

AA, ICP-OES, ICP-MS:
Nuevas Tecnologías y su Aplicación al Análisis de As

Proprietary & Confidential



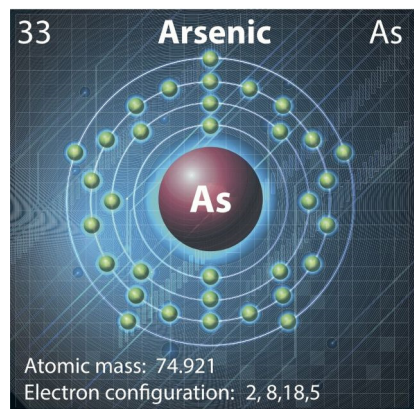
The world leader in serving science

Analisis Elemental de Elementos “Inorganicos:

Periodic Table of Total Inorganic Analysis

 AA/ICP/ICP-MS	 IC	 ICP/ICP-MS	 Unstable elements	 ICP-MS only	 Not measurable																																																																																																																																																																		
<table><tr><td>H</td><td colspan="16"></td><td>He</td></tr><tr><td>Li</td><td>Be</td><td colspan="10"></td><td>B</td><td>C</td><td>N</td><td>O</td><td>F</td><td>Ne</td></tr><tr><td>Na</td><td>Mg</td><td colspan="10"></td><td>Al</td><td>Si</td><td>P</td><td>S</td><td>Cl</td><td>Ar</td></tr><tr><td>K</td><td>Ca</td><td>Sc</td><td>Ti</td><td>V</td><td>Cr</td><td>Mn</td><td>Fe</td><td>Co</td><td>Ni</td><td>Cu</td><td>Zn</td><td>Ga</td><td>Ge</td><td>As</td><td>Se</td><td>Br</td><td>Kr</td></tr><tr><td>Rb</td><td>Sr</td><td>Y</td><td>Zr</td><td>Nb</td><td>Mo</td><td>Tc</td><td>Ru</td><td>Rh</td><td>Pd</td><td>Ag</td><td>Cd</td><td>In</td><td>Sn</td><td>Sb</td><td>Te</td><td>I</td><td>Xe</td></tr><tr><td>Cs</td><td>Ba</td><td>La</td><td>Hf</td><td>Ta</td><td>W</td><td>Re</td><td>Os</td><td>Ir</td><td>Pt</td><td>Au</td><td>Hg</td><td>Tl</td><td>Pb</td><td>Bi</td><td>Po</td><td>At</td><td>Rn</td></tr><tr><td>Fr</td><td>Ra</td><td>Ac</td><td colspan="15"></td></tr><tr><td colspan="3"></td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td><td></td></tr><tr><td colspan="3"></td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td><td></td></tr></table>						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	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr	Ra	Ac																			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	
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	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																																																																																																																																																						
Fr	Ra	Ac																																																																																																																																																																					
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																																																																																																																																							
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																																																																																																																																							

Arsenico

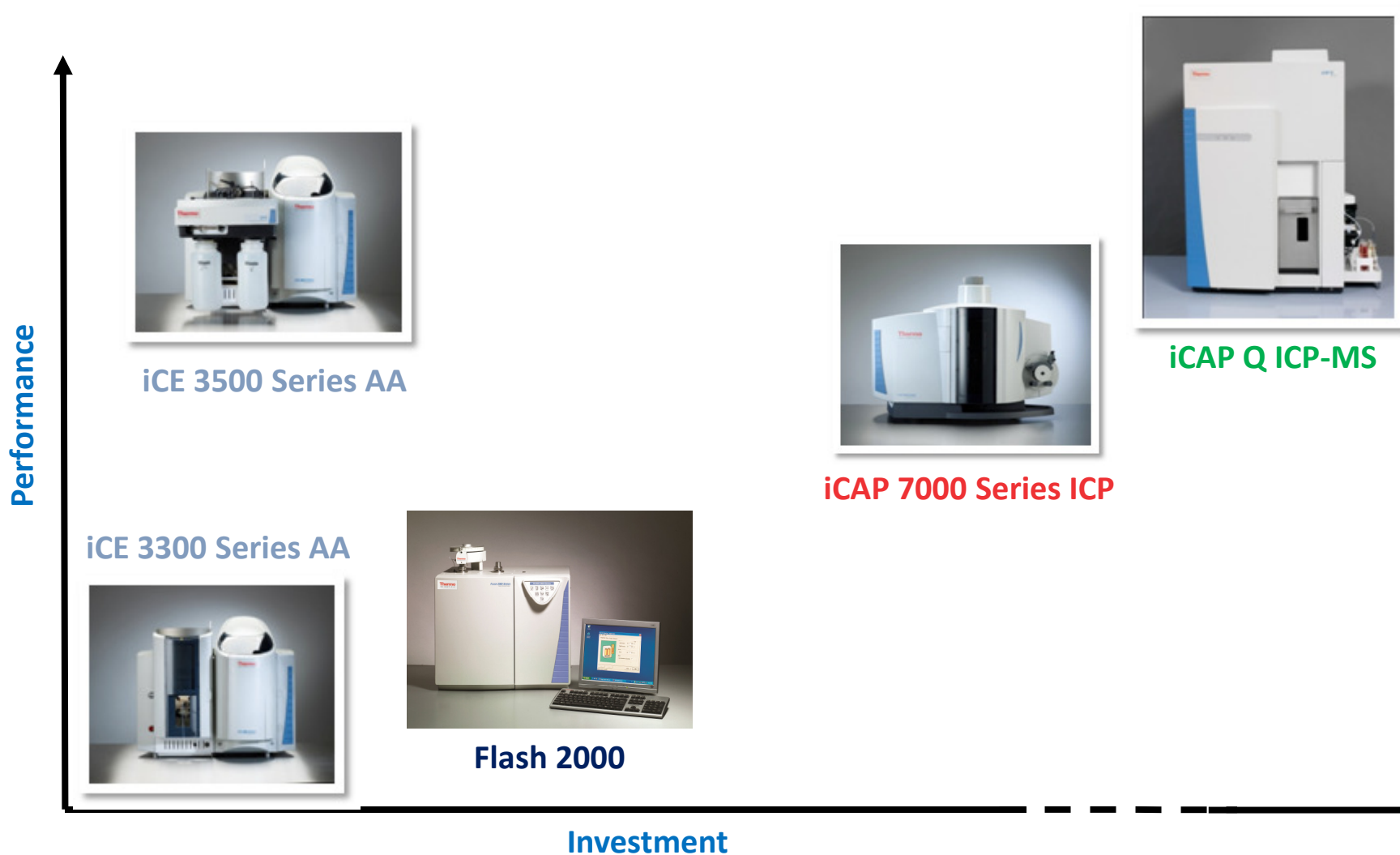


ARSENIC  

skin cancer stomach irritation
LUNG CANCER infertility
cardiovascular disease
DIABETES **DEATH**
weakness
immune system disorder
bladder cancer NERVE INJURY
BRAIN risk of infection
DAMAGE **miscarriage**
heart disruption lymphatic cancer

Thermo Scientific – Analisis de Elementos Trazas

Rango de Productos



Absorcion Atomica



↑
Llama

Generador de Hidruros



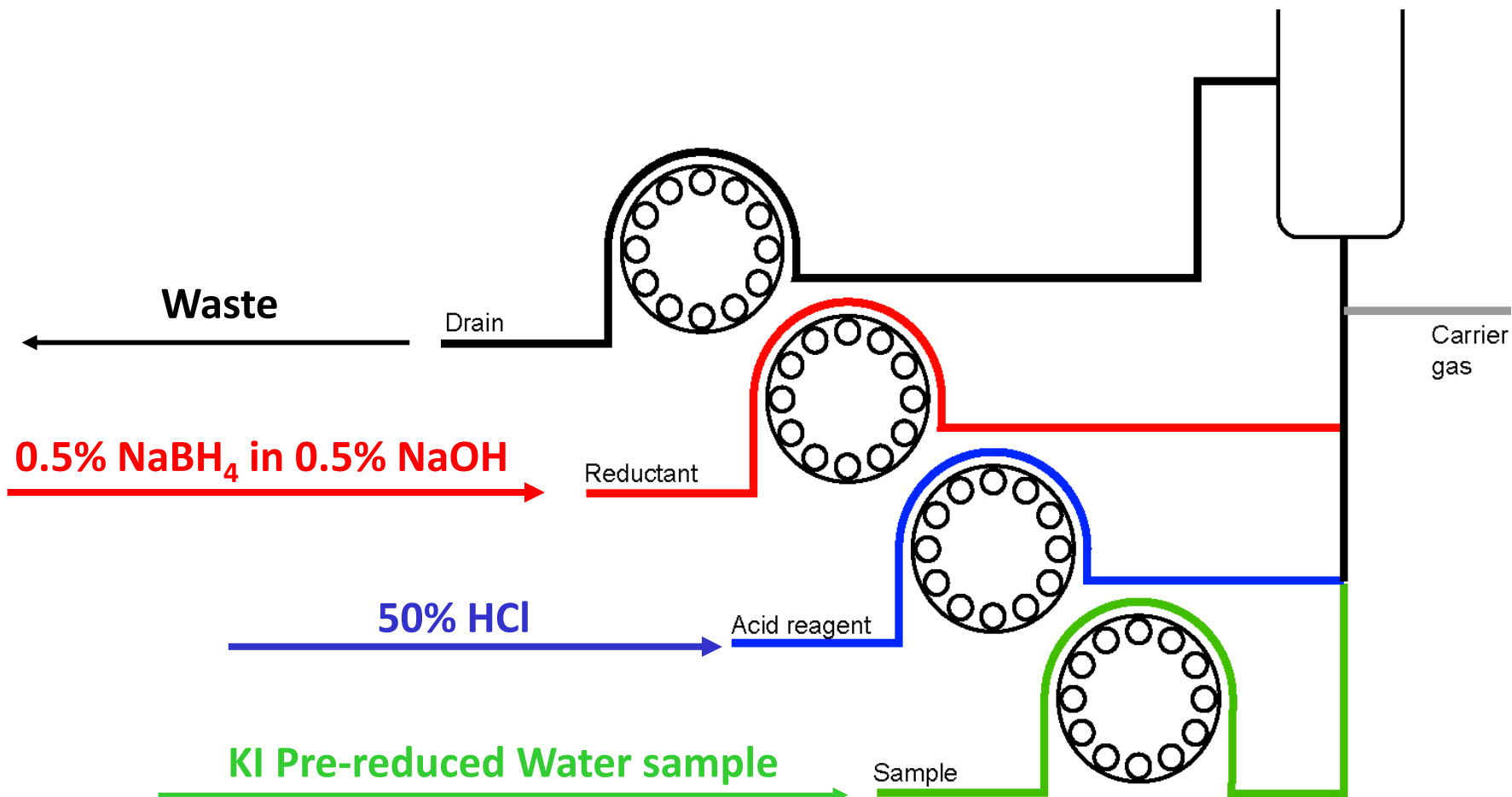
← **Horno de Grafito**

Absorcion Atomica

	Limites de Deteccion			
	Llama	Generador de Hidruros	Horno de Grafito	Horno de Grafito Zeeman
	ppm	ppb		
As (193.7 nm)	0.12	0.05	0.33	0.53

Absorcion Atomica – Generacion de Hidruros

- Todas las muestras deben ser pre-reducidas para asegurar que todo el As este en la forma de As^{III}

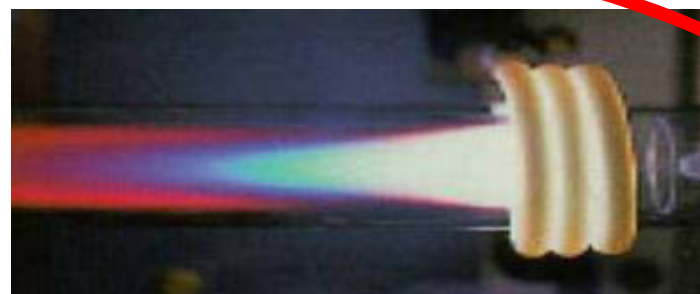
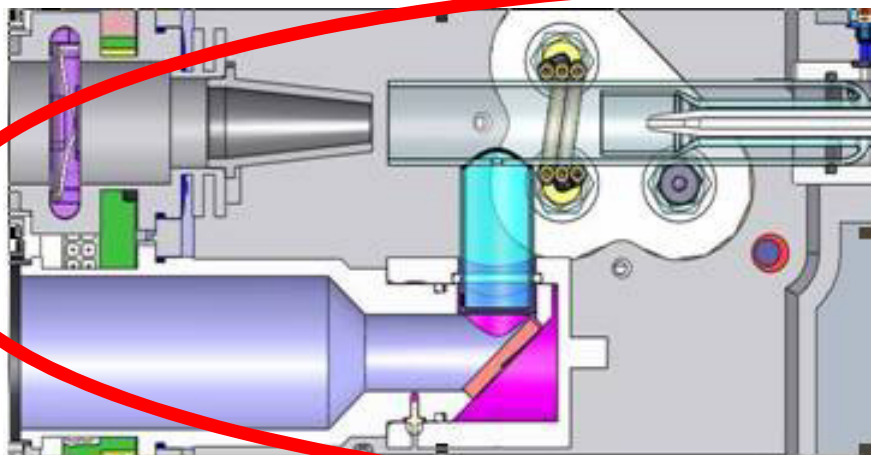


ICP-OES

Thermo Scientific™ iCAP™ 7000 Series ICP-OES



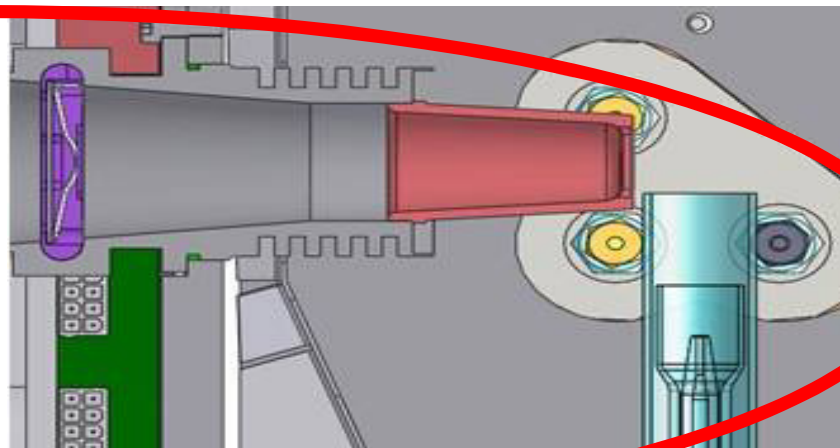
ICP-OES



Axial



Axial



ICP-OES – Limites de Deteccion

Limites de Deteccion		
	Axial	Radial
	ppb	ppb
As (189.042 nm)	1.43	4.74

ICP-MS

Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS



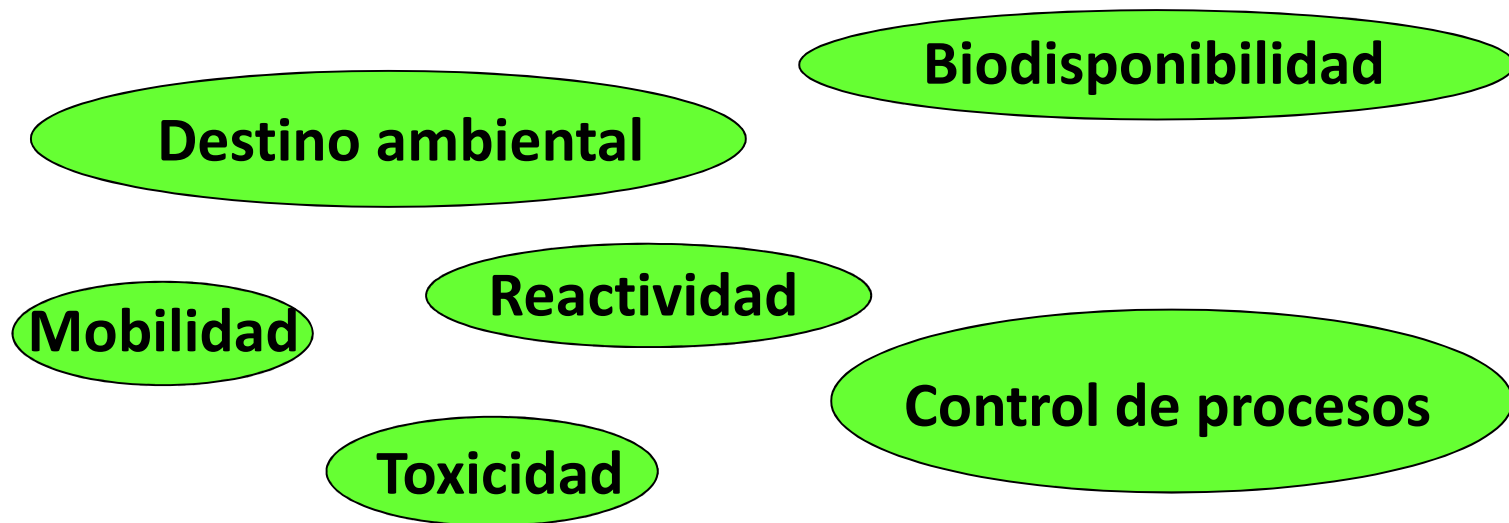
Limite de deteccion As (75): 0.011 ppb = 11 ppt

ICP-MS Especiacion



Por que la Especiacion es Importante?

- La especiacion elemental puede revelar informacion valiosa adicional a la concentracion total del elemento:
 - Biodisponibilidad, movilidad, procesos metabolicos, biotransformaciones e implicaciones toxicas



- La especiacion elemental permite darle mayor significado a la concentracion total del elemento

IUPAC Definicion of Especiacion

- Una **especie** quimica es una forma especifica de un elemento definido como su composicion isotopica, estado electronico o de oxidacion y/o estructura molecular o compleja.
- La **especiacion** de un elemento es definida como la distribucion de un elemento es sus diferentes formas (especies) dentro de un sistema donde ese elemento se encuentre presente.
- El analisis por **especiacion** esta definido como el campo de la quimica analitica que se encarga de identificar y/o medir las cantidades de una o mas especies individuales dentro de una muestra.
- La toxicidad de los “elementos toxicos” depende de sus especies y no solo de la concentracion tanto cuantitativa como cualitativa, por ejemplo:
 - **Estaño:** Los compuestos inorganicos de estaño son nutrientes mientras que las especies organicas (tributilestaño) son disruptores endocrinos

Especiacion Usando ICP-MS – Por Que ICP-MS?

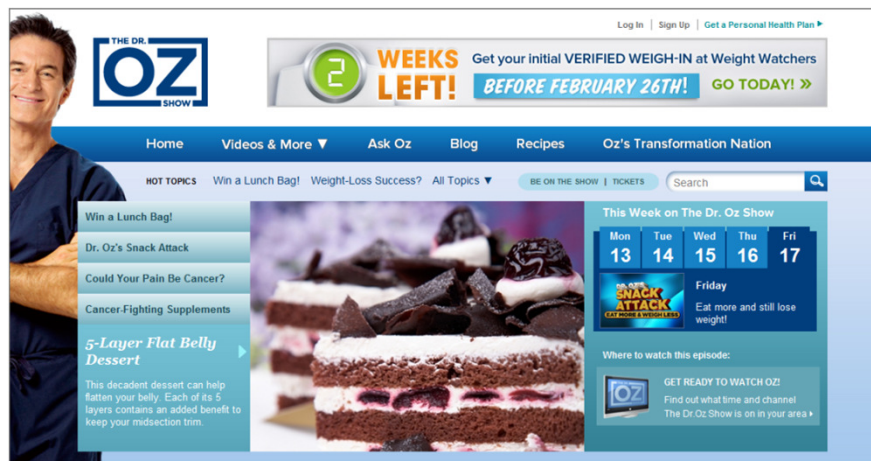
- Puede detectar casi todos los elementos de la tabla periodica: > 80 elementos
- Tiene alta sensibilidad:
 - Limites de deteccion del orden de sub ppt son alcanzables en la mayor parte de la Tabla Periodica
- Tiene un amplio rango linear dinamico:
 - >9 ordenes de magnitud, desde <ppt hasta >ppm
- Provee tanto informacion elemental como informacion isotopica
 - Permite ultra-alta precision para dilucion isotopica
- La fuente del ICP (presion atmosferica, potencial neutro) le permite conectarse facilmente a un variado rango de accesorios:
 - Cromatografia Liquida (HPLC)
 - Cromatografia Ionica (IC)
 - Cromatografia Gaseosa (GC)
 - Electroforesis Capilar (CE)
 - Fraccionamiento de Flujo de Campo (FFF)
 - ...
- ICP-MS es el detector ideal para la especiacion!

Ejemplo de Aplicaciones del Analisis por Especiacion

- As en jugo de manzana
 - Compuestos inorganicos de As: As(III) y As(V): carcinogenos altamente toxicos
 - Compuestos metilados de As: MMA, DMA etc: >100 menos toxicos
 - Compuestos Organicos de As : pueden ser no-toxic como la Arsenobetaina (AsB) o potencialmente toxicos (Arseno azucares)
 - Larga exposicion a pequenas concentraciones puede conllevar a serios problemas de salud
 - Los ninos son particularmente suceptibles debido a su alto consumo de jugos
 - Regulaciones: ninguna por ahora pero el FDA esta evaluando

Por que As en Jugo de Manzana?

- Dr. Oz Show



- Dr. Mehmet Oz, a cardiothoracic surgeon and teaching professor at Columbia University
- Reports high As content in apple juice (up to 36 ppb, 10 ppb is FDA's drinking water limit)

- No species information, only total As
- Subsequent investigations by FDA and manufacturers unable to confirm the result
- Analysis by the FDA showed concentrations in the range of 2-6 ppb

- <http://www.fda.gov/Food/ResourcesForYou/Consumers/ucm271630.htm>
- <http://www.fda.gov/Food/ResourcesForYou/Consumers/ucm271632.htm>

Fuentes potenciales de As en Jugo de Manzana

- As-containing pesticides were outlawed in the 1970's, but residues can still be found today
- Wood treatment: also prohibited
- Elevated concentrations from ground water
- Country of origin: import of juice concentrate or fruit from other countries

Interes Mundial del As en Jugo de Manzana

"Öko-Test" entdeckt Spuren von Arsen in Babysäften

29.12.2011, 18:33 Uhr | tze



Babysäfte sind überflüssig und als Durstlöscher ungeeignet. (Quelle: Thinkstock by Getty-Images)

Eigentlich sind sie völlig überflüssig, aber manche Eltern lassen sich doch von Etiketten ködern, die Babysäfte als Beitrag zur gesunden Ernährung anpreisen. Doch erfüllen die Säfte überhaupt die strengen Richtlinien für Babynahrung? "Öko-Test" hat zwölf Apfel- und Karottensäfte ins Labor geschickt. In vier Säften waren Spuren von Arsen nachweisbar.

Source: http://eltern.t-online.de/-oeko-test-entdeckt-spuren-von-arsen-in-babysaefen/id_52749916/index

Peligroso nivel de arsénico en jugos

Publicado 30/11/11 15:22 - Por HolaDoctor

0 Comentarios | Tamaño del texto: - +



Crédito: Thinkstock

Consumer Reports evaluó 88 muestras de jugo de manzana y jugo de uva y encontró que el 10 por ciento tenían niveles de arsénico que sobrepasaban los estándares federales para el agua potable, que es de 10 partes por mil millones. El tipo de arsénico que se halló es cancerígeno.

苹果汁没有想象的那么好!

发表时间: 2011-12-15 21:56:19 星景健康网 阅读次数: 0次



苹果具有丰富营养成分，有食疗、辅助治疗功能，也有美容果之称，不但可以减肥还能美肤！随着喝果汁的热潮，苹果榨汁自然也涌进潮流了，那是不是就意味着老少皆宜？其实专家称，孩子不宜喝苹果汁！

孩子不宜喝苹果汁

营养专家一直推荐我们吃新鲜、天然的食物，但很多人对新鲜、天然的认识有偏颇，于是乎各种形式的果汁饮料成了家长们趋之若鹜的目标。但一项新的研究表明，苹果汁中含有的砷超标，专家还说，这并不是孩子不宜饮用含糖饮料的唯一原因。

两个月前，Oz博士指出几个流行品牌的苹果汁中的砷含量超标。当时，很多专家认为他的测试方法是错误的，并对他的研究结果表示质疑。然而，消费者报告2011年11月30日公布的一项研究显示，大约10%的苹果和葡萄汁测试样本中总的砷含量超标。

鉴于这种情况，专家认为，家长应该改变家里的饮食习惯。消费者报告的一项民意调查显示，26%的2岁左右的儿童

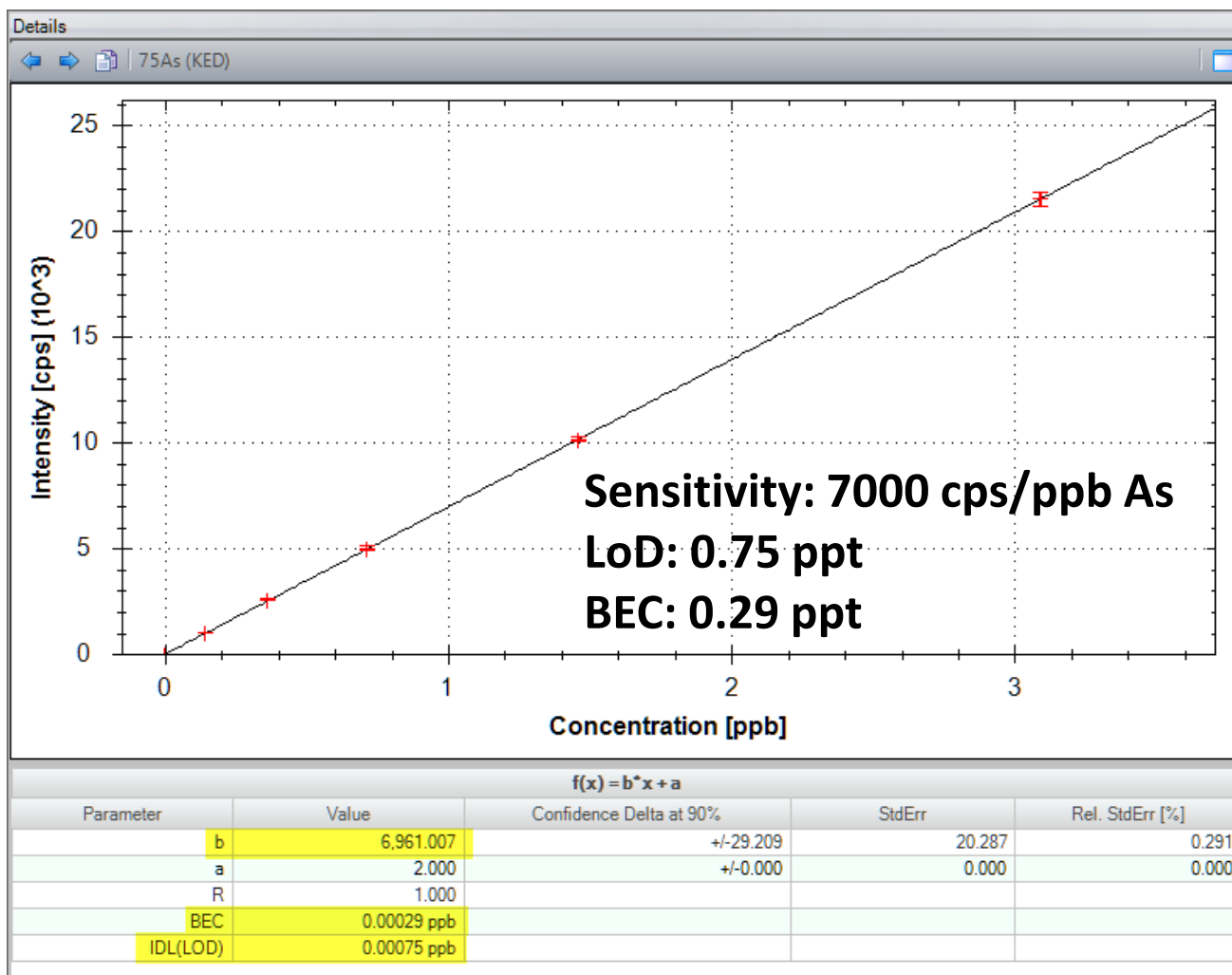
Preparacion de la Muestra

- Three different apple juices were analyzed for total As
 - Retail brand, TetraPak[®] packaging
 - Supermarket discount brand, TetraPak[®] packaging
 - Regional manufacturer, glass bottle
- Ten-fold dilution
 - 1mL juice, 2mL 2% HNO₃, 7mL Barnstead[™] water
- Determination of total As content using standard addition
- Subsequent As speciation analysis for positively testing samples

iCAP Qc Parametros Instrumentales

Parameter	Value
RF Power	1550 W
Nebulizer Gas	0.80 L/min
Injector	2.0 mm, Quartz
Nebulizer	PFA-LC, ESI
Spray Chamber	PFA Cyclonic
Interface	Ni Sampler and Skimmer
Dwell Time	100 ms
Mode	KED
KED Potential	3 V
KED Gas Flow	4.8 mL/min, He

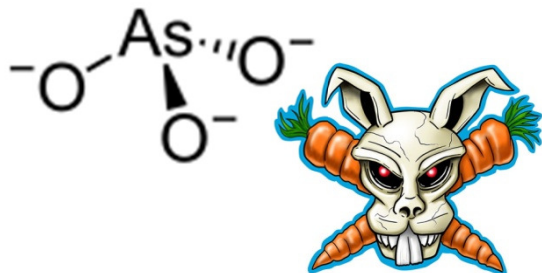
iCAP Q Determinacion del Contenido Total de As



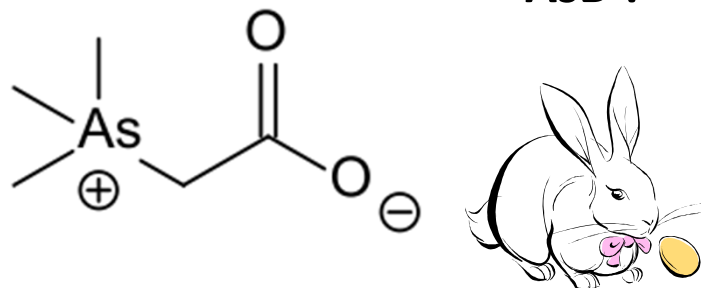
iCAP Q Especiacion de As in Jugo de Manzana

- Two of the juices investigated contained detectable As concentrations:
 - 1.7 ± 0.1 ppb and 1.8 ± 0.1 ppb
 - Similar to those reported by the FDA
- But this is only total As:

As(III/V) ?



AsB ?



- Differentiation between (toxic) inorganic As(III) & As(V) species and (non-toxic) organic species (MMA etc)

IC Thermo Scientific: Dionex ICS-5000



- High performance IC and RFIC system
- Ideally suited to trace metal speciation ICP-MS analyses due to:
 - Fully metal-free flow path (PEEK pump, injection needle, valves, tubing etc.)
 - Flow rates of 0.05 – 10.0 mL/min
 - Pressure range up to 5000 psi for fast separations
 - Compatible with acidic and base mobile phases
 - Columns to separate anionic and cationic species

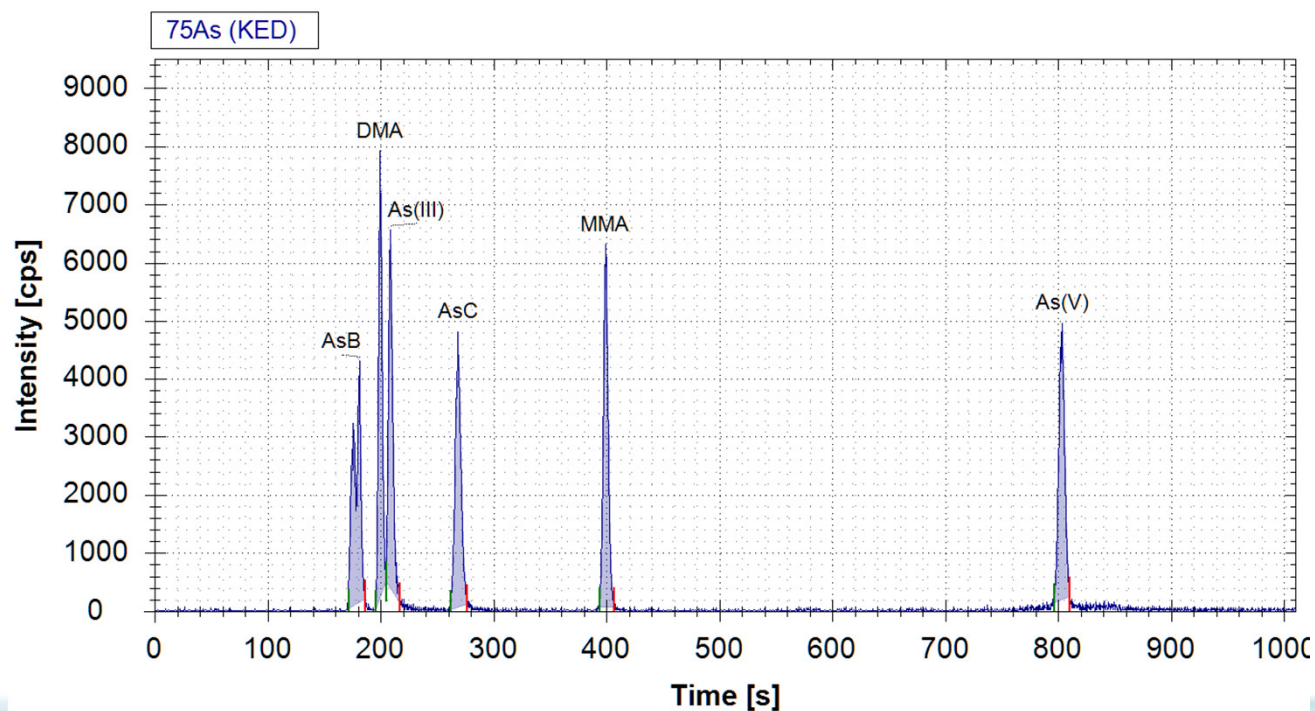
ICP-MS from Thermo Scientific: iCAP Qc



- High performance ICP-MS system
- Ideally suited for IC speciation analyses due to:
 - High instrumental sensitivity in all modes
 - Low background noise in all modes
 - Flatapole technology for highly selective KED mode analysis
 - Smallest ICP-MS for easy installation in busy laboratories
 - Innovative bench-top design for close coupling of IC to ICP ion source
 - Plug-in control of Dionex IC systems directly from within the Qtegra control software

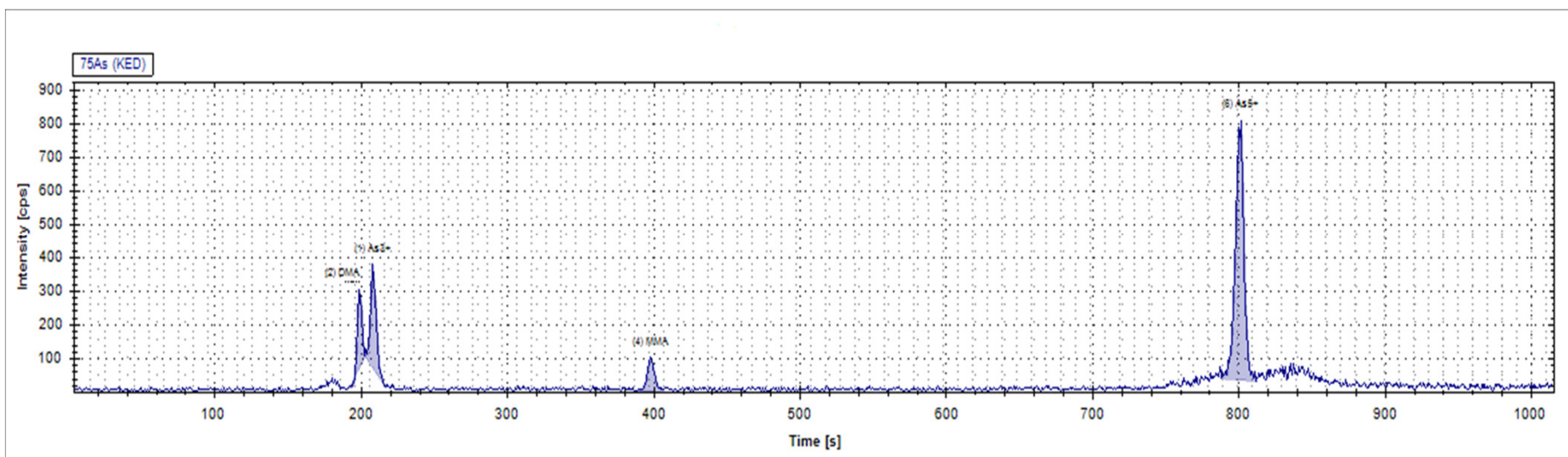
IC-ICP-MS Para Especiacion de As

- 6 especies detectadas
- ~7000 cps / ppb
- ~15 minutos/analisis
- Intercambio Anionico:
 - Dionex AS7 (2x250mm)
 - Elucion de Gradiente con 20-200 mM carbonato de amonio
 - Rata de Flujo: 0.3 mL·min⁻¹
 - Volumen de Inyeccion: 20 µL



IC-ICP-MS Analisis de Especies de As en Jugo de Manzana

- Baja concentracion de las especies individuales despues de la dilucion



	DMA [ng g ⁻¹]	As (III) [ng g ⁻¹]	MMA [ng g ⁻¹]	As(V) [ng g ⁻¹]	Sum [ng g ⁻¹]	Total As [ng g ⁻¹]
Jugo 1	-	0.5 ± 0.01	-	0.8 ± 0.01	1.3	1.7 ± 0.05
Jugo 2	0.4 ± 0.05	0.3 ± 0.01	0.1 ± 0.05	0.7 ± 0.01	1.5	1.8 ± 0.05
MDL	0.004	0.005	0.011	0.001		

- Not detected

IC-ICP-MS para la Especiacion de Arsenico: Sumario

- Dionex ICS:5000
 - Separacion rapida: seis especies de As en menos de 15 minutos
 - Excelente poder cromatografico de resolucion
 - Picos estrechos mejoran la sensibilidad
 - Consumo reducido de fase movil debido a las dimensiones de las columnas
 - Background bajo de As (camino inerte)
- iCAP Qc:
 - Supresion efectiva de la interferencia $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$
 - Excelente sensibilidad en modo KED