



Semana Interinstitucional de la Química y Materiales – 2021

BUAP, UAQ, CIMAV, UACH, Agilent Technologies

Aplicaciones de ICP-OES e ICP-MS en Academia e Investigación

María Teresa de Jesús Rodríguez Salazar

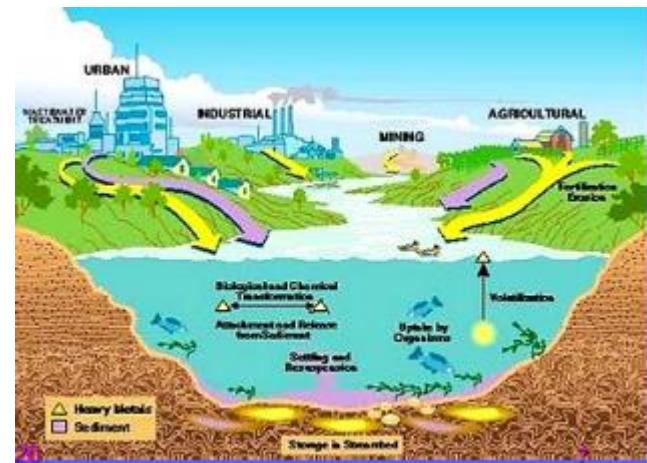
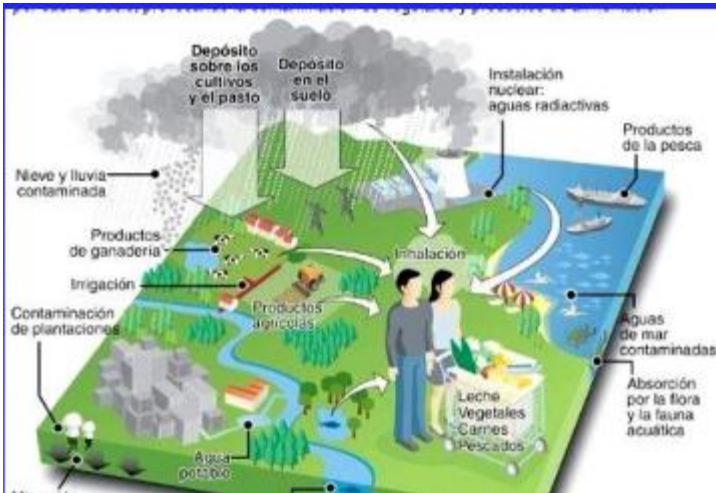
Depto. de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM

Octubre 2021

mtjrs@quimica.unam.mx



Apunte del contenido de elementos mayores, menores y traza



Determinación analítica

Concentración total

Relaciones Isotópicas (RI)

Medición de la relación de la señal de una masa respecto a otra. Las técnicas isotópicas se emplean para obtener la “huella isotópica” (composición isotópica particular de un material) y distinguir entre fuentes naturales y antropogénicas de metales traza.

Especiación

Actividades analíticas de identificación y/o medición de las cantidades de una o mas especies químicas individuales en una muestra.

Técnicas Analíticas-Espectrometría Atómica

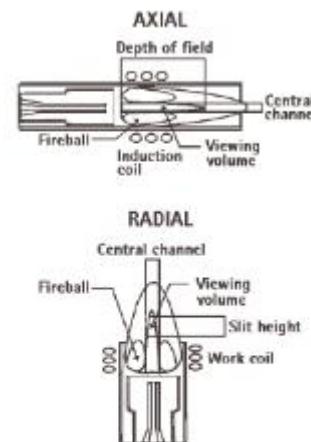
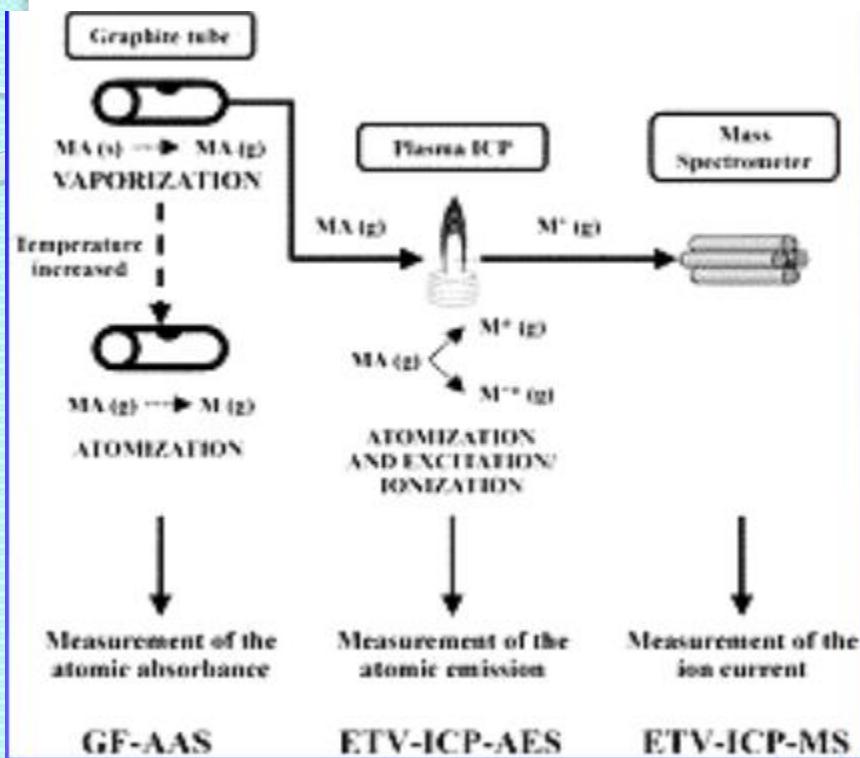


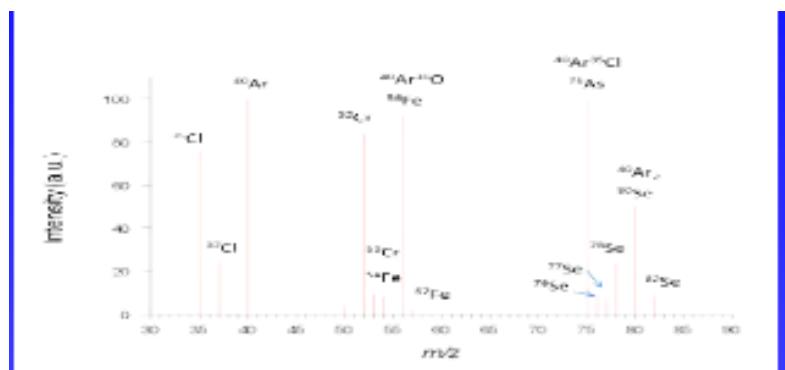
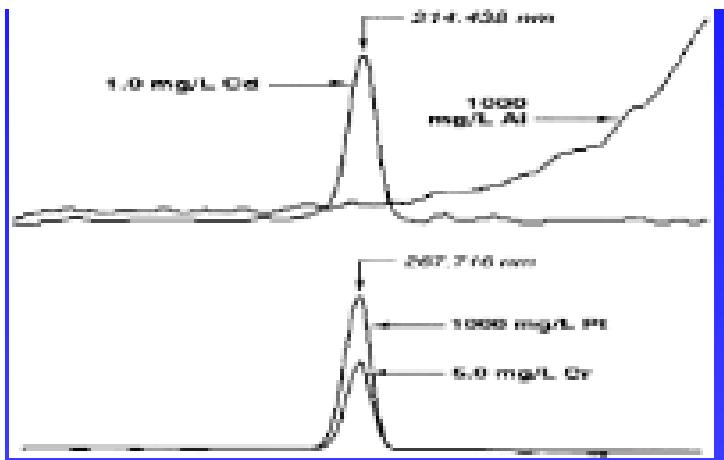
Figure 1. Schematic diagram of radial and axially viewed plasma systems, note the three concentric tubes of the torches, the vertical orientation and side viewing of the "radial" torch and the horizontal orientation and end-on viewing of the "axial" torch.

Configuración de ICP-OES: Radial-Side, Axial-End (Knowles, 2019)

Interferencias

Espectrales

Se presentan cuando la señal de un elemento o especie interferente se traslape en la señal analítica.



No-espectrales o Efecto de Matriz

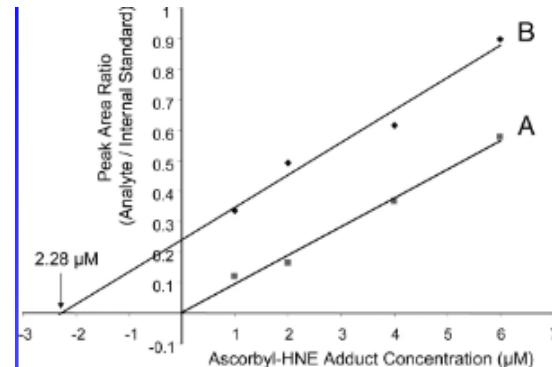
Causadas por especies o sustancias que alteran la magnitud de la señal analítica, ocasionando supresión o reforzamiento de la señal analítica debido a efectos físicos o reacciones químicas por componentes presentes en la matriz.

Curva de Calibración

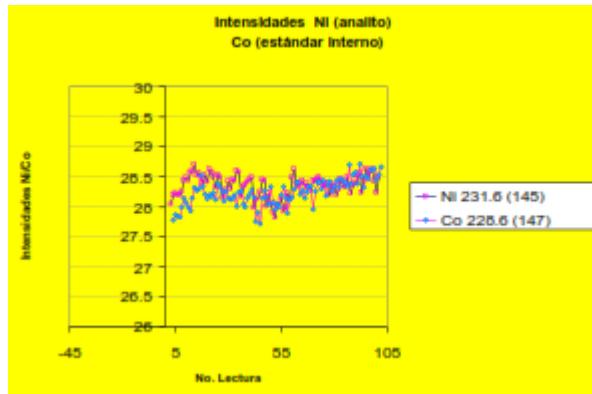
Relación respuesta instrumental a estímulo. Representación gráfica de la señal de una medición como una función de la cantidad de analito

Directa o estándar externo (con o sin igualación de matriz)

Adición de estándar



Estándar interno

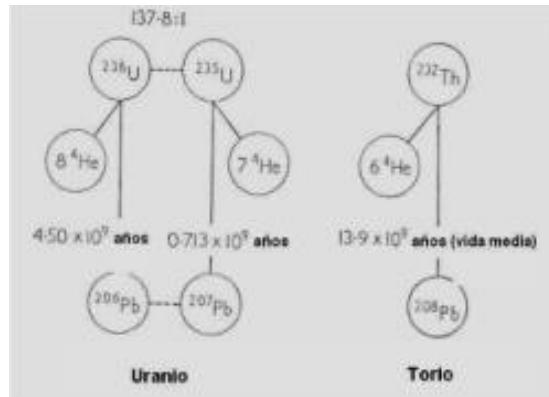


Isotópos y Relaciones Isotópicas (RI)

El número de protones en cada átomo (número atómico) determina las propiedades químicas. Todos los átomos de un elemento tienen el mismo número de protones.

Los átomos de un elemento datos que tienen diferente número de neutrones se denominan Isótopos

El número de protones y neutrones en un isótopo se llama número de masa



- a) $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb} + 8 \ ^4\text{He} + \text{Energía.}$
- b) $^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb} + 7 \ ^4\text{He} + \text{Energía.}$
- c) $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb} + 6 \ ^4\text{He} + \text{Energía.}$

Tabla 1. Se muestran los Isótopos naturales estables y sus porcentajes en la naturaleza. (Agilent Technologies, Inc. 2008)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
H	99.99	0.011															H
He			100														He
Li				7.59	92.41												Li
Be					100												Be
B						19.9	80.1										B
C							88.93	1.07									C
N								99.93	0.368								N
O									99.76								O
	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	
O	0.038	0.205															O
F		100															F
Ne			90.48	0.27	9.25												Ne
Na				1.90													Na
Mg					78.99	10.00	11.01										Mg
Al						100											Al
Si							0.21	4.683	3.087								Si
P								100									P
S	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	S
S	0.79	4.79	0.02														S
Cl		75.76		24.22													Cl
Ar			0.337		0.063	99.90											Ar
K				33.26	0.012	6.730											K
Ca					9.94		0.647	0.125	1.086		0.004		0.187				Ca
Sc							100										Sc
Ti								8.25	7.44	73.72							Ti
	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	
Ti	5.41	5.18															Ti
V		0.250	99.75														V
Cr	4.345		93.79	6.501	2.365												Cr
Mn			100														Mn
Fe				5.845	91.75	2.119	0.262										Fe
Co						100											Co
Ni							68.06	26.27	1.140	3.634		0.926					Ni
Cu								89.17									Cu
Zn									48.03								Zn
	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	
Cu	30.83																Cu
Zn		27.90	4.10	18.75		0.62											Zn
Ga			60.11		39.89												Ga
Ge				20.84		27.54	7.73	36.28		7.51							Ge
As							100										As
Se							0.39	9.37	7.63	23.77		49.61					Se
Br								30.69									Br
Kr									0.35		2.28						Kr
	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	
Se		8.73															Se
Br	49.31																Br
Kr	11.58	11.49	57.00		17.36												Kr
Rb			22.17		27.63												Rb
Sr		0.56		9.86	7.00	82.58											Sr
Y				100													Y
Zr						51.49	11.22	17.15		17.38		2.80					Zr
Nb							14.84		1.95	15.92	10.68						Nb
Mo								5.54									Mo
Ru									5.54								Ru

Tabla 1. Continuación.

	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112		
Mo	9.55	24.13		9.63													Mo	
Ru		1.87	12.76	12.60	17.06	31.55		18.62									Ru	
Rh						10%											Rh	
Pd						1.02		11.14	22.33	27.33		26.46		11.72			Pd	
Ag												51.84		48.16			Ag	
Cd												1.25		0.89		24.13	Cd	
Sn												4.63		5.79			Sn	
	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128		
Cd	17.22	28.73		7.49													Cd	
In	4.29		55.21														In	
Sn	0.66	0.34	14.54	7.68	24.22	8.59	32.59		4.63			42.79					Sn	
Sb									57.21								Sb	
Te									0.09		2.56	6.99	4.74	7.07	18.84		Te	
I												100					I	
Xe												0.19		0.09		2.34	Xe	
	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144		
Te	24.08																Te	
Xe	26.44	4.08	21.18	26.89		10.44		8.87									Xe	
Cs						100											Cs	
Ba	0.106		0.101			2.411	6.592	7.854	11.23	71.70							Ba	
La									0.096	99.91							La	
Ce									0.185	0.251		38.45		11.11			Ce	
Pr									0.20		2.18	14.80	20.47	15.95	24.84		Pr	
Nd												0.06		0.10		21.86	Nd	
Sm												0.20		2.18		1.76	Sm	
	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160		
Nd	8.3	17.2		5.7		5.6											Nd	
Sm		14.89	11.24	13.82	7.38		26.75					22.75					Sm	
Eu						47.81		52.19									Eu	
Gd									0.20			2.18					Gd	
Tb												0.06		0.10		2.34	Tb	
Dy		16.91	25.51	24.90	28.18												Dy	
No						180											No	
Er		0.14		1.61		33.81	22.93	26.78		14.80							Er	
Tm									100								Tm	
Vb									0.13		3.04	14.26	21.83	18.13	31.83		Vb	
Lu														57.41	2.59		Lu	
Hf												0.16		5.26			Hf	
	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192		
Hf	16.60	27.28	13.62	35.98													Hf	
Ta									0.012	99.99							Ta	
W									0.12		36.50	14.31	30.64		26.43		W	
Re												37.40		62.60			Re	
Os												0.02		1.59	13.24	16.15	26.26	Os
Ir															37.3		Ir	
Pt															0.014	0.762	Pt	
	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208		
Ir	62.7																Ir	
Pt		32.97	33.83	25.24													Pt	
Au									100								Au	
Hg									0.15		9.97	18.87	23.10	13.18	29.86	6.87		Hg
Tl															26.52	70.48		Tl
Pb		209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	Pb
Bi		100															Bi	
	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240		
Th															0.006	0.720		Th
U															99.27		U	

Castillo-García, P.D. (2015). Aplicación de relaciones isotópicas en toxicología ambiental. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM

Tabla 5. Continuación.

Autor y Año	Título	Isótopos Analizados	Tipo de muestra analizada	Técnica de análisis	Conclusiones de los Artículos
Gulson et al., 2012	Successful application of lead isotopes in source apportionment, legal proceedings, remediation and monitoring	^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb	Hígados de aves, plantas, agua potable, suelos sedimentos portuarios, aire, lodos de alcantarilla y muestras de sangre.	ICP-MS	Gracias a las RI se pudo determinar que la causante de la contaminación es la mina Magellan, haciendo una comparación de los valores en la sangre y de los valores de la mina. Los análisis isotópicos de plomo resultaron ser una herramienta crucial en el proceso legal de deslinde de responsabilidades, dando lugar al establecimiento de nuevas políticas públicas y regulatorias.
Soto-Jiménez y Flegal, 2011	Childhood lead poisoning from the smelter in Torreón, México.	^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb	Polvos urbano, atmosférico y de interiores de viviendas, material atmosférico, sangre de niños y yacimientos minerales.	MC-ICP-MS	El estudio proporciona una evaluación de una de las ciudades más contaminadas del mundo. Los resultados demuestran que las medidas tomadas para remediarlo no han sido eficaces. Los datos muestran que la fundidora sigue siendo causante de un aporte de plomo importante.
Gulson, 2008	Stable lead isotopes in environmental health with emphasis on human investigations. Macquarie University	^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb	Suelo, polvo, pintura, papel, aire, gasolina, sangre, gasolineras, incineradores, hornos de fundición, tejido muscular humano, cosméticos, remedios tradicionales y minerales.	ICP-MS y TIMS	Se trata de un artículo recopilatorio de diferentes estudios relacionados con isótopos y RI. Resalta las investigaciones realizadas en las últimas dos décadas en el tema de las aplicaciones de RI de Pb en estudios en humanos como: Trazador de fuentes de aporte en diversos ambientes desde comunidades urbanas a zonas con actividades de minería. Realizando estudios de aporte de plomo en los huesos hacia la sangre, la estimación de la vida media del plomo en sangre y huesos. Concluye que el método de RI es una técnica poderosa para trazar el plomo y tiene potencial para más aplicaciones en investigaciones en el ser humano.

Tabla 5. Análisis de los artículos por enfoque, elemento y técnica.

Autor y Año	Título	Isótopos Analizados	Tipo de muestra analizada	Técnica de análisis	Conclusiones de los Artículos
Hu, et al., 2014	Lead contamination and transfer in urban environmental compartments analyzed by lead levels and isotopic compositions.	^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb	Partículas atmosféricas, suelo superficial, polvo de la calle.	ICP-QMS	Usando las RI se demuestra que las partículas recolectadas de la calle y las atmosféricas, tienen fuentes similares de aporte de plomo. Entre estas se identificaron las emisiones de carbón y de las fundidoras.
Urgast y Feldmann, 2013	Isotope ratio measurements in biological tissues using LA-ICP-MS – possibilities, limitations, and perspectives.	^{67}Zn , ^{68}Zn , ^{70}Zn	Huesos, dientes, plantas, animales de laboratorio.	LA-ICP-MS, SF-ICP-SM	El artículo destaca la evaluación de la precisión en las mediciones usando diferentes métodos de ICP con distintos analizadores de masas y resalta las ventajas del uso de isótopos estables radiogénicos, como trazadores de la distribución de metales en organismos vivos.
Mackay et al., 2013	Identification of environmental lead sources and pathways in a mining and smelting town: Mount Isa, Australia.	^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb	Suelos, polvos, aerosoles y sangre.	TIMS, ICP-MS	El estudio demuestra por medio de las RI de muestras ambientales, que la fuente de contaminación de la comunidad de Mount Isa proviene de la mina y fundidora. Siendo un riesgo para la salud humana.
Gray et al., 2012	Determination of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ and $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratio in human urine by inductively coupled plasma mass spectrometry.	^{234}U , ^{238}U , ^{235}U	Orina.	SF-ICP-SM	Se demostró que el método analítico es robusto para las mediciones de RI de concentraciones ultra traza de isótopos del uranio.

Tabla 5. Continuación.

Autor y Año	Título	Isótopos Analizados	Tipo de muestra analizada	Técnica de análisis	Conclusiones de los Artículos
Gulson et al., 2006	Changes in the lead isotopic composition of blood, diet and air in Australia over a decade: Globalization and implications for future isotopic studies.	^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb ,	Comida, aire, polvo y sangre.	ICP-MS	Intento explicar el incremento del valor de la RI $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ observado especialmente en mujeres adultas durante la última década. El aumento en la sangre de la RI y la disminución en la concentración de plomo no pueden ser atribuidos a cambios en las fuentes exógenas, ya que su concentración ha bajado. Por lo tanto, hay limitaciones para explicar los cambios isotópicos.
Parrish et al., 2006	Determination of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ and uranium concentration in urine using SF-ICP-MS and MC-ICP-MS: An interlaboratory comparison	^{235}U , ^{238}U	Orina.	SF-ICP-MS, MC-ICP-MS	Los datos sugieren que las técnicas analíticas empleadas son capaces de medir la relación de $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ en la orina con una concentración tan baja como 5.1 ng/L. Con la técnica apropiada es posible identificar la presencia de uranio empobrecido en la orina cuando se mide la RI de $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$.
Gulson et al., 1996	Stable lead isotope profiles in smelter and general urban communities: a comparison of environmental and blood measures	^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb	Sangre, suelo, polvo, agua, alimentos y aire ambiental.	ICP-MS	Los cambios en la sangre provocado por fuentes externas no son dominantes debido a la baja relaciones de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. A menos que existan otras fuentes no identificadas y analizadas para los sujetos del estudio. Debido a la estrecha gama de valores isotópicos de Pb en la sangre y del medio ambiente, no es posible utilizar éstos datos para investigaciones de movilización del plomo.
Smith et al., 1996	Use of endogenous, stable lead isotopes to determine release of lead from the skeleton.	^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb	Sangre y huesos.	TIMS	Los resultados demuestran que el esqueleto es el sitio de almacenamiento para el plomo, dado que el plomo es cualitativamente un análogo biológico del calcio. Basándose en éstos datos, se determinó que el esqueleto contribuye en un 40-70% del plomo en la sangre de estos individuos.

Rodríguez Salazar, et al (2010). Development and validation of an analytical method for the determination of lead isotopic composition using ICP-QMS. Geofísica Internacional, 49, 113-117

Este trabajo reporta un método para la determinación precisa y exacta la composición isotópica de Pb en matrices ambientales y geológicas mediante ICP-QMS. Se analizaron réplicas de tres materiales de referencia (AGV-2, SRM 2709 y JSO-1), por medio de ICP-QMS con el objeto de evaluar la calidad del procedimiento analítico. La discriminación de masas para Pb/Pb fue evaluado usando el material de referencia NIST 981, y esta corrección fue aplicada a los materiales de referencia antes mencionados, para obtener la exactitud del método analítico desarrollado. Se aplicó una estandarización interna con ^{205}Ti para corregir la deriva instrumental. La composición isotópica obtenida para los materiales de referencia es comparable con los valores reportados (JSO-1 and SRM 2709) y certificados (AGV-2). Los valores de exactitud de los resultados obtenidos varían en promedio entre 0.002% para $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ y 0.825% para $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Estos resultados indican que el método ICP-QMS es confiable en términos de precisión y exactitud para la determinación de relaciones isotópicas de Pb en matrices de suelos y geológicas.

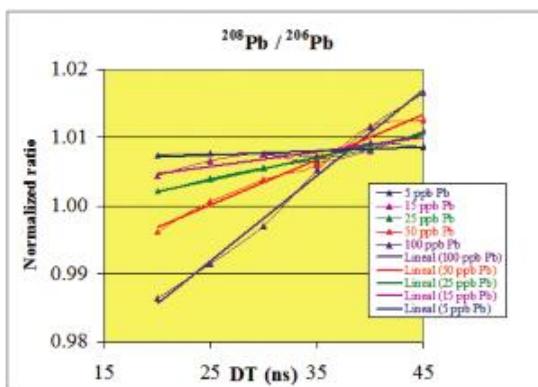


Fig. 1. Optimal Dead time calculation for $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ at different detector times (ns), using 5 solutions of different Pb concentration. The normalized ratio (experimental data/certified data) is plotted versus the dead time for each of the different concentration solutions. This results were obtained using the UASLP instrument.

Table 1

Operation conditions of both ICP-QMS instruments used in this study.

	UASLP	CENICA
RF power	1412	1404
Gas flow rates		
Cool	13	12.4
Aux	0.71	0.73
Nebulizer	0.86	0.89
Ion lenses		
Extract lens	-102.0	-102.0
Detector parameters		
Dead time	35 ns	35 ns
Analog	1770	1750
Pulse	2814	2800

Table 2

ICP-QMS measurements of Pb isotope ratios as compared with published values

Reported(*) or certified(**) value	X series (Thermo Electron Corporation)					
	UASLP			CENICA		
	Experimental Values	Accuracy (% error)	Precision (% RSD)	Experimental Values	Accuracy (% error)	Precision (% RSD)
JSO-1*						
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2.112 ± 0.002	2.108 ± 0.002	- 0.173	0.12	2.123 ± 0.002	0.507
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.865 ± 0.001	0.861 ± 0.001	-0.421	0.10	0.863 ± 0.004	-0.184
NIST 2709*						
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2.043 ± 0.003	2.046 ± 0.001	0.144	0.06	2.043 ± 0.002	-0.009
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.821 ± 0.002	0.822 ± 0.001	0.154	0.12	0.814 ± 0.002	-0.825
AGV-2**						
$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	38.511 ± 0.020	38.503 ± 0.028	-0.022	0.07	38.423 ± 0.140	-0.229
$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	15.609 ± 0.006	15.609 ± 0.021	0.002	0.13	15.501 ± 0.046	-0.690
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	18.864 ± 0.007	18.746 ± 0.025	-0.625	0.13	18.891 ± 0.246	0.142

Rodríguez-Salazar, et al (2010). The study of the metal contamination in urban topsoils of the metropolitan area of Mexico City using GIS. Environ. Earth Sci 62, 899-905

Fig. 2 Map and sampling locations at the metropolitan area of Mexico City including some main roads

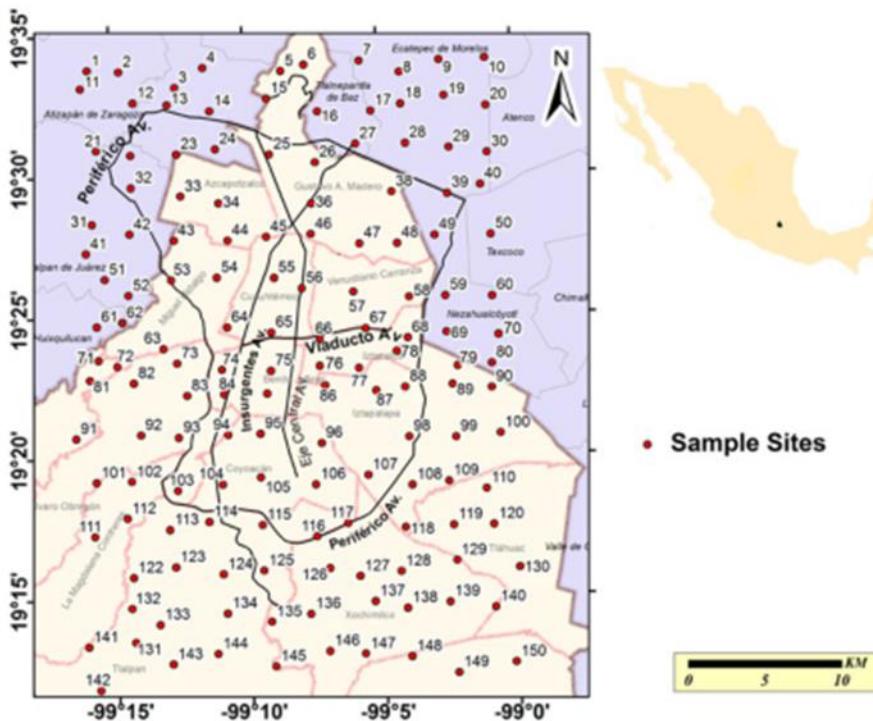


Table 1 Concentrations (mg/kg) of heavy metals in the analyzed topsoil samples

	Pb	Cu	Zn	Co	Ba	Cr	Ni	V
Max	693	461	1,890	42	869	559	151	229
Min	15	26	95	11	321	65	29	60
Mean values (this work)	116	93	447	19	505	135	49	186
Mean values (previous study) ^a	112	61	288	—	—	121	45	196
Guideline	400 ^b	3,100 ^c	32,000 ^c	900 ^c	5,400 ^b	280 ^d	1,600 ^b	78 ^b

^a Mean values reported in Morton-Bermea et al. (2009)

^b Values recommended by the Mexican Ministry of Environment (SEMARNAT 2007)

^c Values recommended by Environmental Protection Agency (Region 9)

^d Values recommended by the Mexican Ministry of Environment for Cr (VI)

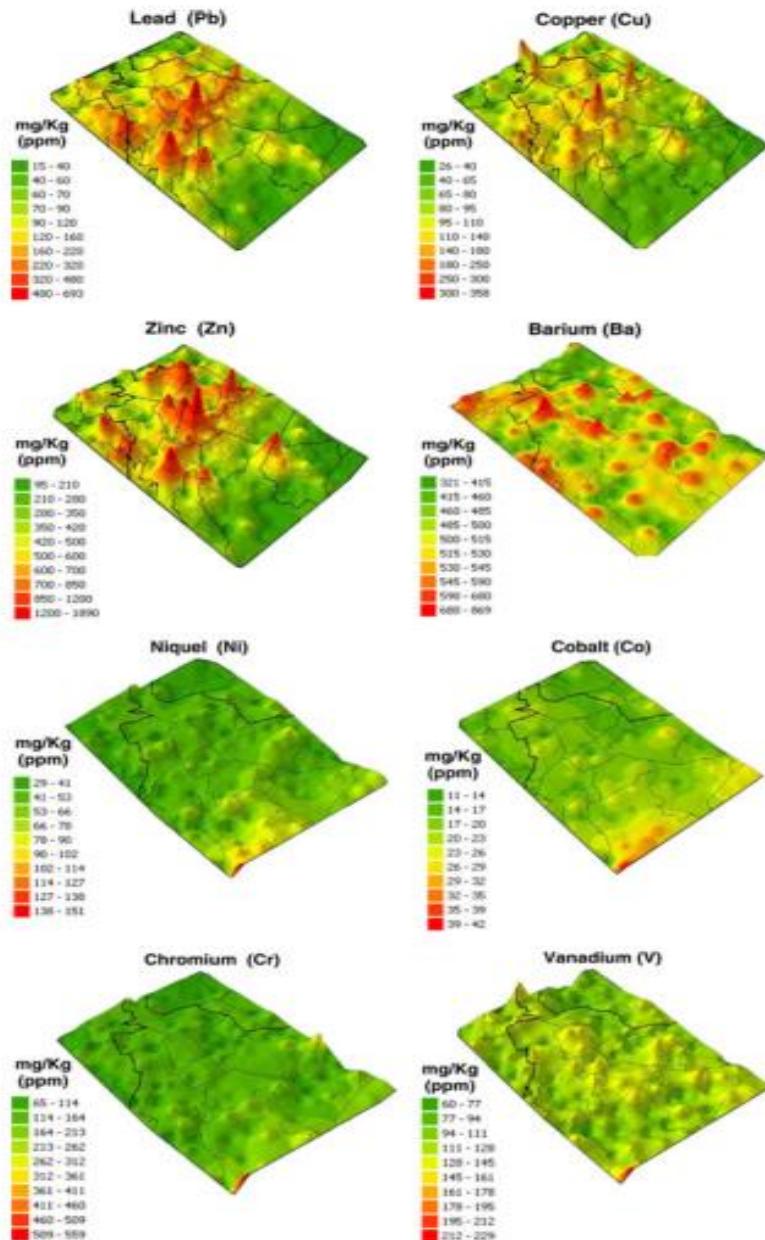


Fig. 3 Spatial distribution of the analyzed metals in the metropolitan area of Mexico City

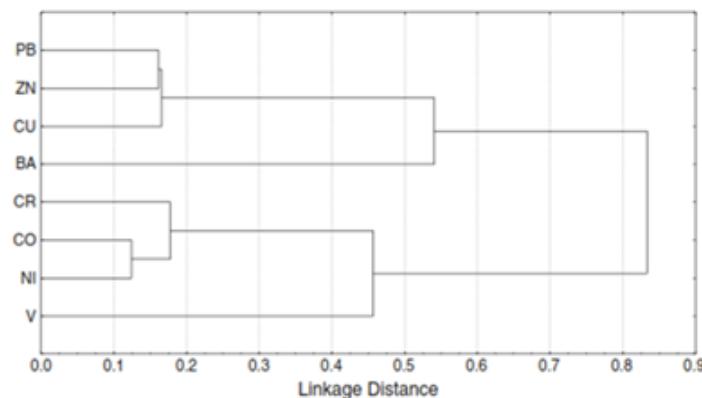
Table 2 Correlation coefficients between metal concentrations in the analyzed topsoil samples

	Pb	Cu	Zn	Ba	Co	Cr	Ni	V
Pb	1							
Cu	0.534	1						
Zn	0.790	0.798	1					
Ba	0.141	0.502	0.396	1				
Co	-0.315	-0.264	-0.333	-0.072	1			
Cr	-0.061	0.007	-0.034	0.059	0.698	1		
Ni	-0.222	-0.162	-0.203	-0.004	0.886	0.820	1	
V	-0.071	-0.045	-0.097	0.178	0.571	0.522	0.563	1

Significant correlation at $p < 0.001$ is marked in bold

Fig. 4 Dendrogram of the cluster analysis

Tree Diagram for 8 Variables
Single Linkage
1-Pearson r



Morton-Bermea, et al (2011). Lead isotopes as tracers of anthropogenic pollution in urban topsoils of Mexico City. Chem Erde-Geochem 71, 189195

Table 3

$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ for Pb sources related-materials in the metropolitan area of Mexico City.

Source related-material	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
This study				
Natural source				
Andesitic parent rock (PR)	38.597	18.501	1.188	2.477
Anthropogenic sources				
Premium, unleaded gasoline (UG)	37.507	18.273	1.185	2.432
Naica, domestic lead ore (DLO-1)	38.511	18.650	1.196	2.469
Other studies				
Anthropogenic sources				
Leaded gasoline (LG-1) ^a	38.376	18.731	1.204	2.467
Leaded gasoline (LG-2) ^b	38.400	18.689	1.202	2.470
Domestic lead ore (Naica Chihuahua (DLO-2) ^c	38.579	18.715	1.196	2.465

^a Soto-Jimenez et al. (2006).

^b Sañudo-Wilhelmy and Flegal, 1994.

^c Soto-Jiménez and Flegal (2009).

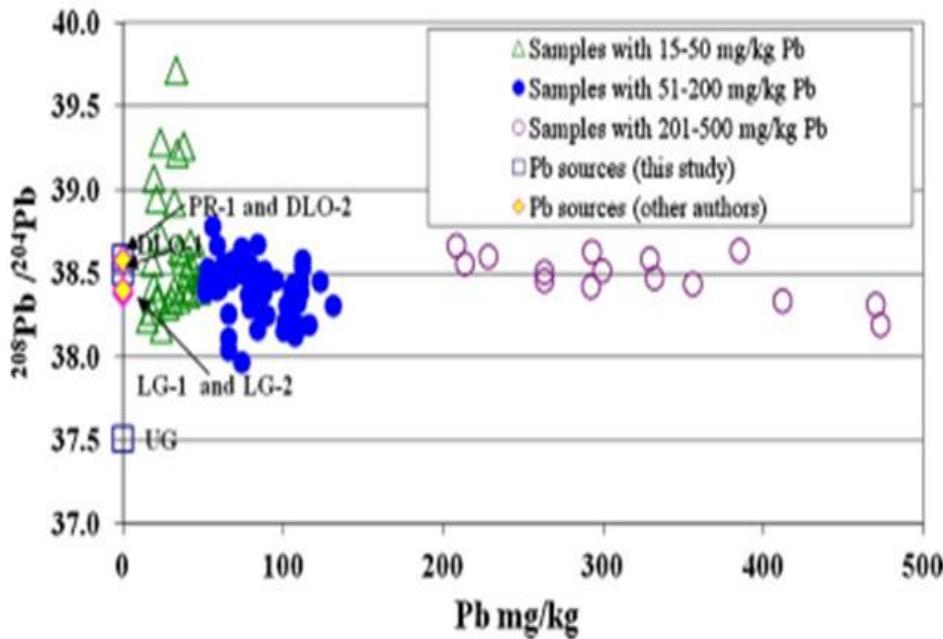


Fig. 2. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio vs Pb concentration diagram. Samples with low Pb content show high dispersion in their IR values determined by the isotopic composition of different parental materials. The lower dispersion of the IR values obtained for samples with Pb concentrations between 51 and 200 mg/kg, reflects the mixing between the natural Pb and the anthropogenic Pb. The IR of most of the samples with Pb concentration >200 mg/kg show a high contribution of leaded gasoline used in the past (UG - unleaded gasoline, LG-1 and LG-2 - leaded gasoline, DLO-1 and DLO-2 - domestic lead ores, PR-1 - parental material).

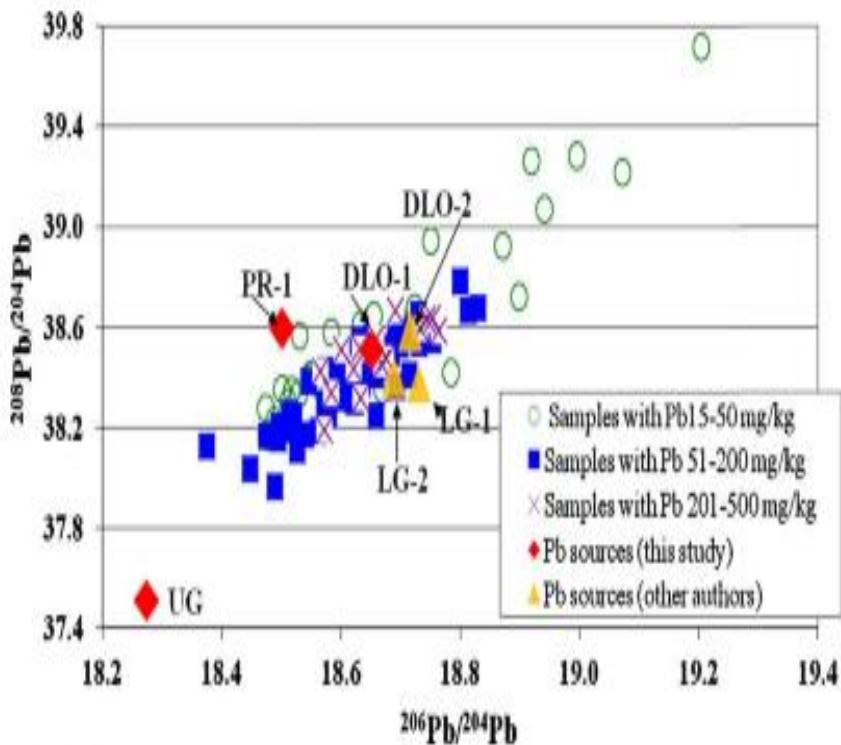


Fig. 3. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ IR data. The dispersion of IR decreases when Pb concentration increases. This figure included IR values of possible Pb sources. UG = unleaded gasoline, IR of samples with low Pb content are determined by the isotopic composition of parental material. The dispersion of samples with Pb concentrations between 50 and 200 mg/kg reflects the mixing between diverse natural and anthropogenic sources. High polluted topsoil samples (>200 mg/kg) are strongly influenced by the isotopic composition of leaded gasoline (UG = unleaded gasoline, LG-1 and LG-2 = leaded gasoline, DLO-1 and DLO-2 = domestic lead ores, PR-1 = parental material).

4. Conclusion

Evaluation of data obtained in this work, regarding to lead content, isotope ratio and percentage of relative contribution of Pb in urban soil samples, allow estimate the level of influence of the main Pb sources existing in the urban environment of Mexico City. These are: natural source (parent rocks) and an anthropogenic Pb source related to the use of leaded gasoline in the past. Samples with low Pb content (<50 mg/kg) display high dispersion in their IR values, determined by the natural isotopic fingerprint. While a mixture of different IR fingerprints is observed for topsoil samples with Pb content between 50 and 200 mg/kg, and when Pb concentration increases, a main trend might be suggested toward lead gasoline $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ IR data. Although the use of leaded petrol had been banned in Mexico since 1997, Pb pollution in the urban topsoils from the analyzed area due to the historical use of Pb in petrol is still significant. These conclusions are in agreement with published data obtained in a previous study by our research team.

Proyecto PAPIME DGAPA-UNAM PE210820

Sargazo: Contribución de la Química Analítica desde la Docencia e Investigación Formativa

(<https://amyd.quimica.unam.mx/course/view.php?id=662>)

**Facultad de Química / Inst. de Geología, UNAM
Universidad Politécnica de Santa Rosa de Jáuregui
(UPSRJ)**

Magura, et al (2019). Toxic metals (As and Pb) in *Sargassum elegans* Suhr (1840) and its bioactive compound. Int Journal of Env Health Research 29, 266-275

The ICP -OES was operated under these conditions: RF (radio frequency) power 1400 W, plasma gas 15 LPM, auxiliary flow 0.2 LPM nebulizer flow 0.55 LPM and flow rate of 1.5 mL/min. The calibration curve method with matrix matching for standards and samples was used to reduce spectral interferences. The instrument was validated by determining sensitivity expressed by limit of detection (LOD), linearity and range (Table 1). Method validation for the measured elements was performed using certified reference material (CRM) *white clover* BCR-402 (European Commission, Joint Research Committee, Institute for Reference Materials and Measurement, Brussels, Belgium). The measured results obtained for the CRM ($n = 5$, $\mu\text{g g}^{-1}$, $p = 0.05$) were 0.089 ± 0.25 (As), 0.17 ± 0.03 (Co), 240 ± 36.65 (Fe), 8.23 ± 0.46 (Ni), 6.60 ± 0.26 (Se) and 25.40 ± 0.64 (Zn) compared to certified values 0.093 ± 0.010 (As), 0.178 ± 0.008 (co), 244 (Fe), 8.25 (Ni), 6.70 ± 0.25 (Se) and 25.2 (Zn). Measured values compared well to certified values thereby validating the method.

Table 1. Concentrations (in mg kg⁻¹, dry mass) of elements in *Sargassum elegans* (mean (SD), n = 3) at the seven different sites.

Elements (λ)	LOD(mg L ⁻¹)	Linear range [#] (mg L ⁻¹)	Sites*						
			1	2	3	4	5	6	7
Ca (317.93)	0.0100	900	7280 (39) ^e	7150 (30) ^e	7750 (78) ^d	6400 (54) ^f	10,550 (85) ^b	11,110 (41) ^a	7480 (66) ^e
Mg (285.21)	0.0300	700	4810 (34) ^f	4830 (67) ^{e,f}	4540 (93) ^g	5040 (58) ^d	5270 (26) ^c	6480 (31) ^a	4970 (37) ^{d,e}
Fe (238.20)	0.0046	400	190 (15) ^a	134 (5) ^{b,c}	192 (3) ^a	89 (7) ^d	115 (2) ^c	146 (3) ^b	82 (14) ^{d,e}
Cu (327.39)	0.0097	300	7.9 (0.3) ^c	7.9 (0.1) ^c	8.2 (0.2) ^c	18.7 (2) ^b	6.9 (0.2) ^c	31.5 (4.6) ^a	34.6 (0.8) ^a
Co (228.61)	0.0070	200	0.42 (0.06) ^c	0.3 (0.01) ^c	0.4 (0.01) ^c	0.23 (0.06) ^c	3.27 (0.09) ^b	3.58 (0.06) ^a	3.53 (0.13) ^a
Cr (267.71)	0.0071	50	1.92 (0.17) ^a	0.77 (0.06) ^{b,c}	0.57 (0.12) ^{b,c}	2 (0.2) ^a	0.33 (0.04) ^c	0.36 (0.08) ^c	0.27 (0.02) ^c
Mn (257.61)	0.0014	40	9.3 (0.2) ^a	8.5 (0.3) ^{a,b}	9.2 (0.6) ^a	6.1 (0.3) ^c	5.8 (0.1) ^c	7.9 (0.4) ^b	6.2 (0.4) ^c
Ni (231.60)	0.015	125	2 (0.45) ^d	3.3 (0.35) ^{c,d}	1.6 (0.36) ^d	3.13 (0.06) ^d	5.13 (0.51) ^{b,c}	8.97 (1.87) ^a	6.72 (0.15) ^b
Se (196.02)	0.0070	100	0.71 (0.07) ^{a,b}	1.37 (0.12) ^{a,b}	0.93 (0.23) ^{a,b}	0.23 (0.12) ^b	1.46 (0.59) ^a	1.41 (0.53) ^a	1.34 (0.22) ^a
Zn (206.20)	0.0059	100	26 (2) ^{a,b}	19 (3) ^{b,c}	4 (1) ^e	8 (1) ^{d,e}	14 (2) ^{c,d}	9 (1) ^{d,e}	8 (1) ^{d,e}
Pb (220.35)	0.0420	100	1 (0.4) ^{c,d}	1.5 (0.3) ^b	1.6 (0.1) ^{b,c}	1.2 (0.6) ^c	4.3 (0.2) ^a	4.9 (0.2) ^a	4.9 (0.2) ^a
As (T)** (193.69)	0.0530	150	71.3 (2.25) ^c	63.9 (1.63) ^c	83.6 (5.91) ^{b,c}	72.7 (1.32) ^c	87.5 (3.34) ^b	105 (4.28) ^a	90.5 (1.58) ^b
As (I)*** (193.69)	0.0530	150	42.7 (0.29) ^b	37.2 (0.33) ^c	53 (0.38) ^a	40.7 (1.83) ^b	27.9 (0.28) ^e	32.9 (1.01) ^{d,e}	34.5 (0.47) ^{c,d}

Different superscript letters (a-f) within rows indicate significantly different means (Tukey, post hoc comparisons, p < 0.05).[#] Linear range – the determination of coefficient r², for all the calibration curves, was accepted at > 0.998.*Sites: 1 Inyoni Rocks, 2 Isipingo Beach, 3 Winklespruit, 4 Park Ryne, 5 Pennington, 6 Ifafa and 7 Hibberdene.** T total and ***I, inorganic

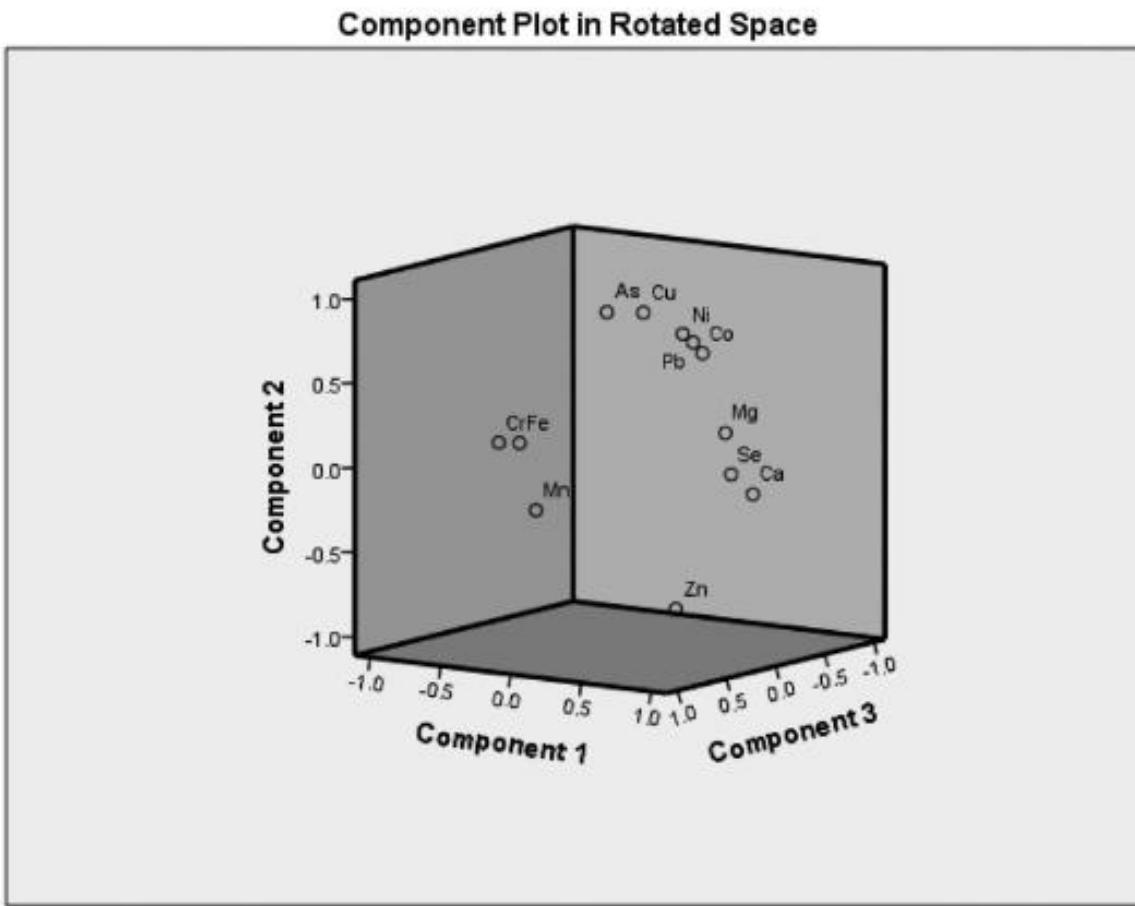


Figure 2. Principal component analysis plot.

Conclusion

The phytochemical investigation led to the isolation of three compounds (β -sitosterol, fucosterol and phaeophytin (a) that were not previously isolated from *S. elegans* (Suhr). The effect of geographical location on the distribution of essential elements in *S. elegans* was evident with concentrations generally decreasing in the order of Ca > Mg > Fe > As > Cu > Zn > Mn > Ni > Pb > Co > Se > Cr > Cd. This study

showed *S. elegans* to be a potential and alternate source of the bioactive compounds isolated; however, consumption of *S. elegans* for nutritional or medicinal purposes could increase exposure to inorganic As and Pb which could cause adverse health effects. The findings of this study support previous studies that show *Sargassum* species to concentrate high levels of inorganic As, thereby validating the toxicity risks associated with consumption of seaweed from this genus.

Rodrigues, et al (2015). Chemical composition of red, Brown and Green macroalgae from Buarcos bay in Central West Coast of Portugal. Food Chem 183, 197-207

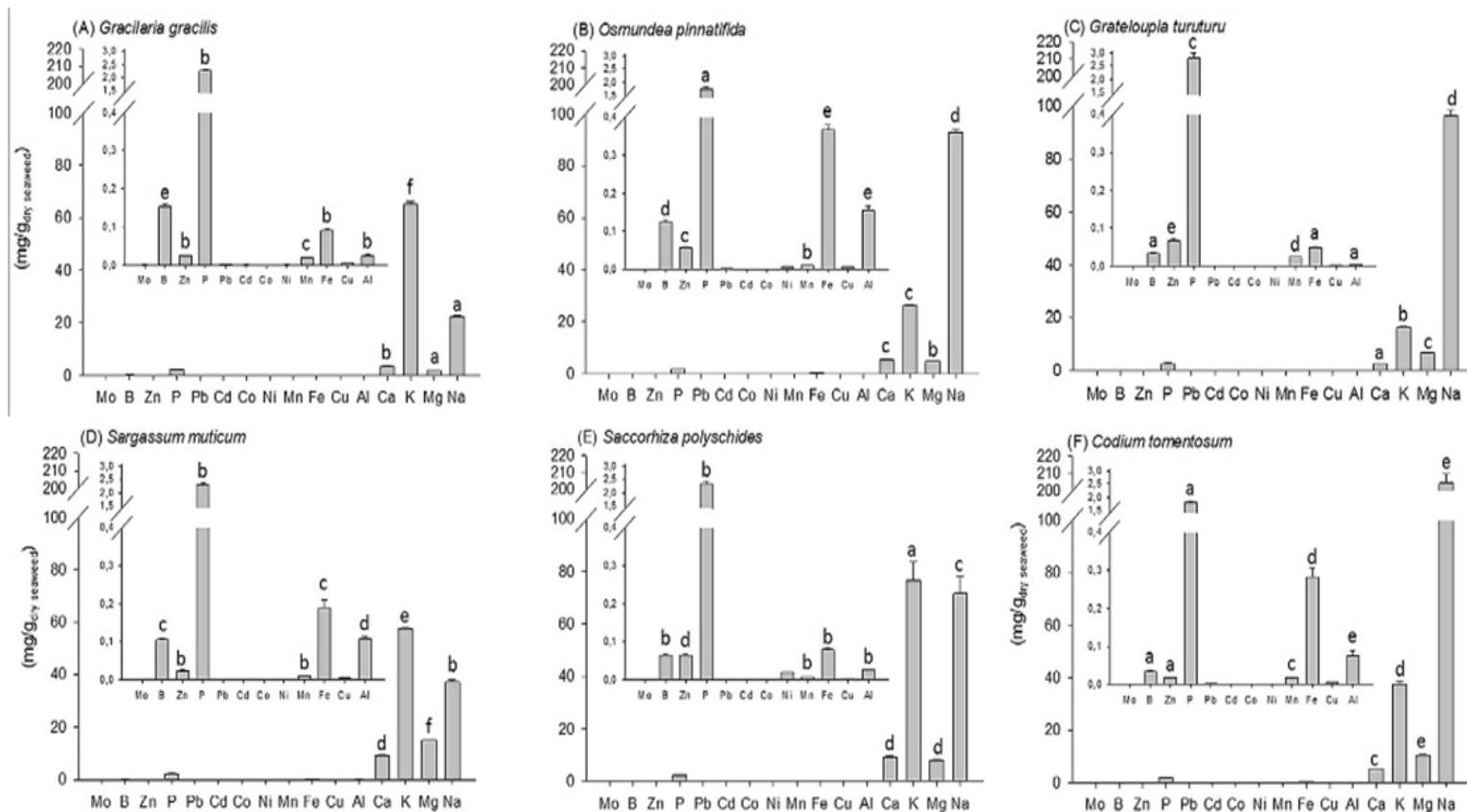


Fig. 1. Element contents (mg/g_{dry seaweed}) in the different species of red (Rhodophyta) (A, B and C), brown (Phaeophyceae) (D and E) and green (Chlorophyta) (F) seaweeds. For each element, Different letters indicate significant differences ($p < 0.05$) between species.

Otros artículos científicos

Peng. Et al (2013). Nutritional and chemical composition and antiviral activity of cultivated seaweed *Sargassum naozhouense* Tseng et Lu. *Marine Drugs* 11, 20-32

Ismail, G.A. (2017). Biochemical composition of some Egyptian seaweeds with potent nutritive and antioxidant properties. *Food Sci Technol Camplinas* 37, 294-302

Choi, et al (2020). The potential nutritive value of *Sargassum fulvellum* as a feed ingredient for ruminants. *Algal Research* 45, 101761

Vijayaraghavan, et al (2009). Application of *Sargassum* biomass to remove heavy metal ions from synthetic multi-metal solutions and urban storm water runoff. *Journal of Hazardous Materials* 164, 1019-1023

Referencias Bibliográficas

- Knowles, M.B. (2019). The latest advances in axially viewed simultaneous ICP-OES for elemental analysis. Agilent Technologies, Inc.. USA
- Magura, et al (2019). Toxic metals (As and Pb) in *Sargassum elegans* Suhr (1840) and its bioactive compound. Int Journal of Env Health Research 29, 266-275
- Castillo García, P.D. (2015). Aplicación de relaciones isotópicas en toxicología ambiental. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM
- Rodrigues, et al (2015). Chemical composition of red, Brown and Green macroalgae from Buarcos bay in Central West Coast of Portugal. Food Chem 183, 197-207

Referencias Bibliográficas

- Morton-Bermea, et al (2011). Lead isotopes as tracers of anthropogenic pollution in urban topsoils of Mexico City. *Chem Erde-Geochem* 71, 189-195
- Rodríguez Salazar, et al (2010). Development and validation of an analytical method for the determination of lead isotopic composition using ICP-QMS. *Geofísica Internacional*, 49, 113-117
- Rodríguez-Salazar, et al (2010). The study of the metal contamination in urban topsoils of the metropolitan area of Mexico City using GIS. *Environ. Earth Sci* 62, 899-905

Agradecimientos

Agilent Technologies-México:

M.A. L. Gómez-Bringas

Ing. Y. Arizmendi Leal

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP)

Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ)

**Centro de Investigación en Materiales Avanzados
(CIMAV)**

UACH (Universidad Autónoma de Chihuahua)

PAPIME DGAPA-UNAM 210820

UPSRJ