar la toxicidad / biodisponibilidad: Especiación

Separaciones cromatográficas antes del análisis (ICP-MS)

Cr(VI)



Espectroscopia Atómica

ICP-OES 700ES



**ICP-MSQQQ
8800**



ICP-MS 7900



LLama AAS240/280FS



4200 MP-AES



**Horno de Grafito
AA240/280**



Espectroscopía Atómica

Instrumentación para el análisis atómico en alimentos

Absorción Atómica

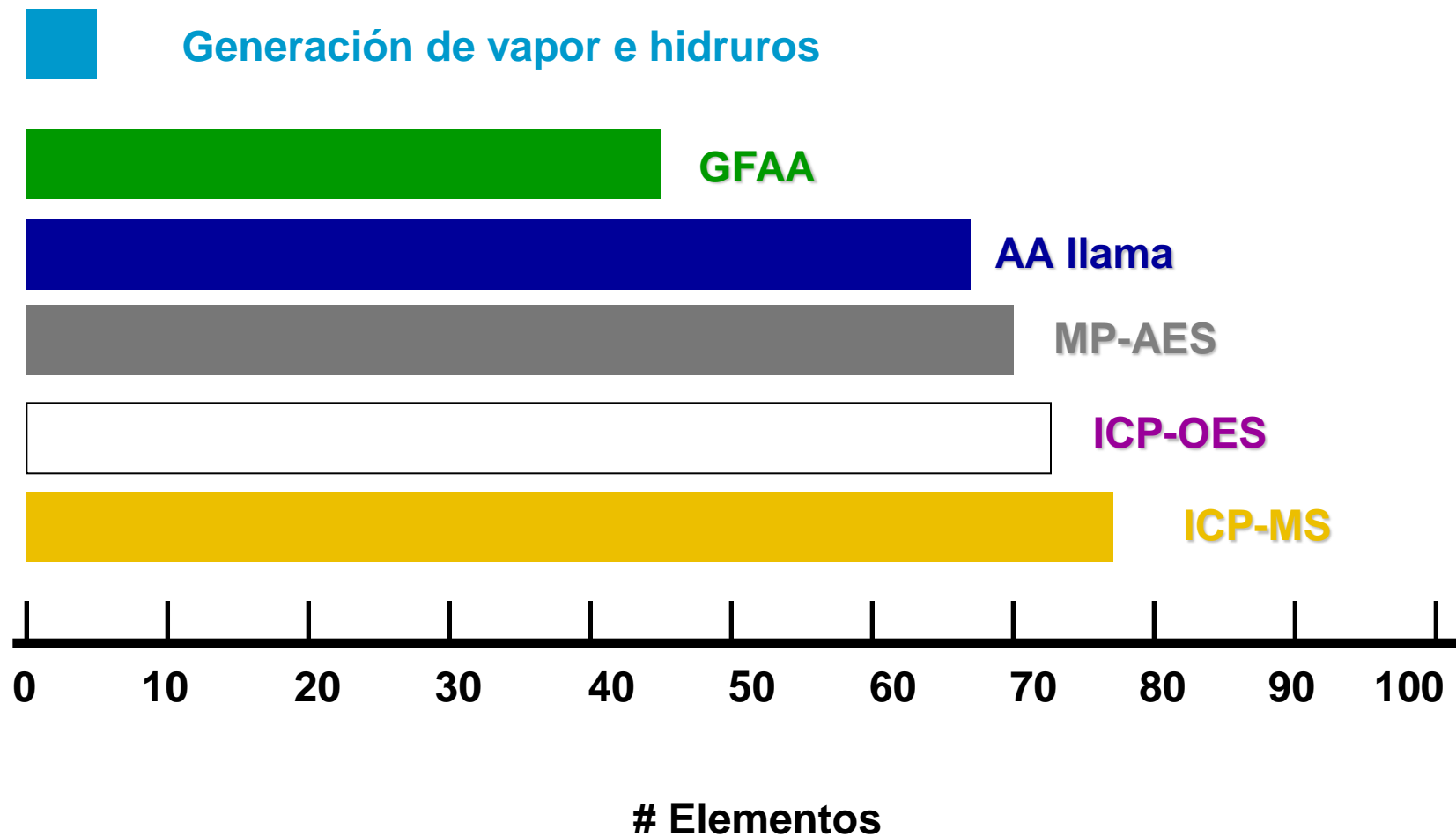
- Llama
- Horno de grafito
- Generador de Vapor

Microwave Plasma – Atomic Emission Spectroscopy MPAES

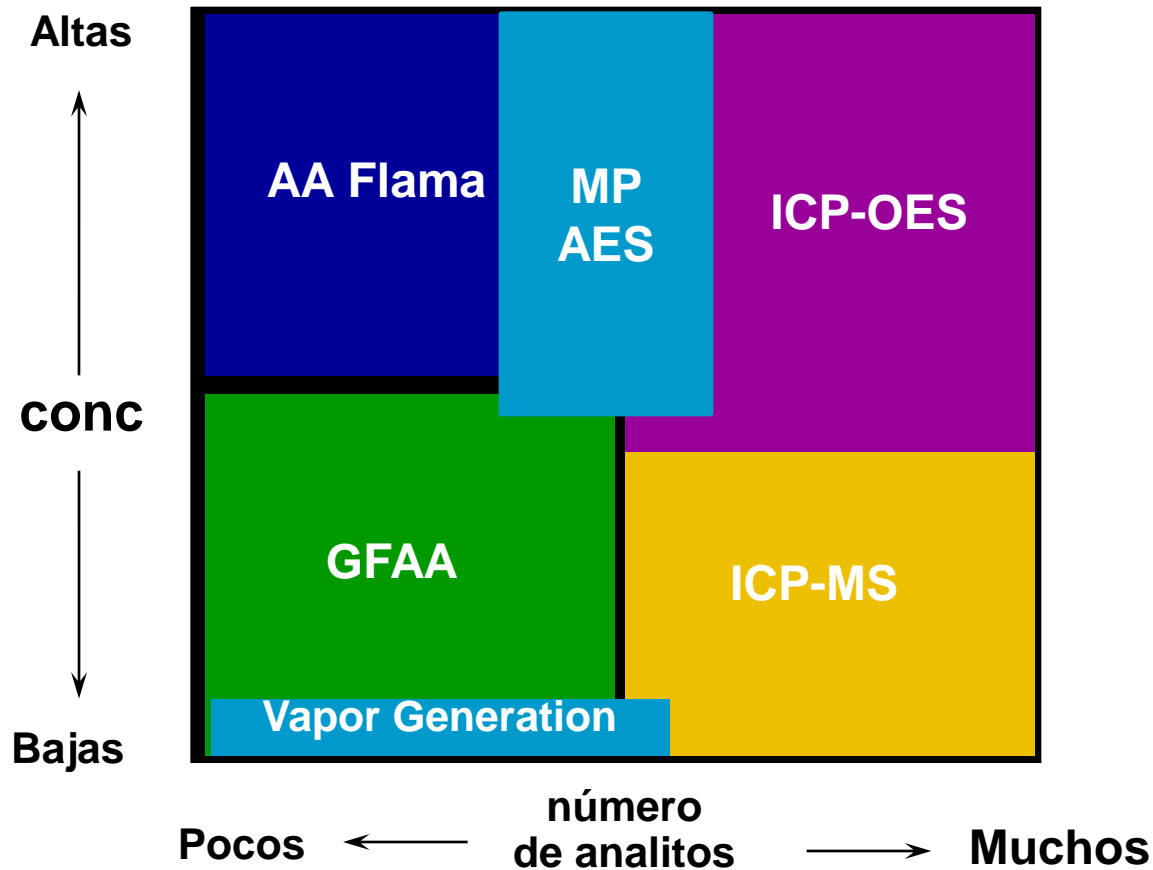
Emisión Atómica – Plasma Inductivamente Acoplado

ICP - MS

Número de elementos



Número de analitos vs. Concentración



Proceso de análisis

1. Muestreo

- a. Muestra sólida, líquida
- b. Estabilidad del analito

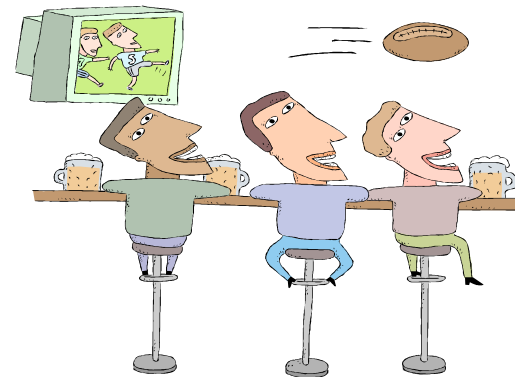
2. Preparación de la muestra

- a. Grado de dilución permisible
- b. Elementos a determinar
- c. Contaminación potencial

3. Elección de la técnica analítica instrumental

- a. Niveles de detección
- b. Interferencias
- c. Productividad

4. Resultados

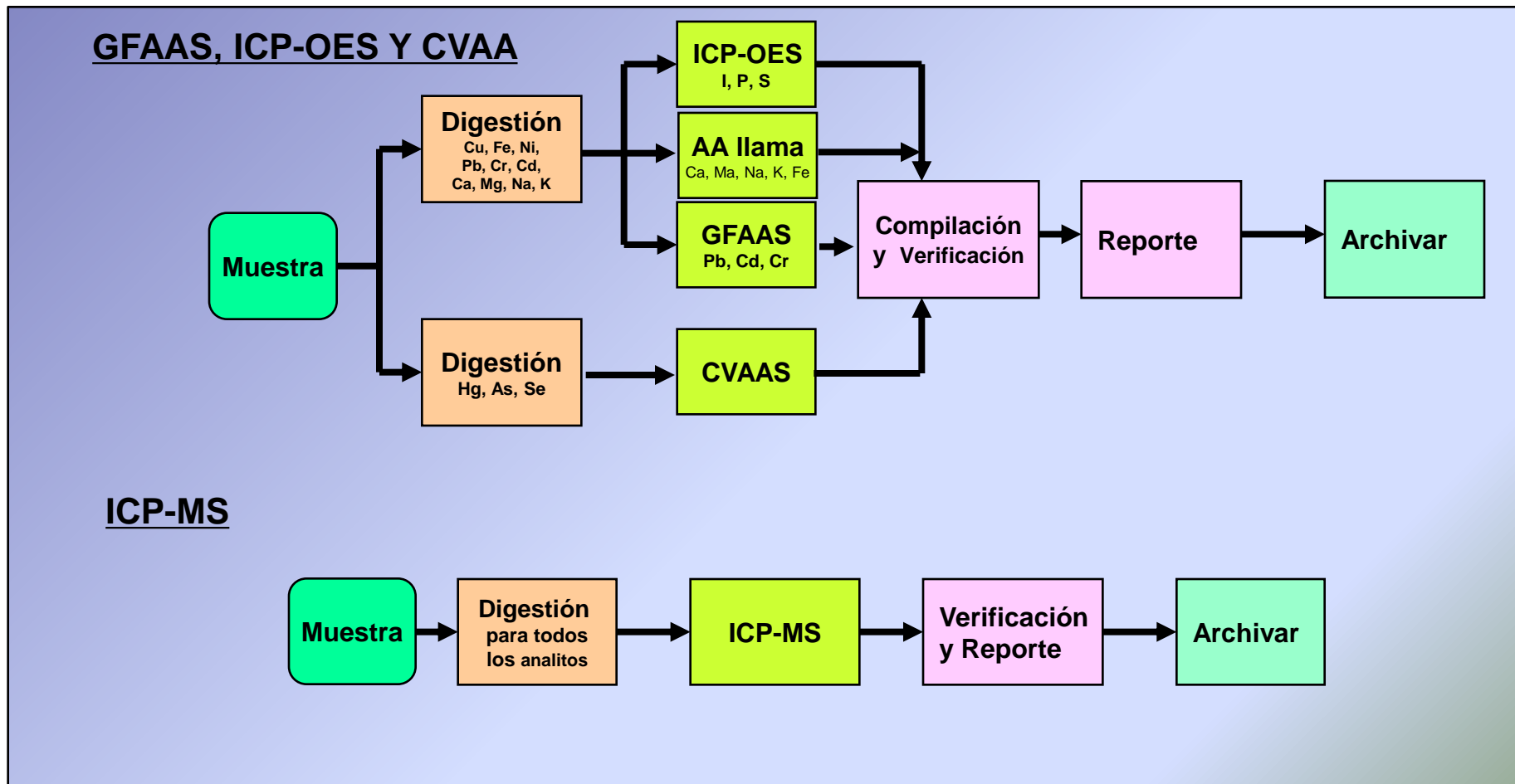


Análisis de Alimentos

Los instrumentos y equipos utilizados para el análisis de Alimentos deben de cumplir con ciertas características:

1. El Instrumento/equipo debe hacer el trabajo requerido
2. Preferentemente debe ser sencillo de operar
3. Debe poder analizar las concentraciones esperadas
4. Debe mantenerse en optimas condiciones para su uso
5. El equipo debe ser frecuentemente evaluado y monitoreado

Laboratorio para análisis elemental



Análisis de alimentos por AA

Absorción Atómica

Análisis por llama

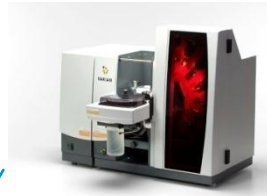


Minerales esenciales en concentraciones altas:

Na, Mg, **P**, K, Ca, Fe de 100 a 1000 ppm

- Supresores de ionización
Cs o Sr de 2000 – 5000 ppm
- Lectura en modo “Fast-Sequential”
- Interferencias físicas
Igualación de matriz
- Interferencias químicas
Lantano de 2000 – 5000 ppm

Análisis por horno de grafito



Elementos traza Tóxicos:

As, Cd, **Hg**, Pb, Tl, Cr (Total)
Niveles bajos de concentración
(ppt a ppb)

- Modificadores de matriz
Ni, PO₄, Pd, NO₃
- Interferencias no específicas
Corrector de fondo D2 o Zeeman
- Análisis lento
Proceso en 3 etapas: Secado, Cenizas, atomizado
- Pocas muestras

Análisis por generador de hidruros y vapor frío



Elementos traza Toxicos:

As, Hg, Tl, Niveles bajos de concentración (ppt to ppb)

- Reacción específica por elemento
- Especiación es posible para As y Se
LC + VGA + AA + Integrador (Software)
- 60 muestras por hora

Instrument Detection Limits – AA & ICP-OES

Elemento	FAA DL mg/Kg	GFAA DL mg/Kg	ICP-OES DL mg/Kg
Cd	0.0015	0.00002	0.0001
Pb	0.015	0.00033	0.0015
Cr	0.005	0.00009	0.0002
Hg	0.200	0.00003 (CVAA)	0.0010



Comparación de LD en ICPOES vs Concentración máxima NOM-130-SSA1-1995 (Ejemplo análisis)

METAL PESADO Y METALOIDE	Peso de Muestra (g)	Volumen de aforo (mL)	Concentración en Muestra digerida ug/L	En mg/L	LD ICPOES 730 en mg/L	Mínimo Detectable en mg/L
Plomo (Pb)	2	50	12 - 40	0.012 – 0.040	0.0008	0.008
Arsénico (As)	2	50	8 - 40	0.008 – 0.04	0.001	0.01
Cadmio (Cd)	2	50	4 - 8	0.004 – 0.008	0.00005	0.0005
Estaño (Sn)*	2	50	10000 - 40000	10 - 40	0.001	0.01
Cobre (Cu)	2	50	200	0.2	0.0003	0.003
Zinc (Zn)	2	50	200	0.2	0.0002	0.002
Hierro (Fe)	2	50	600	0.6	0.0001	0.001



+



=

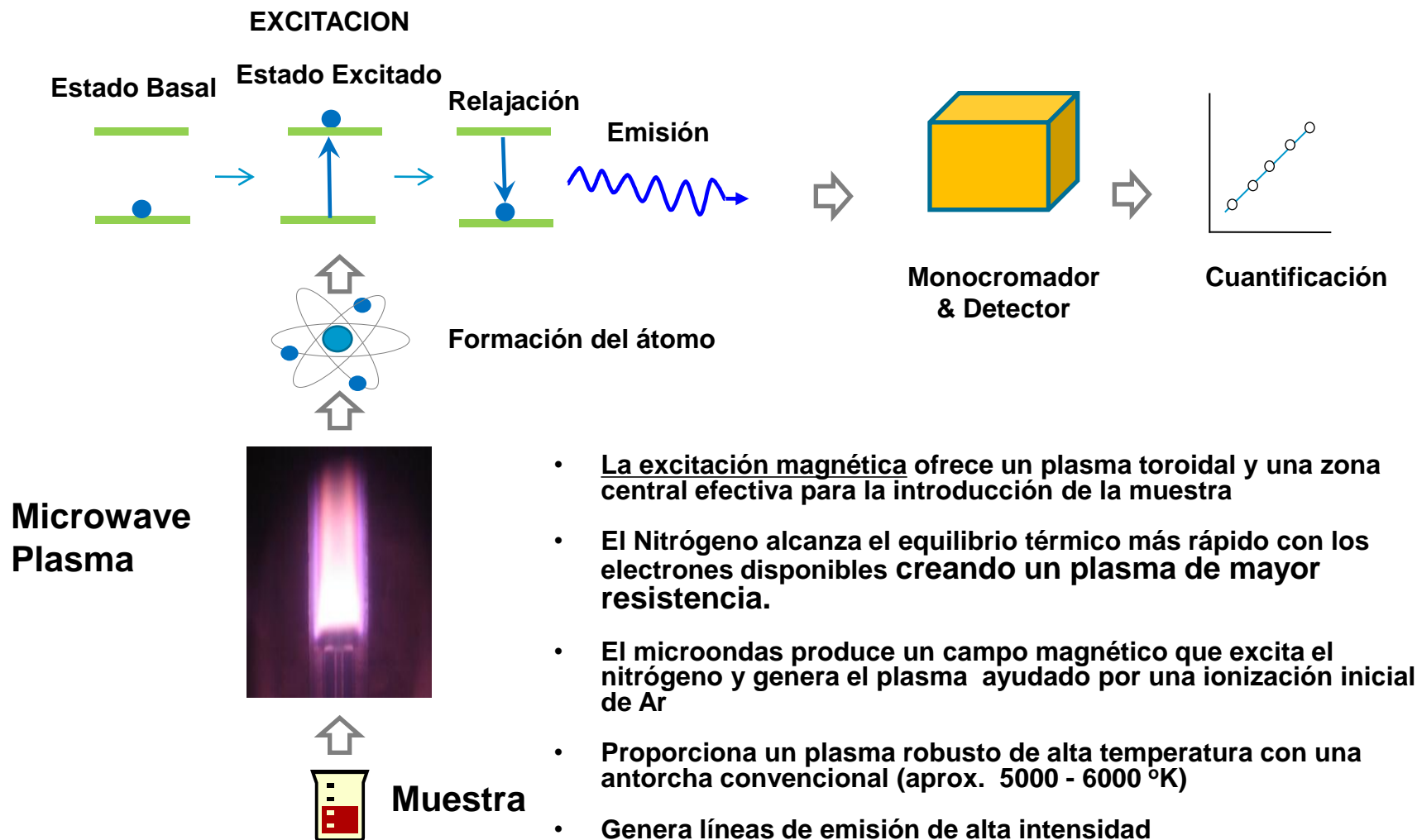
Mejora la sensibilidad hasta 10 veces

Nuevo Instrumento para análisis Atómico Sin uso de gases combustibles



Agilent 4200 MP- AES
Funciona con Aire

Emisión en el Plasma por Microondas



MPAES 4200 vs AA Llama

- **Análisis uni-elemental**
- **Modo de operación por Absorción de radiación**
- **Emplea gas combustible: Acetileno**
- **Oxidantes: Aire y Oxido Nitroso**
- **Interferencias**
- **Otro combustible entra a la llama**
- **Optimización de llama debe ser por elemento**
- **Intervalo lineal limitado**
- **Formación de carbón en el quemador en aplicaciones orgánicas**

AAS llama

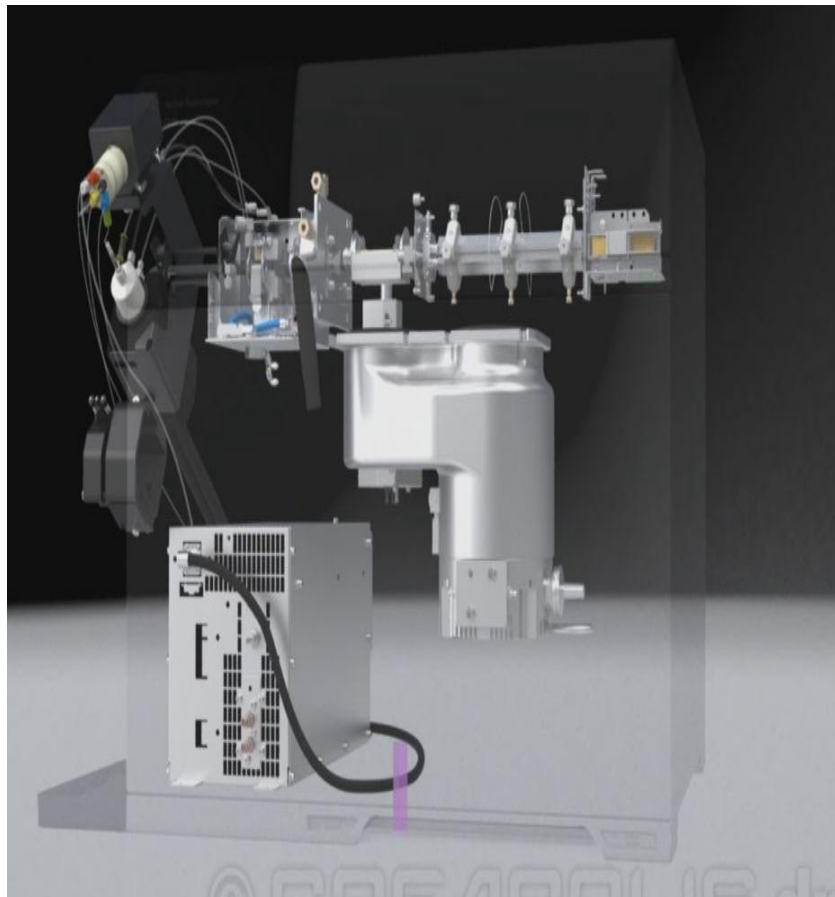


MPAES 4200



- **Análisis multi-elemental**
- **Modo de operación por Emisión de radiación**
- **Emplea Nitrógeno para generar el plasma**
- **Interferencias espectrales pueden presentarse**
- **Inyección de aire evita la formación de carbón para aplicaciones orgánicas**
- **Flujo de muestra disminuido por la velocidad de bomba peristáltica y diámetro interno del tubo para muestra para muestras con altos sólidos disueltos (mayor a 2%)**
- **No usa gases combustibles**
- **Solo dos parámetros deben ser optimizados vía PC**
- **Emplea Aire, Seguro, ECONOMICO**

ICPMS



Agilent ICP-MS 7900

Análisis de metales en Alimentos



Elementos traza tóxicos

As, Cd, Hg, Pb, Tl, Cr(VI) – Niveles bajos de concentración (ppt a ppb)

2. Elementos comunes que son tóxicos a niveles altos

Al, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Sn, etc.

3. Minerales esenciales en concentraciones altas (100 ppb to 1000 ppm)

Na, Mg, P, S, K, Ca, Fe

4. Elementos esenciales a niveles bajos (100 ppt to 10 ppb)

V, Co, Se, I

5. Para algunos elementos, la forma química puede determinar la toxicidad / biodisponibilidad

Separaciones cromatográficas antes del análisis (ICP-MS)

Cr(III)/Cr(VI), As(III)/As(v)



Análisis de alimentos por ICPMS

Se requiere una sola preparación de la muestra

1. Digestión con 6 mL HNO_3 + 2 mL H_2O_2
2. Una pequeña cantidad de HCl se adiciona para asegurar estabilidad de todos los elementos
3. Volumen de dilución final 100 mL
4. Concentración final de ácidos 6% HNO_3 + 1% HCl

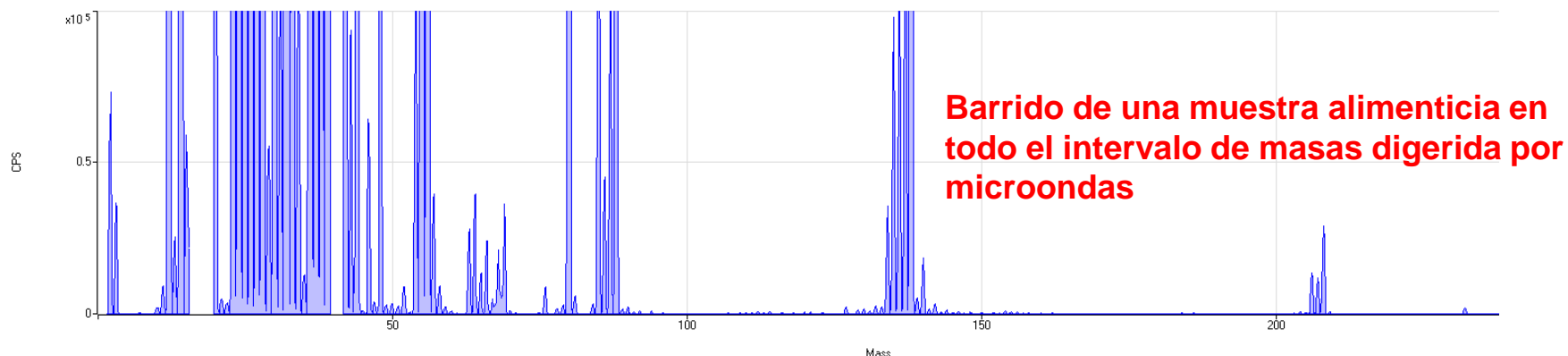
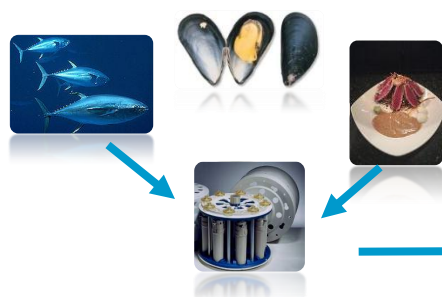
Único método de digestión para analizar todos los elementos utilizando el sistema 7900 en el modo de helio



Análisis semi-cuantitativo

Análisis semi-cuantitativo (screening)

ICP-MS es una herramienta muy útil, puede determinar casi cualquier elemento en niveles de concentración de ng/L y casi virtualmente libre de interferencia



Beneficios de ICP-MS para el análisis de alimentos

- Técnica Multi-elemental
- Alta sensibilidad para casi todos los elementos
- Análisis rápido (~ 3 min)
- Intervalo lineal sin igual
- Pocas interferencias
- Alta productividad
- Información isotópica
- Especiación



Sin Embargo, Existen Algunos Problemas

Las interferencias pueden causar problemas con algunos elementos

A periodic table of elements. The elements Na, Mg, Si, P, S, and Se are highlighted with orange boxes. A red line is drawn across the row containing K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, and Kr.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	A															
		L	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		A	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr



Limitaciones de ICP-MS sin Celda

- Interferencias
- Ejemplos de interferencias proveniente del plasma (Ar):
 - N₂ & CO 28 en Si
 - Ar 40 en Ca
 - ArO 56 en Fe
 - ArAr 78 en Se
- Ejemplos de interferencias proveniente de la matriz:
 - ClO 51 en V*
 - ArC 52 en Cr
 - CaO 60 en Ni
 - NaAr 63 en Cu
 - ArCl & CaCl 75 en As*
- Intervalo lineal para elementos de alta concentración ~100ppm



Interferencias Poliatómicas en matrices de alimentos

El proceso de digestión de una muestra puede requerir el uso de diferentes ácidos y el contenido puede variar:

- 5% HNO₃, 5% HCl, 1% IPA, 1% H₂SO₄, 200ppm Na, 200ppm Ca and 500ppm P

La tabla muestra los posibles interferentes para los elementos de interés en un alimento y de donde pueden provenir:

- Componentes del plasma (Ar, O, N, H)
- Componentes de la matriz (O, N, H, Cl, S, C, Ca, Na and P)

Los componentes de la matriz son comúnmente encontrados en muestras de alimentos, muestras agrícolas, ambiental, y muchas otras matrices.

Isotope	Principal Interfering Species (mixed matrix)
⁴⁵ Sc	¹³ C ¹⁶ O ₂ , ¹² C ¹⁶ O ₂ H, ⁴⁴ CaH, ³² S ¹² CH, ³² S ¹³ C, ³³ S ¹² C
⁴⁷ Ti	³¹ P ¹⁶ O, ⁴⁶ CaH, ³⁵ Cl ¹² C, ³² S ¹⁴ NH, ³³ S ¹⁴ N
⁴⁹ Ti	³¹ P ¹⁸ O, ⁴⁸ CaH, ³⁵ Cl ¹⁴ N, ³⁷ Cl ¹² C, ³² S ¹⁶ OH, ³³ S ¹⁶ O
⁵⁰ Ti	³⁴ S ¹⁶ O, ³² S ¹⁸ O, ³⁵ Cl ¹⁴ NH, ³⁷ Cl ¹² CH
⁵¹ V	³⁵ Cl ¹⁶ O, ³⁷ Cl ¹⁴ N, ³⁴ S ¹⁶ OH
⁵² Cr	³⁶ Ar ¹⁶ O, ⁴⁰ Ar ¹² C, ³⁵ Cl ¹⁶ OH, ³⁷ Cl ¹⁴ NH, ³⁴ S ¹⁸ O
⁵³ Cr	³⁶ Ar ¹⁶ OH, ⁴⁰ Ar ¹³ C, ³⁷ Cl ¹⁶ O, ³⁵ Cl ¹⁸ O, ⁴⁰ Ar ¹² CH
⁵⁴ Fe	⁴⁰ Ar ¹⁴ N, ⁴⁰ Ca ¹⁴ N, ²³ Na ³¹ P
⁵⁵ Mn	³⁷ Cl ¹⁸ O, ²³ Na ³² S, ²³ Na ³¹ PH
⁵⁶ Fe	⁴⁰ Ar ¹⁶ O, ⁴⁰ Ca ¹⁶ O
⁵⁷ Fe	⁴⁰ Ar ¹⁶ OH, ⁴⁰ Ca ¹⁶ OH
⁵⁸ Ni	⁴⁰ Ar ¹⁸ O, ⁴⁰ Ca ¹⁸ O, ²³ Na ³⁵ Cl
⁵⁹ Co	⁴⁰ Ar ¹⁸ OH, ⁴³ Ca ¹⁶ O, ²³ Na ³⁵ ClH
⁶⁰ Ni	⁴⁴ Ca ¹⁶ O, ²³ Na ³⁷ Cl
⁶¹ Ni	⁴⁴ Ca ¹⁶ OH, ³⁸ Ar ²³ Na, ²³ Na ³⁷ ClH
⁶³ Cu	⁴⁰ Ar ²³ Na, ¹² C ¹⁶ O ³⁵ Cl, ¹² C ¹⁴ N ³⁷ Cl, ³¹ P ³² S, ³¹ P ¹⁶ O ₂
⁶⁴ Zn	³² S ¹⁶ O ₂ , ³² S ₂ , ³⁶ Ar ¹² C ¹⁶ O, ³⁸ Ar ¹² C ¹⁴ N, ⁴⁸ Ca ¹⁶ O
⁶⁵ Cu	³² S ¹⁶ O ₂ H, ³² S ₂ H, ¹⁴ N ¹⁶ O ³⁵ Cl, ⁴⁸ Ca ¹⁶ OH
⁶⁶ Zn	³⁴ S ¹⁶ O ₂ , ³² S ³⁴ S, ³³ S ₂ , ⁴⁸ Ca ¹⁸ O
⁶⁷ Zn	³² S ³⁴ SH, ³³ S ₂ H, ⁴⁸ Ca ¹⁸ OH, ¹⁴ N ¹⁶ O ³⁷ Cl, ¹⁶ O ₂ ³⁵ Cl
⁶⁸ Zn	³² S ¹⁸ O ₂ , ³⁴ S ₂
⁶⁹ Ga	³² S ¹⁸ O ₂ H, ³⁴ S ₂ H, ¹⁶ O ₂ ³⁷ Cl
⁷⁰ Zn	³⁴ S ¹⁸ O ₂ , ³⁵ Cl ₂
⁷¹ Ga	³⁴ S ¹⁸ O ₂ H, ³⁵ Cl ₂ H, ⁴⁰ Ar ³¹ P
⁷² Ge	⁴⁰ Ar ³² S, ³⁵ Cl ³⁷ Cl, ⁴⁰ Ar ¹⁶ O ₂
⁷³ Ge	⁴⁰ Ar ³² SH, ⁴⁰ Ar ³³ S, ³⁵ Cl ³⁷ ClH, ⁴⁰ Ar ¹⁶ O ₂ H
⁷⁴ Ge	⁴⁰ Ar ³⁴ S, ³⁷ Cl ₂
⁷⁵ As	⁴⁰ Ar ³⁴ SH, ⁴⁰ Ar ³⁵ Cl, ⁴⁰ Ca ³⁵ Cl, ³⁷ Cl ₂ H
⁷⁷ Se	⁴⁰ Ar ³⁷ Cl, ⁴⁰ Ca ³⁷ Cl
⁷⁸ Se	⁴⁰ Ar ³⁸ Ar
⁸⁰ Se	⁴⁰ Ar ₂ , ⁴⁰ Ca ₂ , ⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ca, ³² S ₂ ¹⁶ O, ³² S ¹⁶ O ₃

Procesos para Remover Interferencias en la Celda de Colisión/Reacción

Disociación Colisional

- Limitado pues la energía de colisión tiene que ser mayor que la energía de enlace.

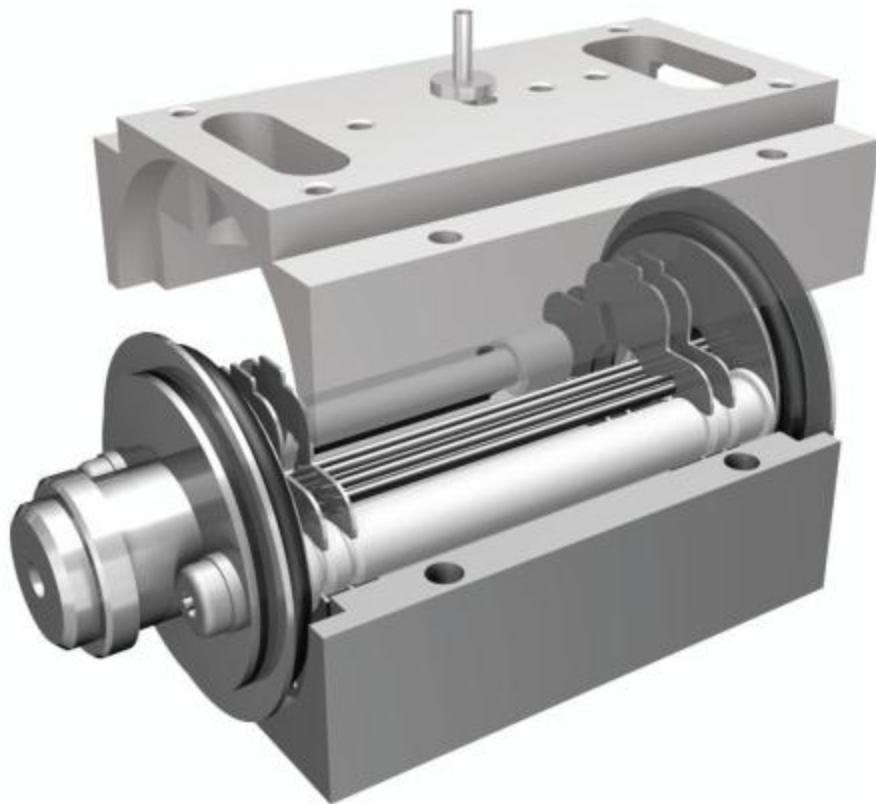
Reacción

- Puede ser muy eficiente – hasta 9 ordenes de reducción. Pero siempre existe la posibilidad que los gases altamente reactivos reaccionen con otros elementos de interés y componentes de la matriz resultando en resultados falsos.

Discriminación Energética

- Muy practico para el análisis de muestras complejas con diferentes matrices. La eliminación de interferencias es independiente al la reactividad de la interferencia. Se utiliza un gas inerte así que no hay peligro de formar nuevas interferencias o de reaccionar con elementos de interés.

Sistema de Reacción/Colisión Octopolo (ORS⁴)



La celda de reacción y colisión permite el uso de dos métodos para eliminar interferencias:

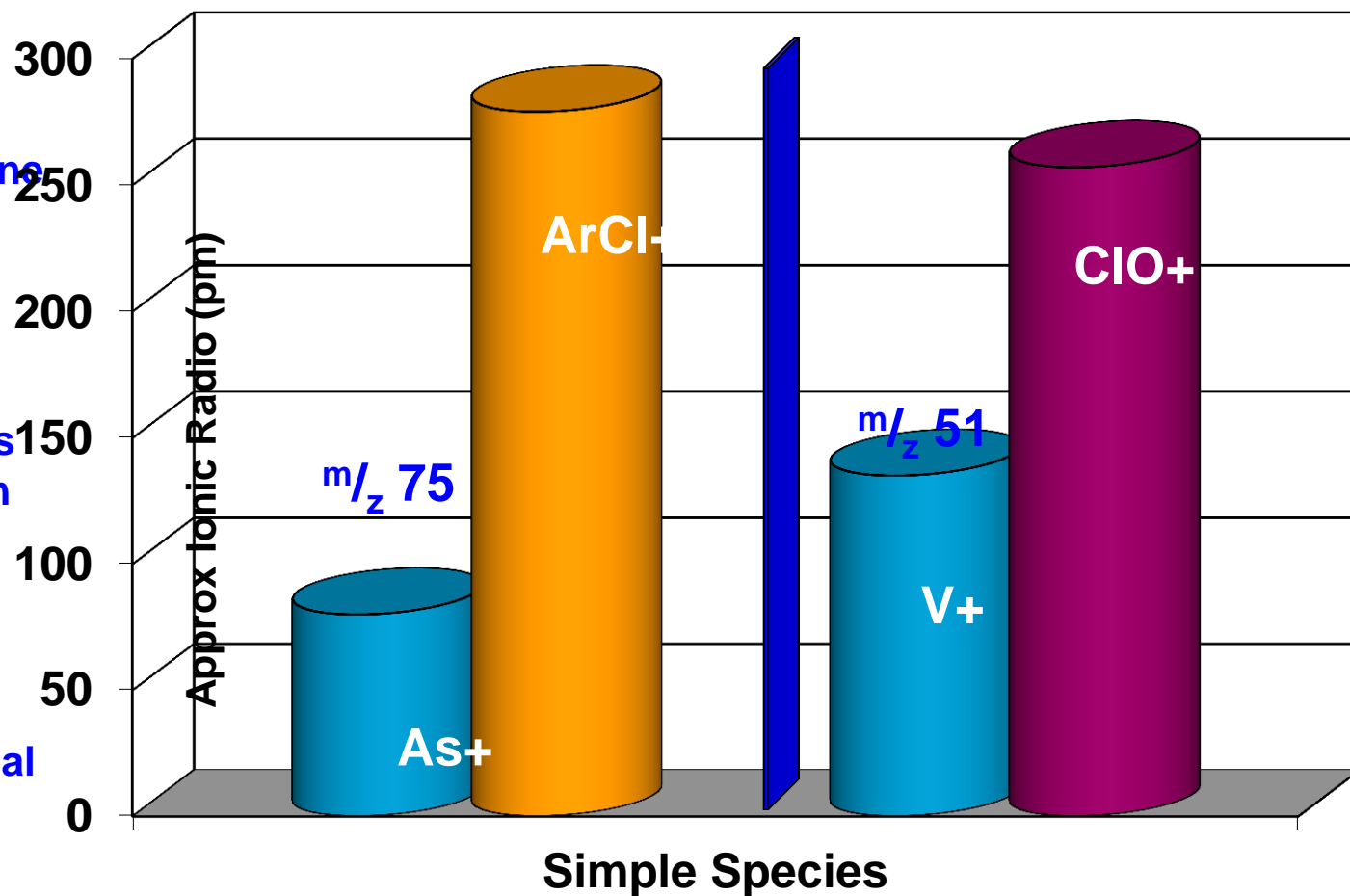
1. Discriminación de energía He
2. Reacción H₂, O₂

Discriminación Energética – Radio Iónico

Todo poliatómico tiene un diámetro mayor que un ion sencillo

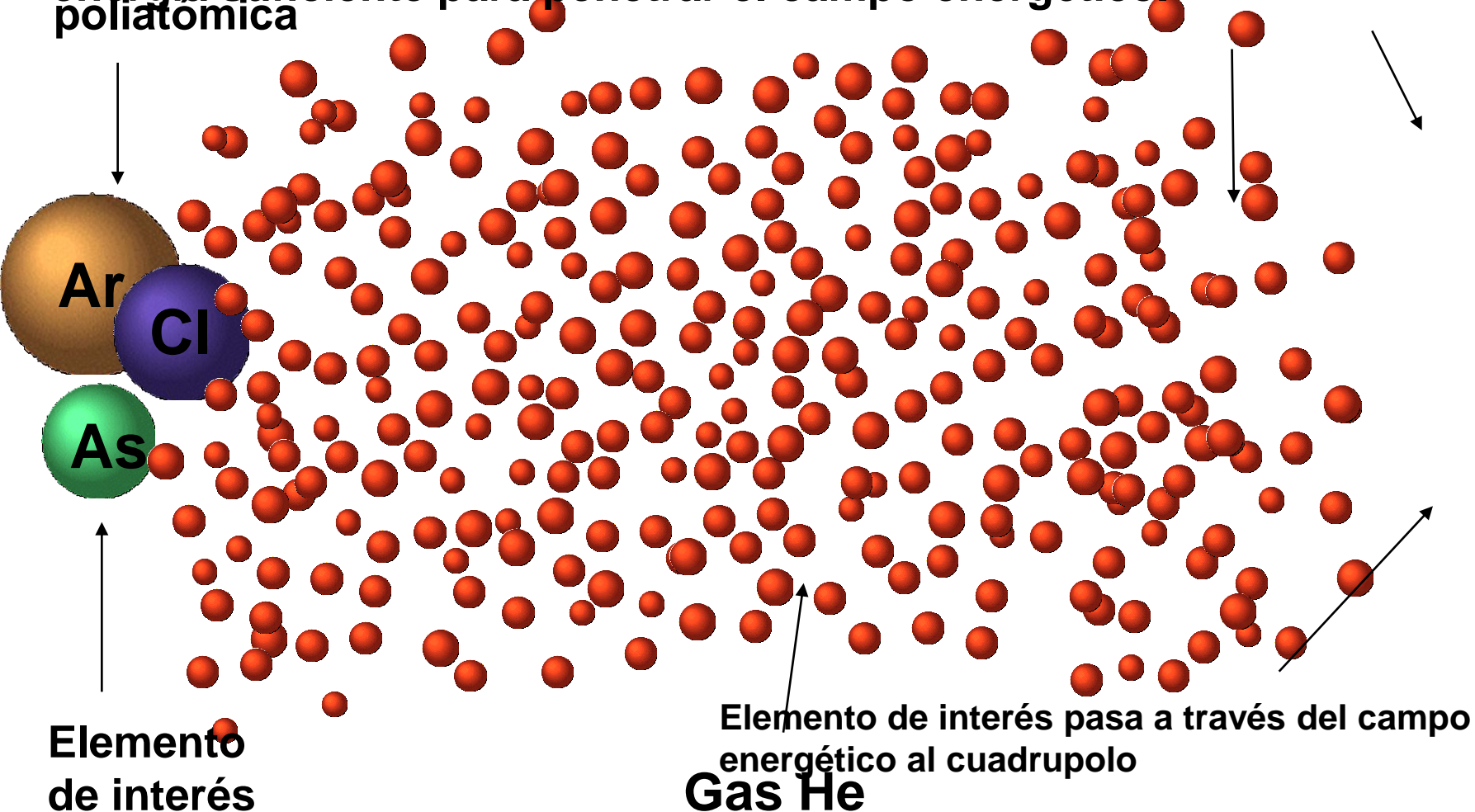
El ion poliatómico choca con mas frecuencia con el gas en la celda que el ion sencillo perdiendo energía cinética.

Partículas con baja energía (muchos choques), no entran al cuadrupolo.



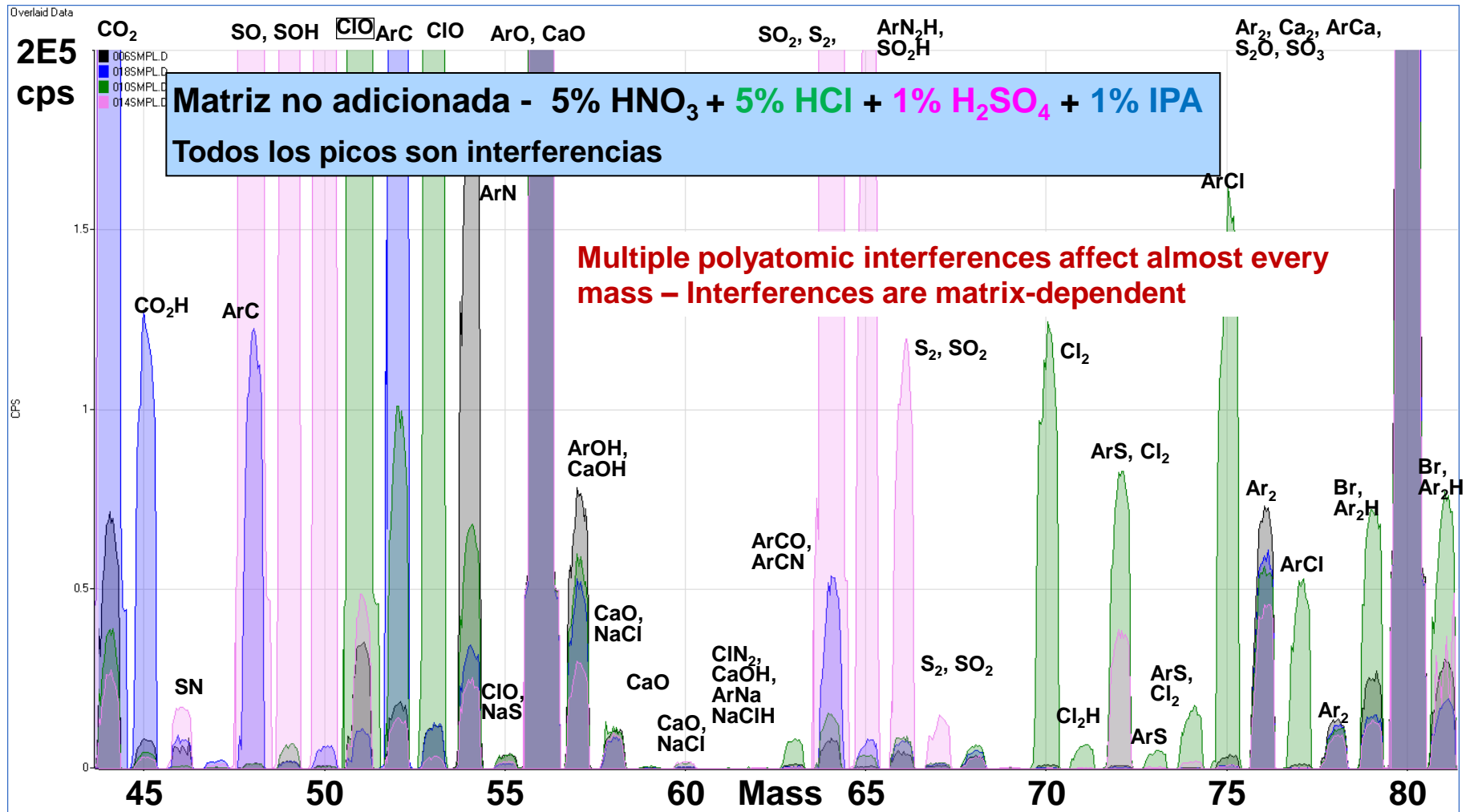
Proceso de Discriminación de Energía Cinética

Mientras que los iones poliatómicos, aguantados el He no tiene energía suficiente para penetrar el campo energético.



Interferencias Poliatómicas sin ORS

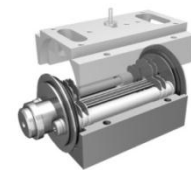
El color del pico indica que interferencia produce la matriz



Modo de Gas Off

ORS en Modo He

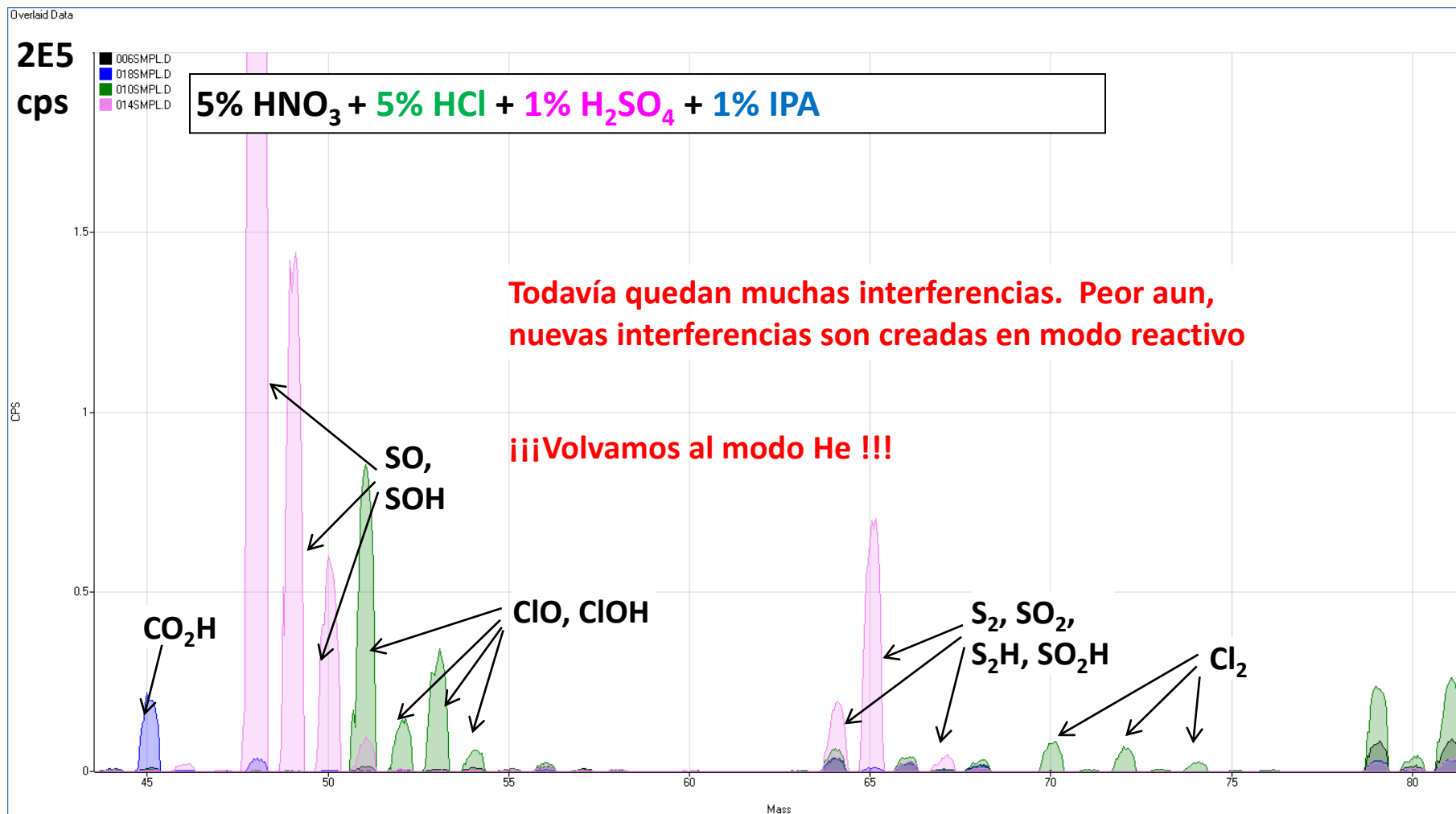
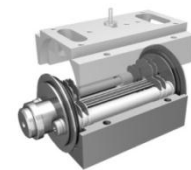
(HNO_3 + HCl + H_2SO_4 + IPA) – misma escala



Modo He



Misma Matriz pero en Modo Reactivo (HNO_3 + HCl + H_2SO_4 + IPA) – misma escala

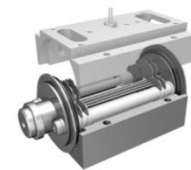


Modo reactivo



ORS en Modo He (100x zoom)

Misma escala que con la celda apagada

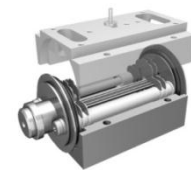


Modo He

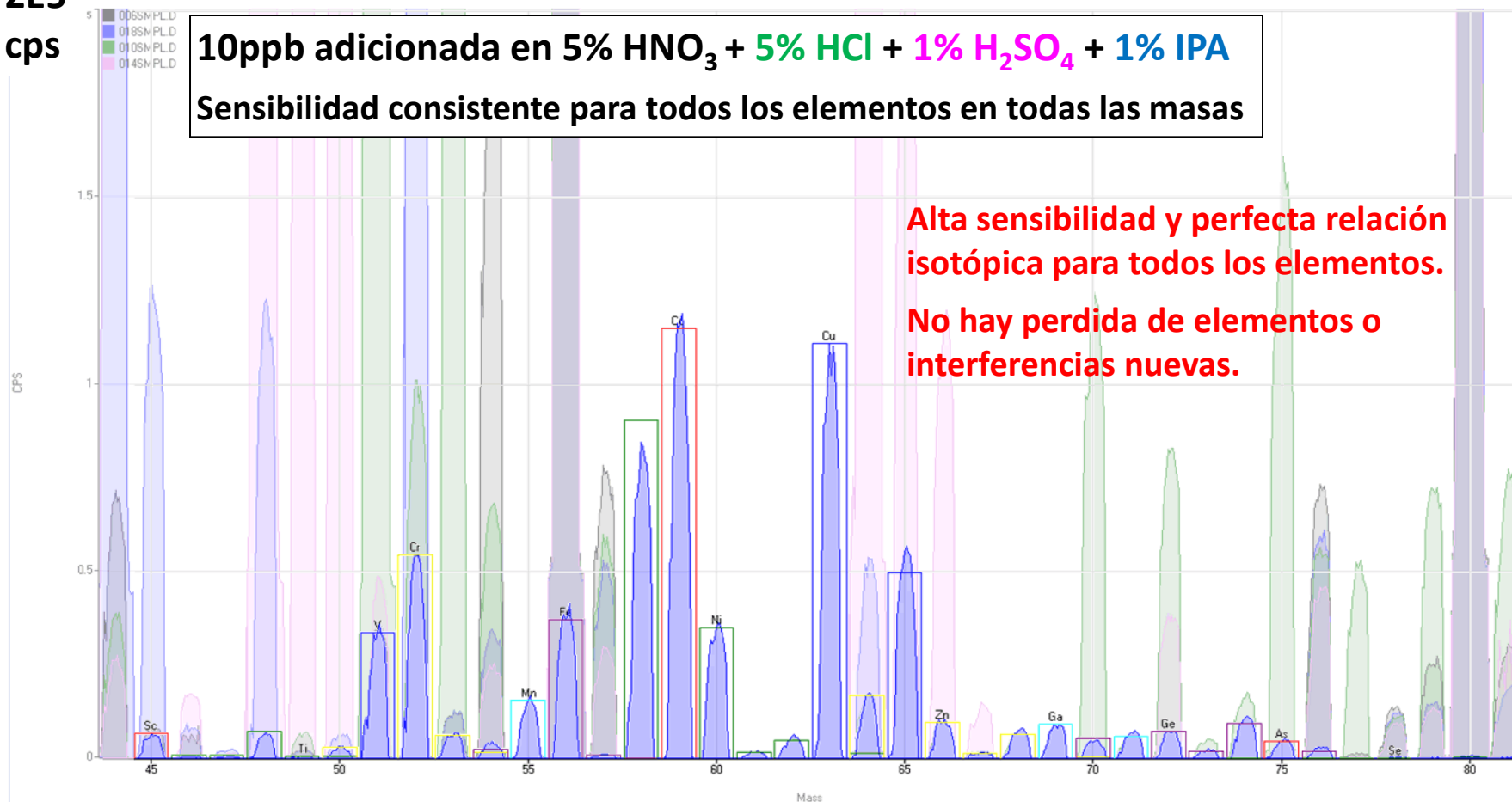


10ppb ORS en Modo He

Consistencia y alta sensibilidad



2E5
cps



Modo He

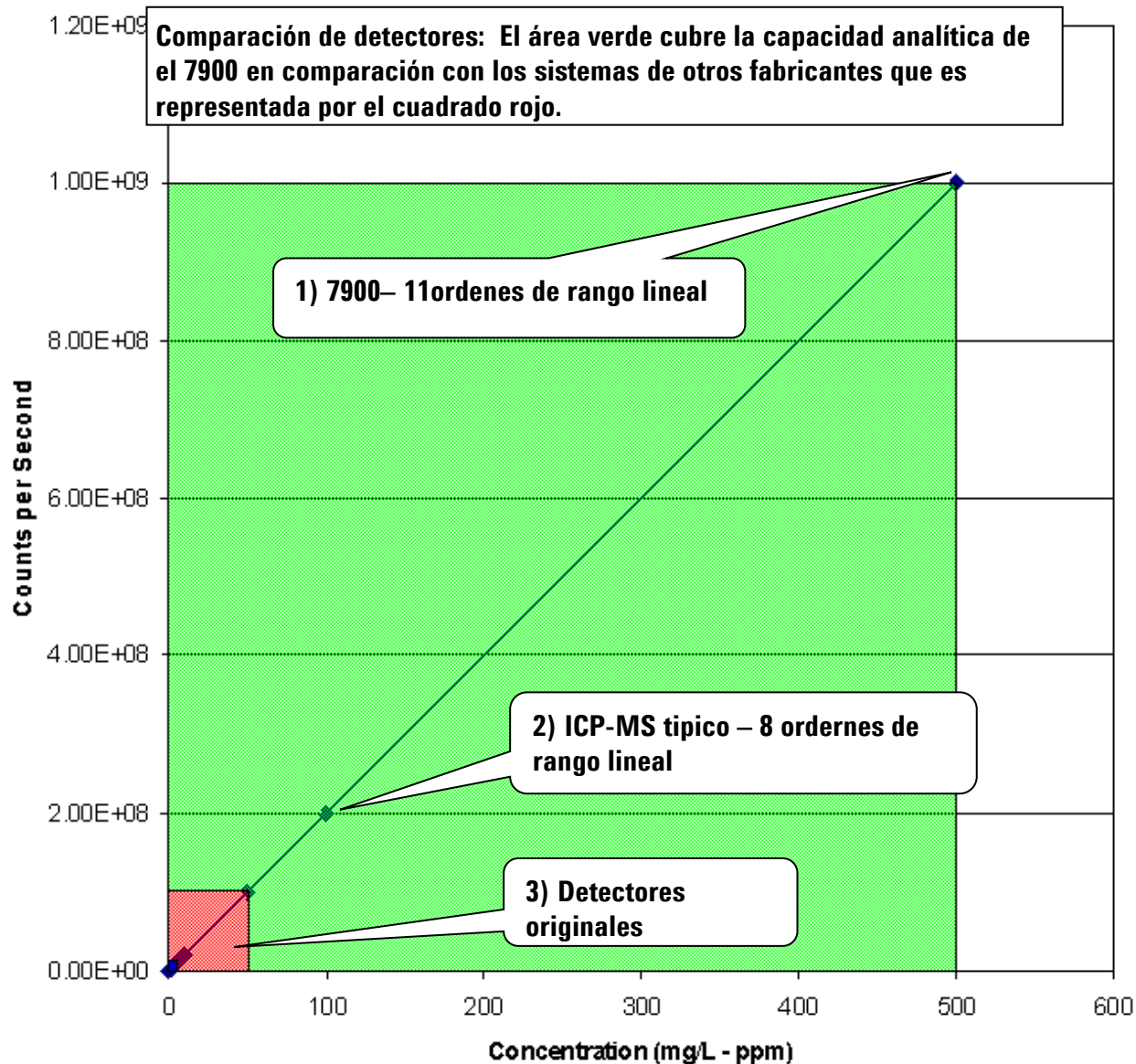
11 Ordenes de intervalo lineal

Intervalo Lineal

Cuando ICP-MS sale al mercado los detectores originales solo usaban detectores de pulso con solo 6 ordenes de rango lineal.

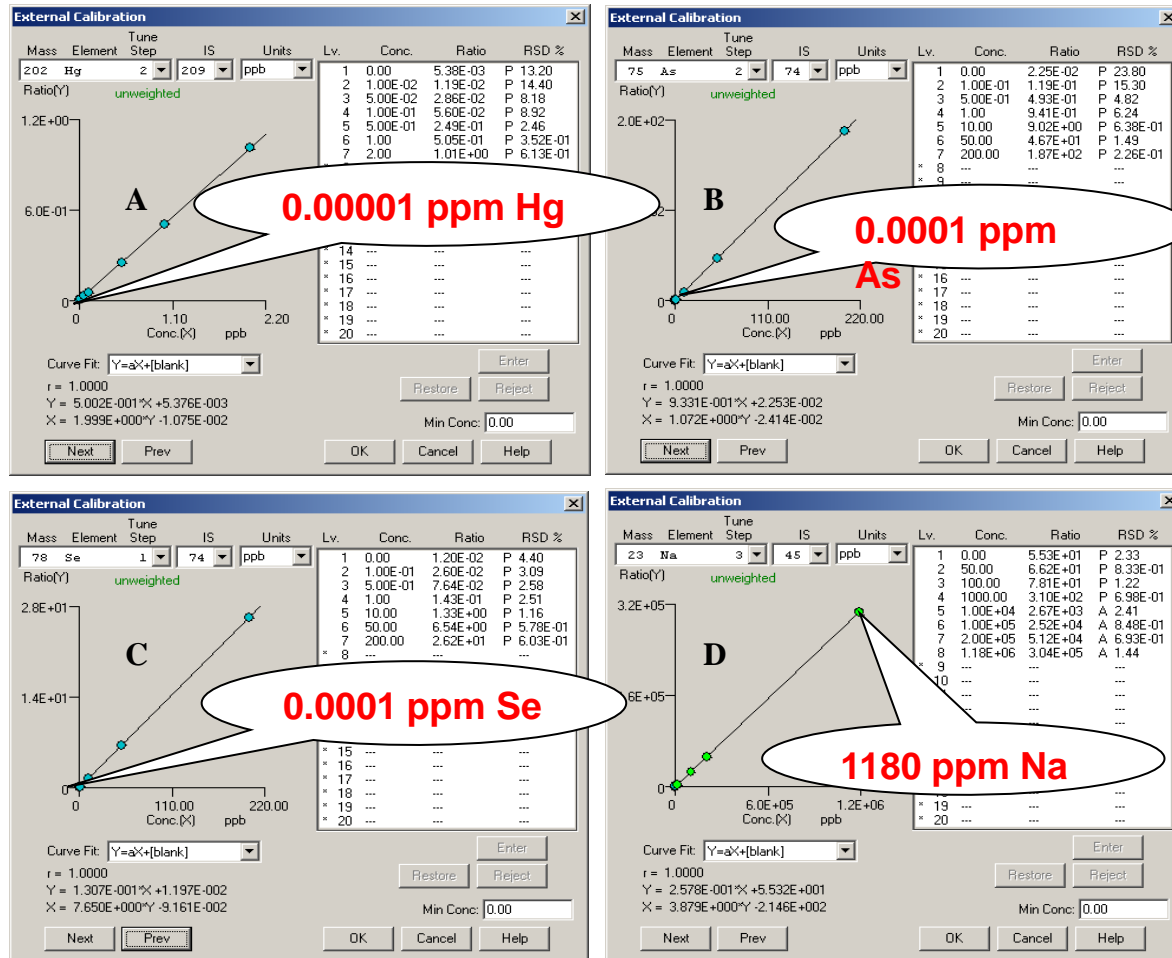
El modo análogo típicamente añade unas 2 ordenes adicionales. Esto equivale a una concentración de 50ppm.

El detector del 7900 añade un factor de 100 al modo análogo extendiendo el rango lineal a 500 – 10000 ppm.



Un solo análisis de la muestra para todas los elementos

As, Se (0.1 – 200 ppb), Hg (0.01 – 2ppb), Na (0.05 – 1180 ppm)



ICP-MS como un detector para Cromatografía

Un uso común del sistema ICP-MS es que puede utilizarse como un detector para una serie de separaciones y métodos cromatográficos

- Capillary Electrophoresis (CE)
- Field-flow Fractionation (FFF)
- Ion Chromatography (IC)
- Liquid Chromatography (HPLC)
- Gas Chromatography (GC)



en esta configuración, la separación se lleva a cabo en el cromatógrafo y el ICP-MS opera como un detector de masas selectivo para determinar elementos asociados con una molécula orgánica y estos producen un cromatograma

¿Por qué seleccionar Especiación Elemental en lugar de Concentración Total de Metales?

Casi todos los elementos forman especies en diferentes formas las cuales pueden alterar su **comportamiento biológico toxicidad, movilidad**, etc

- Cr^{III} vs Cr^{VI} ; **As Inorgánico** vs **As Orgánico**

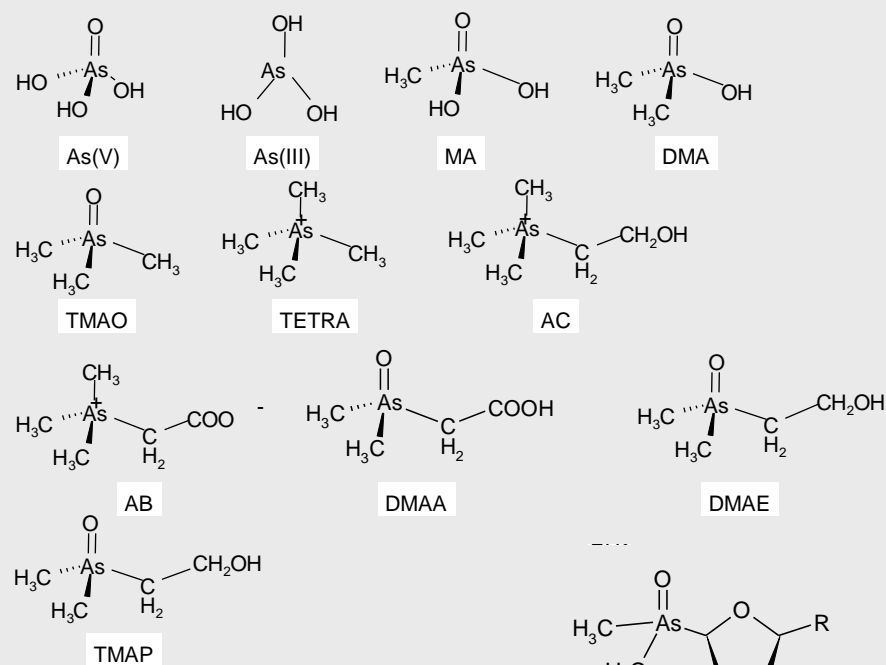
Algunas especies son específicamente usadas por sus propiedades tóxicas (o químicas)

- Especies orgánicas de Sn
 - Pinturas anti-incrustantes; estabilizadores poliméricos; fungicidas ...
- Retardantes de fuego Bromados
 - Ejemplo PBDE's – Eter-difenil poly-bromados (químicamente similar a PCB's)
- Especies Organofosforadas
 - pesticidas; agentes nerviosos

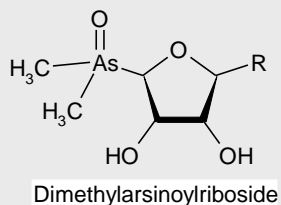
De forma natural o sintética, estas especies pueden pasar al medio ambiente, cadena alimenticia, etc. Si los compuestos contienen un componente orgánico, este podría ser usado para la detección específica de la molécula.

ICP-MS es un detector selectivo, simple, rápido, sensible y exacto para muchos de estas especies,, vía la medición de un elemento inorgánico.

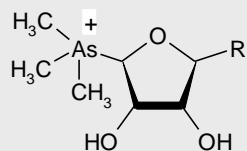
Compuestos de Arsénico en Ambiente Marino



Mas de 50 especies diferentes de Arsénico se han encontrado en ambientes marinos – incluyendo compuestos liposolubles de As

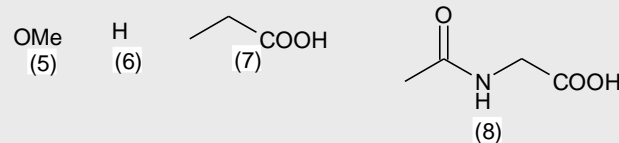
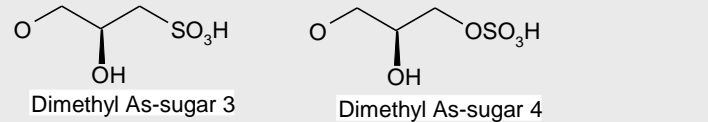
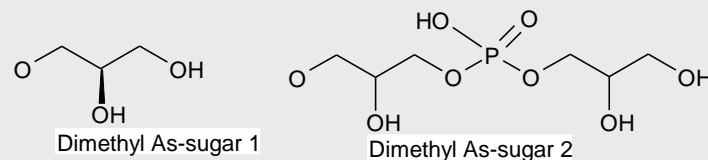


Dimethylarsinoylriboside

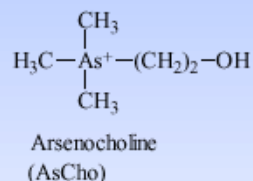
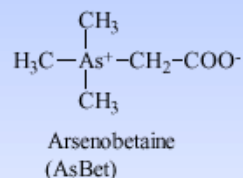
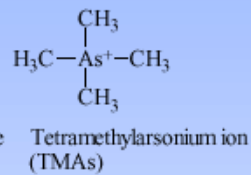
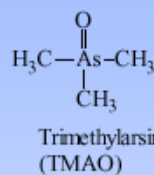
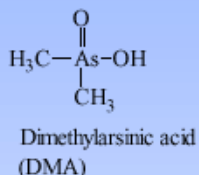
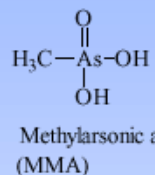
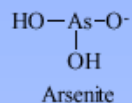
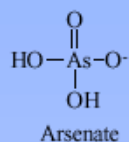


Trimethylarsonioriboside

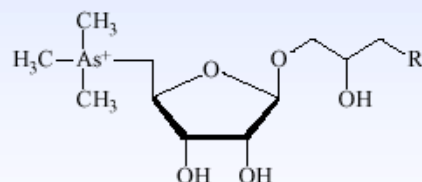
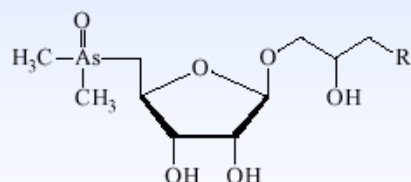
R = 1,2,3,4,5



Especiación de As - Toxicidad



Arsenosugars



1) Dimethylarsinoylriboside derivatives

2) Trimethylarsonioriboside derivatives

a) R = SO₃H

b) R = OSO₃H

c) R = OH

d) R = OPO₃HCH₂CH(OH)CH₂OH

Tóxico!

Menos-Tóxico

No-Tóxico

?

Existen muchas especies de As – Se sabe que las especies de As inorgánico son tóxicas y muchas especies orgánicas son relativamente inofensivas a humanos.

El potencial de toxicidad de algunas especies, tales como una variedad amplia de arsenoglucósidos, no ha sido bien establecida.

Cortesía de Ute Kohlmeier GALAB, Alemania

Efecto de la exposición crónica al As

Una exposición a largo plazo de As por beber agua origina:

- Cambios en la pigmentación y engrosamiento de la piel (Queratosis Arsenical; **latencia 10 años**)
- Cáncer de piel, pulmón, vías urinarias y riñón (el cáncer es un fenómeno lento y usualmente toma **20 años** para desarrollar)
- Enfermedades severas en vasos sanguíneos conduciendo a gangrena (por ejemplo, la enfermedad del pie negro en Taiwan)
- Finalmente puede conducir a la muerte debido a cáncer interno y falla en varios órganos



Necesidades Analíticas Clave

- Exactitud – compuestos tóxicos en muestras y campos críticos (medio ambiente, Alimentos, Farmacia, Clínica)
 - Algunos analitos podrían sufrir interferencias espectrales –eliminadas con la tecnología de celda de reacción/colisión
- **Sensibilidad** – pueden darse efectos tóxicos a bajas concentraciones
- Estabilidad – para secuencias largas desatendidas
- Reproducibilidad
 - La respuesta elemental es independiente del compuesto– esto significa que compuestos desconocidos pueden ser cuantificados tomando como referencia al compuesto conocido
 - Respuesta elemental consistente para diferentes matrices en muestra
- Especificidad – cuantificación viable a pesar de la matriz
- Selectividad – seguridad de la técnica MS en la detección por masas
- Amplia cobertura elemental e intervalo dinámico

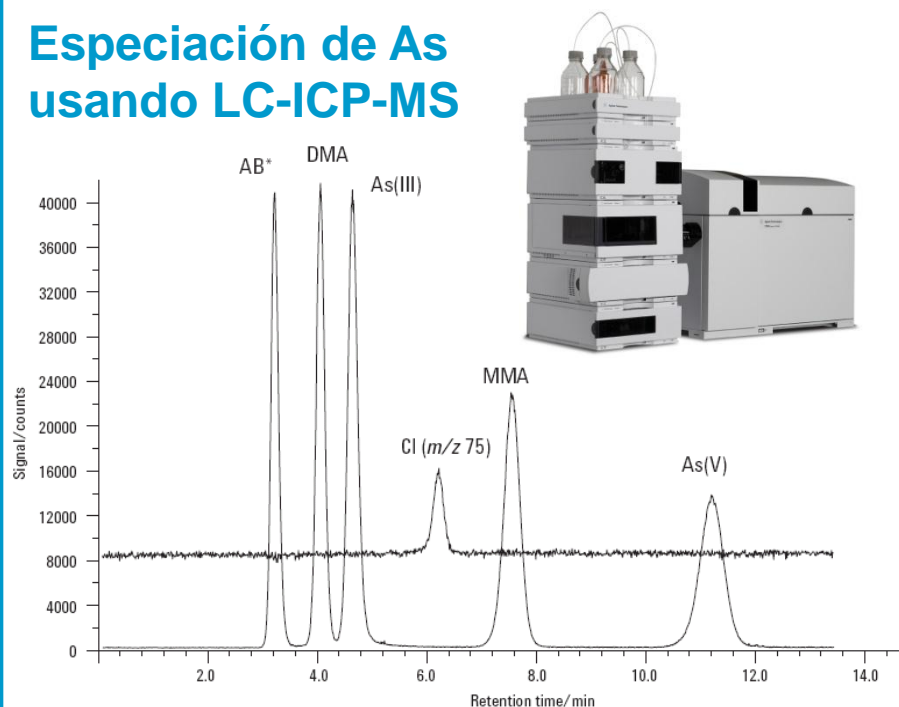
Especiación con LC-ICP-MS y GC-ICP-MS

ICP-MS es un detector sensible, selectivo y específico para la mayoría de los compuestos que contengan un elemento que pueda ser determinado por ICP-MS (cualquier elemento excepto H, He, N, O, F, Ne o Ar)

Compuestos “organo-metalicos” :

- As Inorgánico vs orgánico
- Estaño orgánico
- Metil-mercurio, etc

Especiación de As usando LC-ICP-MS



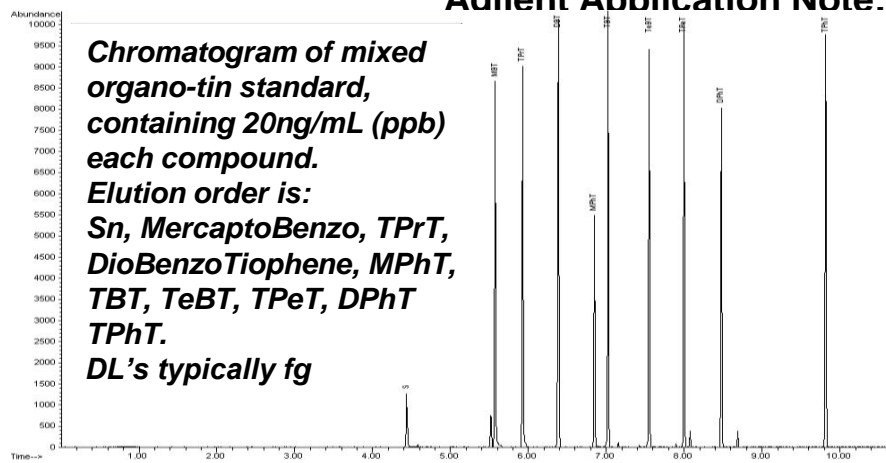
Elementos/Compuestos Emergentes

- Pesticidas
- Éteres de polibromobifenilos
- Nanoparticulas

Especiación de Sn usando GC-ICP-MS



Agilent Application Note:



Análisis Total de As Inorgánico por Intercambio Iónico HPLC-ICPMS – Preparación de muestra

Hidrólisis alcalina con microondas

Submuestra + 0.9M NaOH en 50% EtOH



Tratamiento con microondas: 20 min, 90° C

I: Solubilización de la matriz muestra

II: Conversión de As(III) a As(V)



Determinación de arsénico inorgánico total como As(V) por intercambio iónico HPLC-ICP-MS



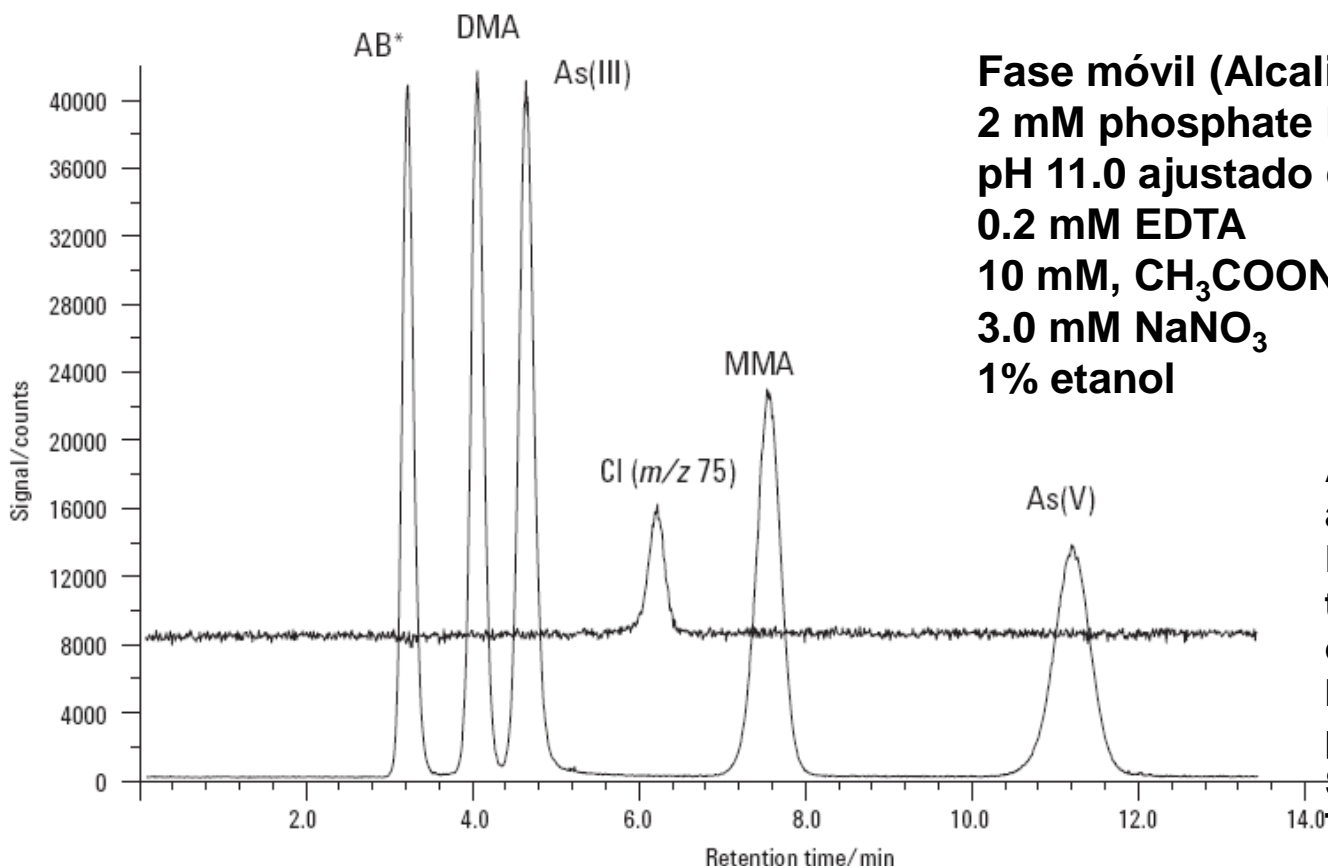
➤ Sin conversión de otros compuestos de arsénico a arsénico inorgánico

Especiación de Arsénico con LC-ICP-MS

Separación isocrática de AsB y Cl del As inorgánico, usando una nueva columna

***Surface Aminated Polymer Substrate**

**Columna G3288-80000 (4.6 x 250 mm)
Guard Column G3154-65002**



Fase móvil (Alcalina):
2 mM phosphate buffer solution (PBS)
pH 11.0 ajustado con NaOH
0.2 mM EDTA
10 mM, CH₃COONa
3.0 mM NaNO₃
1% etanol

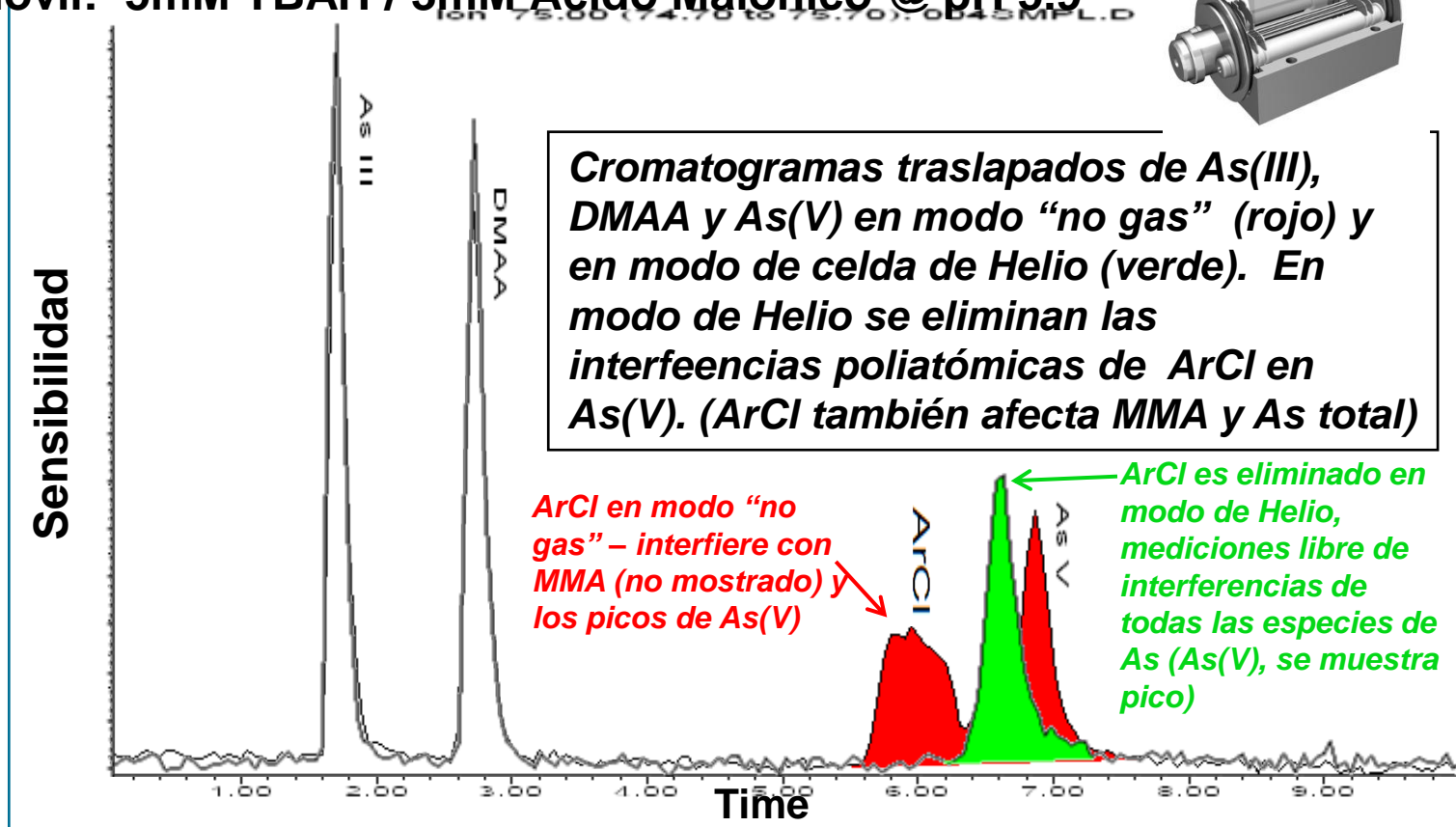
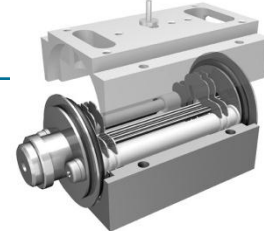
Agilent, Nota de aplicación: Analisis de Rutina de Especies tóxicas de Arsénico en orina usando HPLC con ICP-MS, 5989-5505EN, por Tetsushi Sakai and Steven Wilbur, Agilent Technologies

***Ajustado a pH 11 para separar AsB. La fuerza iónica de la fase móvil acorta la elusión de As V 10ug/L de cada especie de As**

Celda de Reacción / Colisión en modo de Helio – Eliminación efectiva de ArCl por fast LC

1.0ppb As Mix in 0.3% NaCl. Ion-Pairing Chromatography con columna C18

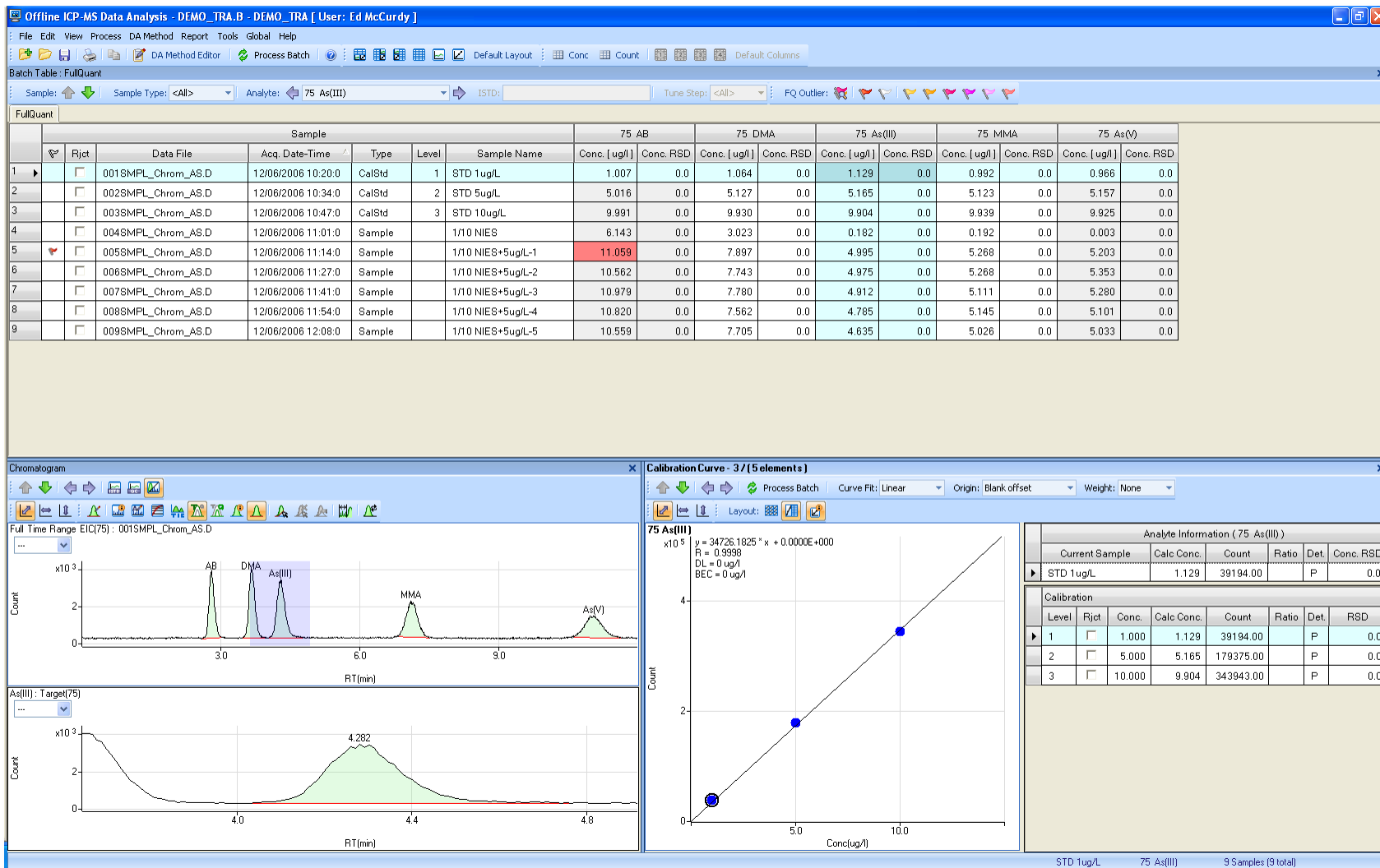
Fase Móvil: 5mM TBAH / 3mM Ácido Malónico @ pH 5.9



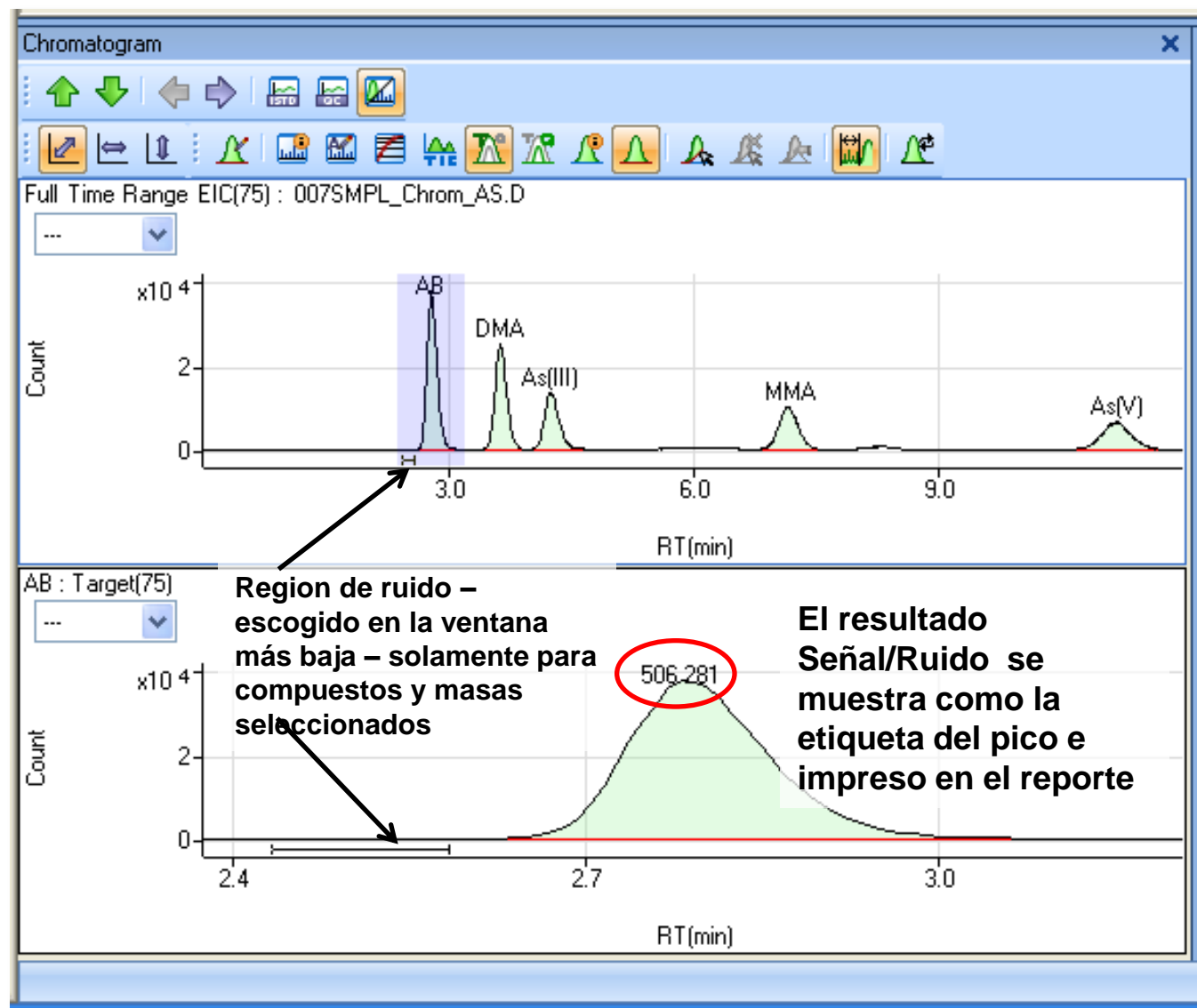
*Aniones de Cloruros interfieren con las mediciones de MMA, As(V) y As total

Análisis de Datos Cromatográficos - Secuencia

- Tabla de análisis de datos Cromatográficos , incluyendo actualización a tiempo real, calibraciones y “outlier”.



Análisis de Datos Cromatográficos– Señal/Ruido (S/N)



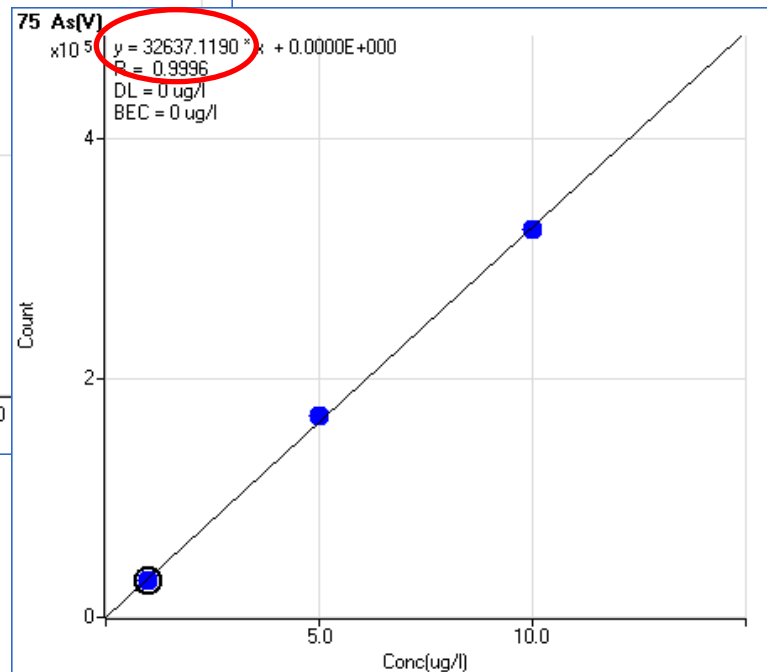
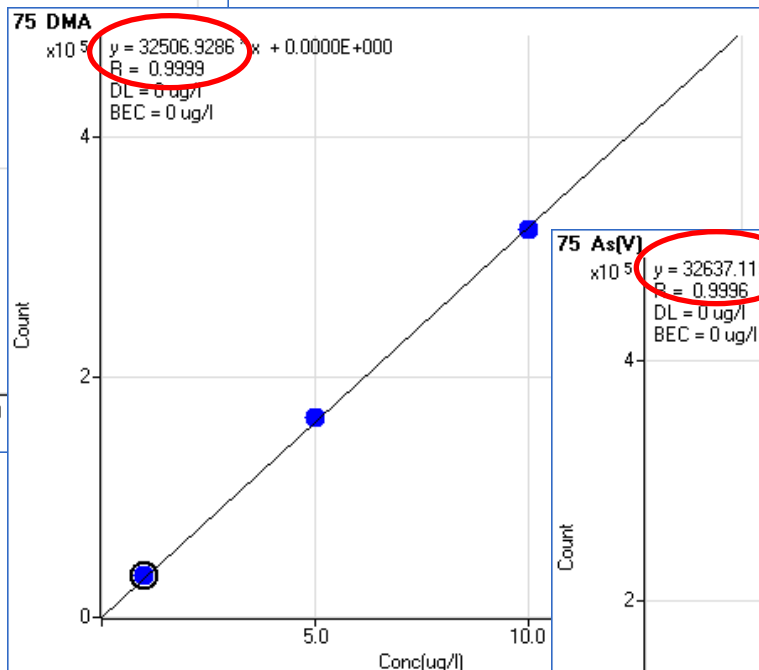
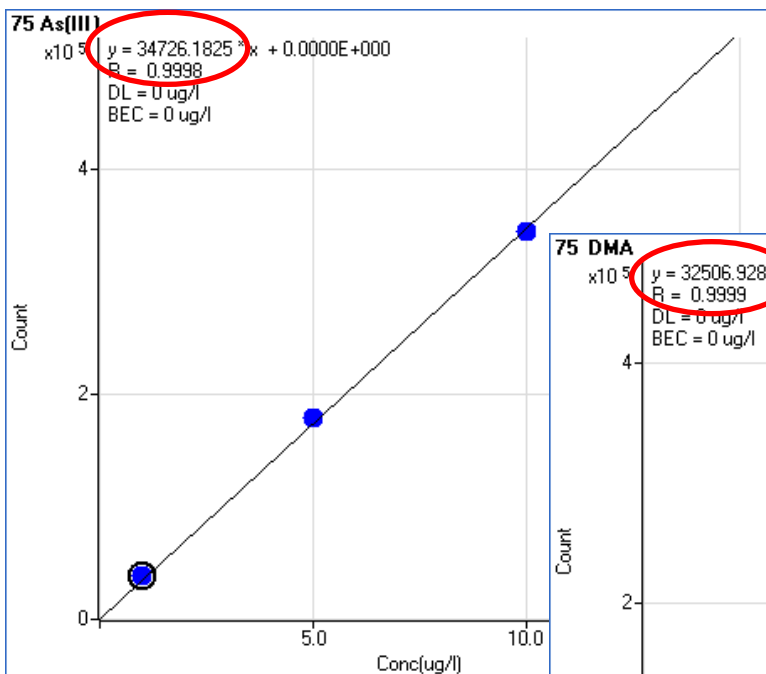
Cálculo de la Señal a Ruido (por compuesto, por analito o por muestra).

La imagen muestra S/N para el compuesto AB = S/N, esta arriba del pico seleccionado.

La región de ruido se puede seleccionar para todos los compuestos, todas las masas del analito, todos los compuestos de las masas seleccionadas o solo para el compuesto seleccionado

Calibraciones para diferentes especies de AS

- La sensibilidad y linealidad son excelentes
- Estándares de calibración a 1, 5 y 10ppb



- Mismos factores de respuesta para diferentes especies
- El analista puede usar: “Calibración Independiente del Compuesto” para cuantificación de desconocidos.

Resumen

- Absorción Atómica con horno de grafito es una técnica recomendada para los análisis de metales pesados en alimentos por sus excelentes LD.
- La técnica de Absorción Atómica de llama es aplicable para macro-elementos y algunos elementos como el Cobre, Zinc.
- El análisis por ICPOES debe ser a través de una configuración Axial y con un nebulizador ultrasónico para máxima sensibilidad para el análisis de metales pesados indicados en la normatividad, para las demás matrices es una excelente herramienta por su alta productividad y su aplicación en el análisis de macro y micronutrientes
- El Hg de ser analizado empleando el generador de vapor y de hidruros
- **ICP-MS es una herramienta excelente para el análisis de los metales pesados así como del análisis de macro y micronutrientes encontrados en un alimento.**
- **Puede analizar todos los elementos de interés en un solo análisis, incluyendo el Hg**



¿Preguntas?

¡¡¡Gracias!!!

