



Istituto Zooprofilattico Sperimentale
del Lazio e della Toscana *M. Aleandri*

«LA RICERCA DI LABORATORIO DEI CONTAMINANTI IPA, METALLI E NF»

I metalli negli alimenti. Aggiornamenti e novità: normativa, strumentazione e metodologia

Ubaldi Alessandro – Dir. Op. Chimica IZSLT
Roma, 05 maggio 2015





I metalli negli alimenti

- **Elementi chimici**
- **79 su 103 nella tabella periodica**
- **Considerati pesanti dal peso atomico atomico >63**
- **Accumulano nel suolo in forma cristallina**
- **Stati di ossidazione condizionati dal pH**
- **Molti di loro, e non solo, hanno affinità per i solfuri**



I metalli negli alimenti

PIOMBO

- Scarsamente presente naturalmente nell'ambiente
- La forma dominante è quella inorganica (Pb^{+2})
- Le forme organiche sono le più tossiche

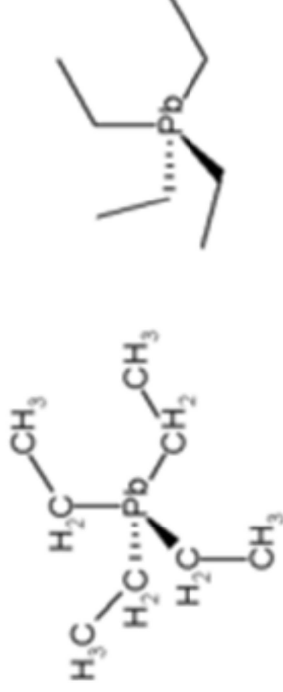
Lead Compounds

Inorganic lead

- Lead powder
- Acetates
- Carbonates
- Sulphates
- Chlorides
- Phosphates

Organic lead

- Tetramethyl lead
- Tetraethyl lead
- Used as anti-knocking agents in gasoline products
- Highly soluble in organic solvents
- Can be absorbed by skin
- Accumulated in fat



PIOMBO

- Contaminazioni derivate da attività antropiche
 - industria metallurgica
 - industria metalmeccanica
 - industria ceramica
 - produzione di leghe metalliche e produzione di sostanze metallorganiche
 - mezzi di trasporto a combustione (non più significativa)



PIOMBO

- Tossicità cronica :
 - turbe del sistema emopoietico (blocco degli enzimi coinvolti nella sintesi dell'eme) ([Pb] 10 µg/dl sangue)
 - deficit cognitivo nei bambini ([Pb] 10 – 25 µg/dl sangue, CDC, 1991)
 - accumulo nelle ossa come fosfato di piombo, nel fegato e nei reni

I metalli negli alimenti

Parte 3: Metalli

Prodotti alimentari ⁽¹⁾		Tenori massimi (mg/kg di peso fresco)
3.1	Piombo	
3.1.1	Latte crudo ⁽⁶⁾ , latte trattato termicamente e latte destinato alla fabbricazione di prodotti a base di latte	0,020
3.1.2	Alimenti per lattanti e alimenti di proseguimento ⁽⁴⁾ ⁽⁸⁾	0,020
3.1.3	Carni (escluse le frattaglie) di bovini, ovini, suini e pollame ⁽⁶⁾	0,10
3.1.4	Frattaglie di bovini, ovini, suini e pollame ⁽⁶⁾	0,50
3.1.5	Muscolo di pesce ⁽²⁴⁾ ⁽²⁵⁾	0,30
3.1.6	Crostacei, ad eccezione delle carni scure del granchio, della testa e del torace dell'aragosta e di grossi crostacei analoghi (<i>Nephropidae</i> e <i>Palinuridae</i>) ⁽²⁶⁾	0,50
3.1.7	Molluschi bivalvi ⁽²⁶⁾	1,5
3.1.8	Cefalopodi (senza visceri) ⁽²⁶⁾	1,0

Reg. 1881/2006



Reg. CE 1725/2013 – Sostanze indesiderabili in alimenti per animali

4. Piombo	Materie prime per mangimi	10	Contenuto massimo in mg/kg (ppm) di mangime con un tasso di umidità del 12 %
	ad eccezione di:		
	— foraggi ⁽¹⁾	30	
	— fosfati e alghe marine calcaree	15	
	— carbonato di calcio	20	
	— lieviti	5	
	Additivi per mangimi appartenenti al gruppo funzionale dei composti di oligoelementi	100	
	ad eccezione di:		
	— ossido di zinco	400	
	— ossido manganoso, carbonato ferroso, carbonato rameico	200	
	Additivi per mangimi appartenenti ai gruppi funzionali degli agenti leganti e antiagglomeranti	30	
	ad eccezione di:		
	— clinoptilolite di origine vulcanica	60	
	Premiscele ⁽²⁾	200	
	Mangimi complementari	10	
	ad eccezione di:		
	— mangimi minerali	15	
	Mangimi completi	5	

CADMIO

- Contaminazioni derivate da attività antropiche :
 - industria elettrotecnica (rivestimenti elettrici, batterie nickel-cadmio)
 - industria metallurgica (leghe resistenti alla corrosione)
 - Vernici (CdS)
 - Attività estrattive.

CADMIO

- Rilascio nell'ambiente
 - Effluenti delle industrie che lo utilizzano
 - Processi di vulcanizzazione
 - Emissioni gassose
 - Combustione del carbone
- Si deposita sul suolo e nell'acqua ; il livello di contaminazione dipende anche dal pH.





I metalli negli alimenti

CADMIO

- Tossico per via inalatoria
- Legato alla metallotioneina
- Intossicazione acuta
- Sintomi respiratori (INALAZIONE) : edema polmonare e irritazione del tratto respiratorio
- Lesioni apparato riproduttivo maschile (INGESTIONE)
- osteomalacia (fratture spontanee, deformità ossee, dolorabilità elevata) (INGESTIONE)





I metalli negli alimenti

CADMIO

- Intossicazione cronica
- sintomi renali: lesione ai tubuli prossimali del rene
- sintomi respiratori: alterazioni fibrotiche ed enfisematose dei polmoni
- osteomalacia (specie in caso di deficienza di Ca)
- mialgia
- accumulo a livello epatico e renale (metallotioneina)
- I composti del Cadmio sono classificati cancerogeni per l'uomo (IARC, 1993 - Group 1)





Istituto Zooprofilattico Sperimentale
del Lazio e della Toscana *M. Aleandri*

I metalli negli alimenti CADMIO

- Intossicazione cronica
- Escreto principalmente con urine e feci ma molto lentamente - emivita 20-30 anni
- PTWI of 5.8 $\mu\text{g/kg}$ p.c. ma proposto TWI 2.5 $\mu\text{g/kg}$ (EFSA 2012)



Ubaldi Alessandro - Contaminanti Ambientali (Roma 05 maggio 2015)

I metalli negli alimenti

2) la rubrica 3.2 (cadmio) è sostituita dal testo seguente:

*3.2	Cadmio	
3.2.1	Carni (escluse le frattaglie) di bovini, ovini, suini e pollame ⁽⁶⁾	0,050
3.2.2	Carne di cavallo, escluse le frattaglie ⁽⁶⁾	0,20
3.2.3	Fegato di bovini, ovini, suini, pollame e cavallo ⁽⁶⁾	0,50
3.2.4	Reni di bovini, ovini, suini, pollame e cavallo ⁽⁶⁾	1,0
3.2.5	Muscolo di pesce ⁽²⁴⁾ (²⁵), escluse le specie elencate nei punti 3.2.6, 3.2.7 e 3.2.8	0,050
3.2.6	Muscolo di pesce dei seguenti pesci ⁽²⁴⁾ (²⁵): palamita (<i>Sarda sarda</i>) sarago fasciato comune (<i>Diplodus vulgaris</i>) anguilla (<i>Anguilla anguilla</i>) cefalo (<i>Chelon labrosus</i>) suro o sugarello (<i>Trachurus species</i>) luvato o pesce imperatore (<i>Lutjanus imperialis</i>) sgombro (<i>Scomber species</i>) sardina (<i>Sardina pilchardus</i>) sardine del genere <i>Sardinops</i> (<i>Sardinops species</i>) tonno e tonnetto (<i>Thunnus species</i> , <i>Euthynnus species</i> , <i>Katsuwonus pelamis</i>) sogliola cuneata (<i>Diologlossa cuneata</i>)	0,10
3.2.7	Muscolo di pesce dei seguenti pesci ⁽²⁴⁾ (²⁵): tombarello (<i>Auxis species</i>)	0,20
3.2.8	Muscolo di pesce dei seguenti pesci ⁽²⁴⁾ (²⁵): acciuga (<i>Engraulis species</i>) pesce spada (<i>Xiphias gladius</i>)	0,30
3.2.9	Crostacei, ad eccezione delle carni scure del granchio, della testa e del torace dell'aragosta e di grossi crostacei analoghi (<i>Nephropidae</i> e <i>Palinuridae</i>) ⁽²⁶⁾	0,50
3.2.10	Molluschi bivalvi ⁽²⁶⁾	1,0
3.2.11	Cefalopodi (senza visceri) ⁽²⁶⁾	1,0

I metalli negli alimenti

	Contenuto massimo in mg/kg (ppm) di man- gime con un tasso di umidità del 12 %
2. Cadmio	
Materie prime per mangimi di origine vegetale	1
Materie prime per mangimi di origine animale	2
Materie prime per mangimi di origine minerale	2
ad eccezione di:	
— fosfati	10
Additivi per mangimi appartenenti al gruppo funzionale dei composti di oligoelementi	10
ad eccezione di:	
— ossido rameico, ossido manganoso, ossido di zinco e solfato manganoso monoidrato	30

Reg. CE 1725/2013 – Sostanze indesiderabili in alimenti per animali





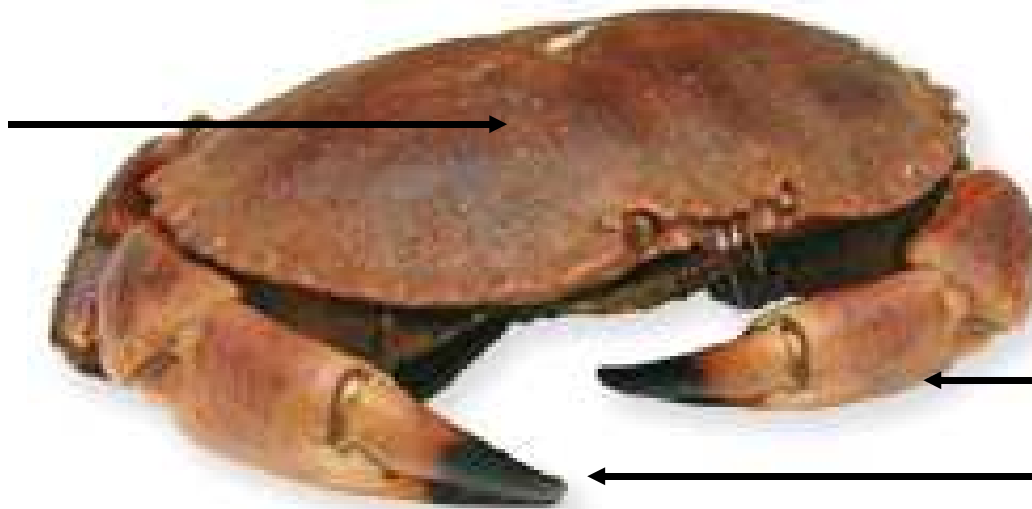
Contaminazione da Cadmio in granciporro

Istituto Zooprofilattico Sperimentale
del Lazio e della Toscana M. Aleandri

- Campionamento dell'intera parte edibile rispetto al
dettato del Reg. CE 574/2011
- La totalità dei campioni risulta contaminata oltre il
limite massimo consentito

cancer pagurus

Parte
aggiuntiva
campionata



Parti da
campionare
secondo il Reg.
CE 574/2011



MERCURIO

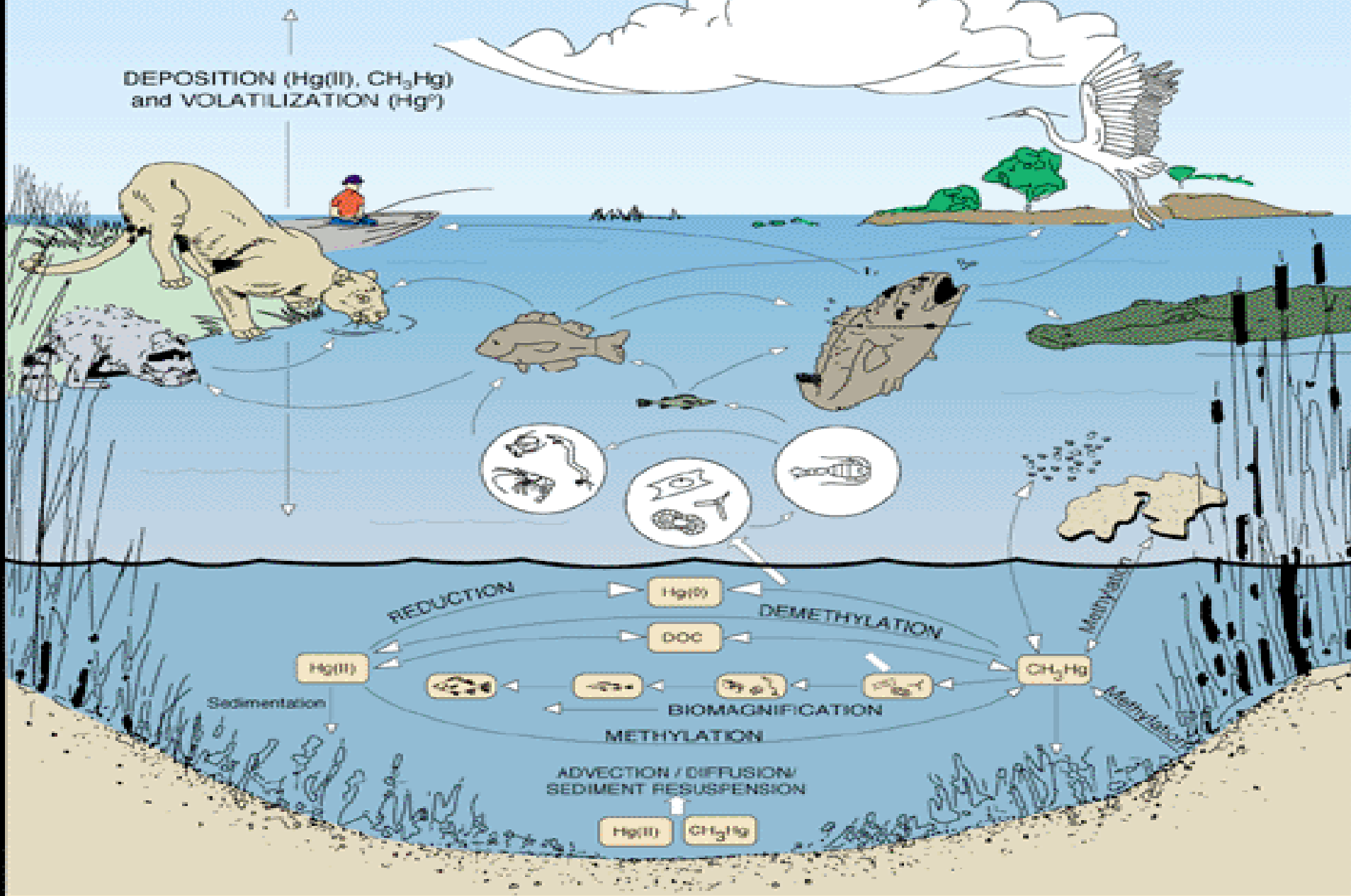
- Metallo pesante presente significativamente in zone con caratteristiche geologiche particolari (Monte Amiata o sotto forte impatto antropico)
- Catalizzatore in reazioni chimiche
- Componente essenziale di ingranaggi elettrici (raddrizzatori, interruttori)
- Usato come elettrodo liquido nell'elettrolisi per la produzione di cloro e soda.
- Usato in passato nell'industria bellica come innesco delle munizioni (fulminato di mercurio).



MERCURIO

- Facilmente convertito da microrganismi in una forma organica, il metil-mercurio (MeHg^+).
- La forma organica subisce il processo di bioaccumulazione lungo la catena trofica.
- L'ambiente acquatico è la sede di elezione del processo di bioaccumulo.
- I grandi pesci predatori (tonno, pesce spada, squaloidi,..) risultano essere i più contaminati.

Mercurio - Ambiente - Biota





I metalli negli alimenti

MERCURIO

- Tossico per via inalatoria
- Intossicazione acuta
- Sintomi respiratori (INALAZIONE) : edema polmonare.
- Una volta assunto è assorbito interamente a livello intestinale.
- Si fissa nei tessuti, nel cervello e nelle ossa e viene eliminato lentamente.





I metalli negli alimenti

Mercurio

- Intossicazione cronica
- Urine come principale via di escrezione (molto meno le feci) del mercurio inorganico (Hg^{+2}).
- Altra via di «escrezione» attraverso il latte (26/63% come metil- Hg^+)
- emivita : 40 giorni Hg^{+2} ; 70-80 giorni metil- Hg^+
- TWI 4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ come Hg inorganico (Hg^{+2})
- TWI 1.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ come metil- Hg^+ (EFSA 2012)





Istituto Zooprofilattico Sperimentale
del Lazio e della Toscana M. Aleandri

I metalli negli alimenti

Reg. CE 629/2008 - modifica Reg. 1881/2006

Tenori massimi (mg/kg di peso fresco)	
3.3	Mercurio
3.3.1	Prodotti della pesca ⁽²⁶⁾ e muscolo di pesce ⁽²⁴⁾ ⁽²⁵⁾ , escluse le specie elencate al punto 3.3.2. Il tenore massimo si applica ai crostacei, escluse le carni scure del granchio e quelle della testa e del torace dell'aragosta e di grossi crostacei analoghi (<i>Nephropidae</i> e <i>Palinuridae</i>).
	0,50





Istituto Zooprofilattico Sperimentale
del Lazio e della Toscana M. Aleandri

I metalli negli alimenti

Reg. CE 629/2008 - modifica Reg. 1881/2006

3) nella rubrica 3.3 (mercurio), il punto 3.3.2 è sostituito dal punto seguente e viene aggiunto un nuovo 3.3.3:

«3.3.2	Muscolo di pesce dei seguenti pesci ⁽²⁴⁾ (²⁵): rana pescatrice (<i>Lepomis species</i>) pesce lupo (<i>Anarhichas lupus</i>) palamita (<i>Sarda sarda</i>) anguilla (<i>Anguilla species</i>) pesce specchio (<i>Hoplosternus species</i>) pesce topo (<i>Coryphaenoides rupestris</i>) ippoglosso (<i>Hippoglossus hippoglossus</i>) abadeo del Sudafrica (<i>Gonytius capensis</i>) marlin (<i>Makaira species</i>) rombo del genere <i>Lepidorhombus</i> (<i>Lepidorhombus species</i>) triglia (<i>Mullus species</i>) abadeo (<i>Gonytius blazodes</i>) luccio (<i>Esox lucius</i>) palamita bianca (<i>Oreomyza unicolor</i>) cappellano (<i>Trisopterus minutus</i>) squalo portoghese (<i>Centroscymnus coeleps</i>) razze (<i>Raja species</i>) scorfano del genere <i>Sebastes</i> (<i>Sebastes marinus</i> , <i>S. mentella</i> , <i>S. viviparus</i>) pesce vela del Pacifico (<i>Istiophorus platypterus</i>) pesce sciabola (<i>Lepidion caudatus</i> , <i>Aphanopus carbo</i>) pagello (<i>Pagellus species</i>) squali (tutte le specie) tirite (<i>Lepidocybium flavobrunneum</i> , <i>Ruvettus pretiosus</i> , <i>Gomphus sordens</i>) stonione (<i>Acanter species</i>) pesce spada (<i>Xiphias gladius</i>) tonno e tonnetto (<i>Thunnus species</i> , <i>Euthynnus species</i> , <i>Katsuwonus pelamis</i>)	1,0
3.3.3	Integratori alimentari (*)	0,10

(*) Il tenore massimo si applica agli integratori alimentari nella forma in cui vengono messi in vendita.»

Ubaldo Alessandro - Contaminanti Ambientali (Roma 05 maggio 2015)

Reg. CE 574/2011 – Sostanze indesiderabili in alimenti per animali

5. Mercurio ⁽⁴⁾		
Materie prime per mangimi		
ad eccezione di:		
—	pesce, altri animali acquatici e loro prodotti	0,1
—	carbonato di calcio	0,5
Mangimi composti		
ad eccezione di:		
—	mangimi minerali	0,3
—	mangimi composti per pesci	0,1
—	mangimi completi per cani, gatti e per animali da pelliccia	0,2
Prodotti destinati all'alimentazione degli animali		0,2
		0,3
		Contenuto massimo in mg/kg (ppm) di man- gime con un tasso di umidità del 12 %



I metalli negli alimenti

ARSENICO

- Elemento «semimetallico» presente nell'ambiente sia naturalmente che a causa delle attività antropica.
- Si può trovarlo sia allo stato di composto organico che inorganico (circa 200 specie minerali lo contengono – arsenopirite, FeSAs, il più diffuso).
- Principali fonti di rilascio nell'ambiente : emissioni industriali da attività minerarie e di fusione di materiali non ferrosi, produzione di energia da combustibili fossili (processi industriali migliorati nel tempo hanno ridotto le emissioni dell'industria metallurgica).





Istituto Zooprofilattico Sperimentale
del Lazio e della Toscana *M. Aleandri*

I metalli negli alimenti

FORME INORGANICHE

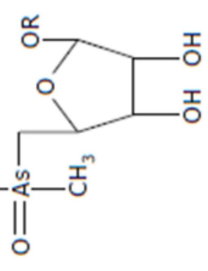

Name	Abbreviation	Chemical structure ^(a)	Relevance/comment
Inorganic arsenic	iAs		
Arsenite	As(III)	As(O ⁻) ₃	Sum of As(III) and As(V). Trace to low levels in most foods; highly toxic.
Arsenate	As(V)	O=As(O ⁻) ₃	Trace to low levels in most foods; a major form in water; highly toxic.

Sono le forme più tossiche :

LD50 Arsenito : 15 – 145 mg/Kg p.c. nel ratto e
26 – 39 mg/Kg p.c. nel topo.

LD50 Arseniato : 112 – 175 mg/Kg p.c. nel ratto.

FORME ORGANICHE

Arsenobetaine Arsenosugars ^(b)	AB	$(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ 	Major arsenic species in most seafoods; non-toxic.
			Major (edible algae) or significant (molluscs) arsenic species in many seafoods.
Arsenolipids ^(c)			Newly discovered arsenic species present in fish oils and fatty fish; likely to be present in other seafoods as well.
Trimethylarsonio propionate	TMAP	$(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	Minor arsenic species present in most seafoods.
Methylarsonate	MA	$\text{CH}_3\text{AsO}(\text{O}^-)_2$	Trace arsenic species of some seafoods and terrestrial foods; a significant human urine metabolite of iAs.
Methylarsonite	MA(III)	$\text{CH}_3\text{As}(\text{O}^-)_2$	Not usually detected in foods; detected in some human urine samples as a metabolite of iAs; a toxic species thought to be important for arsenic's mode of toxic action.
Dimethylarsinate	DMA	$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{O}^-)$	Minor arsenic species in seafoods and some terrestrial foods; the major human urine metabolite of iAs, arsenosugars and arsenolipids.
Thio-dimethylarsinate	Thio-DMA	$(\text{CH}_3)_2\text{AsS}(\text{O}^-)$	A minor human urine metabolite of inorganic arsenic and arsenosugars.



I metalli negli alimenti

Arsenico

- **FORME ORGANICHE**

Sono le forme meno tossiche :

LD50 Arsenobetaina > 10000 mg/Kg p.c. nel topo.

LD50 Metilarsonato: 102 nel coniglio maschio, 1800 nel topo maschio, 961 and 2449 (female rat), 1101 and 3,184 (male rats) mg/kg b.w.

LD50 dimethylarsinate: 1200 and 1800 nel topo maschio, 644 nel ratto femmina, 1313 - 1433 mg/kg nel ratto maschio.





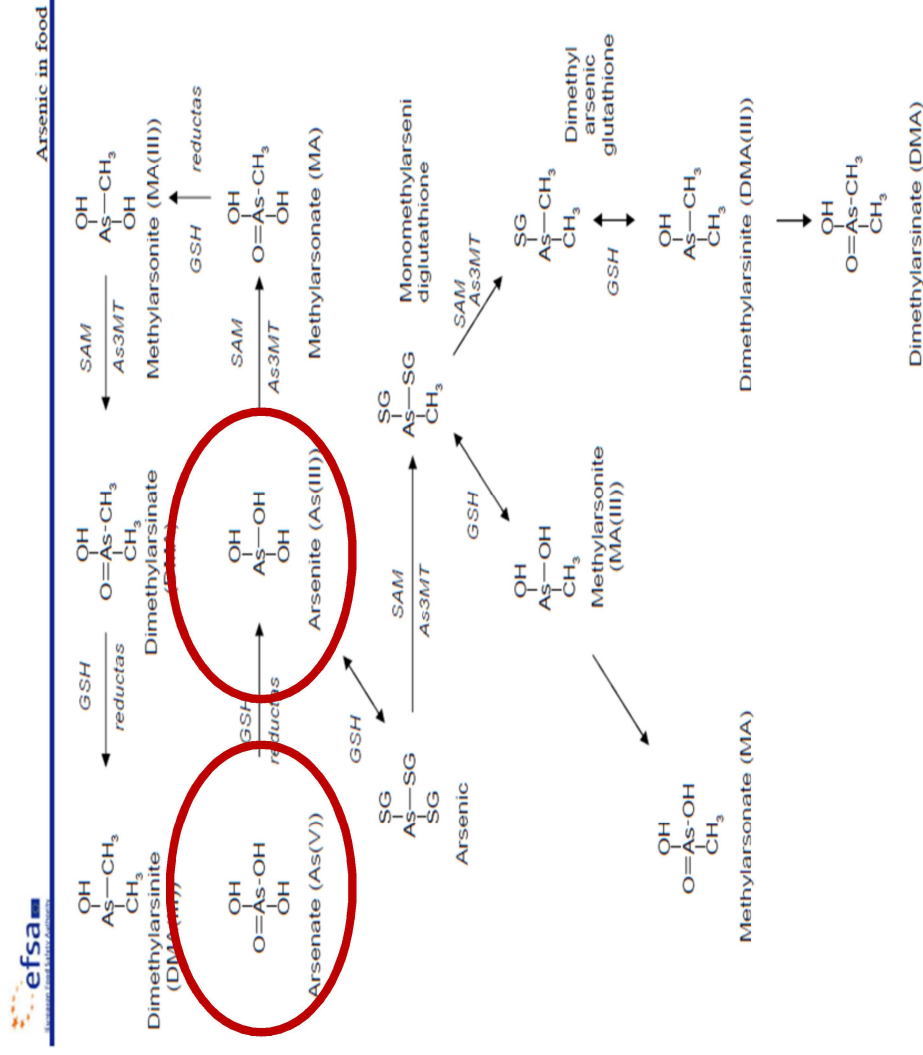
I metalli negli alimenti

Arsenico inorganico

- **Tossicità nello sviluppo e riproduzione:**
embriotossico e teratogeno su animali da laboratorio.
- **Cancerogenicità :**
potenzialità cancerogena chiaramente evidente
(vescica, polmone e pelle) nell'uomo, a differenza
di quanto visto su specie animali normalmente
utilizzate nei test (topi, ratti).



I metalli negli alimenti



SAM: S-adenosylmethionine; As₃MT: arsenic-methyltransferase; GSH: glutathione.

Figure 13: Proposed metabolic pathways of inorganic arsenic in mammals (adapted from Cui et al., 2008).

ARSENICO

- **Passa facilmente la barriera placentare nei mammiferi:** similitudine dei livelli di esposizione tra madre e feto.
- **Trasferimento nel latte:** a differenza della placenta, la mammella è una efficiente barriera. Donne delle Ande argentine esposte a 200 ug/l di As eliminavano circa 3 ug/l nel latte. Latte di donne indiane con range di 0,25 – 19 ug/l a fronte di acqua con 5 ug/l.

ARSENICO

- **Basso coefficiente di trasferimento negli alimenti di origine animale (esclusi i prodotti della pesca):** non è stabilito alcun limite massimo normativo.
- **Alimenti di origine vegetale** : situazione differente, emanazione, entro il 2015, di un limite massimo per As inorganico nel riso (0.200 mg/Kg).



ARSENICO

- **Alimenti per animali:** REGOLAMENTO (UE) N. 1275/2013 del 6 dicembre 2013 che modifica l'allegato I della direttiva 2002/32/CE del Parlamento europeo e del Consiglio per quanto riguarda i livelli massimi di arsenico, cadmio, piombo, nitriti, essenza volatile di senape e impurità botaniche nocive





I metalli negli alimenti

Sostanza indesiderabile	Prodotti destinati all'alimentazione degli animali	Contenuto massimo in mg/kg (ppm) di mangime con un tasso di umidità del 12 %
«1. Arsenico (¹)	<p>Materie prime per mangimi</p> <p>ad eccezione di:</p> <ul style="list-style-type: none">— farina d'erbe, d'erba medica e di trifoglio, polpe essiccate di barbabietole da zucchero e polpe essiccate di barbabietole da zucchero melassate— pannello di palmisti— fosfati e alghe marine calcaree <p>Mangimi complementari</p> <p>ad eccezione di:</p> <ul style="list-style-type: none">— mangimi minerali— mangimi complementari per animali da compagnia contenenti pesce, altri animali acquatici e loro prodotti e/o farina di alghe marine e materie prime per mangimi derivate dalle alghe marine— formule a rilascio prolungato di mangimi destinate a particolari fini nutrizionali con una concentrazione di oligoelementi oltre cento volte superiore alla concentrazione massima stabilita nei mangimi completi; <p>Mangimi completi</p> <p>ad eccezione di:</p> <ul style="list-style-type: none">— mangimi completi per pesci e per animali da pelliccia— mangimi completi per animali da compagnia contenenti pesce, altri animali acquatici e loro prodotti e/o farina di alghe marine e materie prime per mangimi derivate dalle alghe marine	<p>2</p> <p>4</p> <p>4 (²)</p> <p>10</p> <p>4</p> <p>12</p> <p>10 (²)</p> <p>30</p> <p>2</p> <p>10 (²)</p> <p>10 (²)»</p>



Spettroscopia di assorbimento atomico

Importante tecnica per la determinazione di elementi chimici in tracce

Wollaston (XIX secolo)

Scoperta delle “linee nere” nello spettro del sole.

Fraunhofer (XIX secolo)

Studio delle “linee nere” e assegnazione di lettere dell’alfabeto per indicare le più intense. La “linea D del sodio”.



I metalli negli alimenti

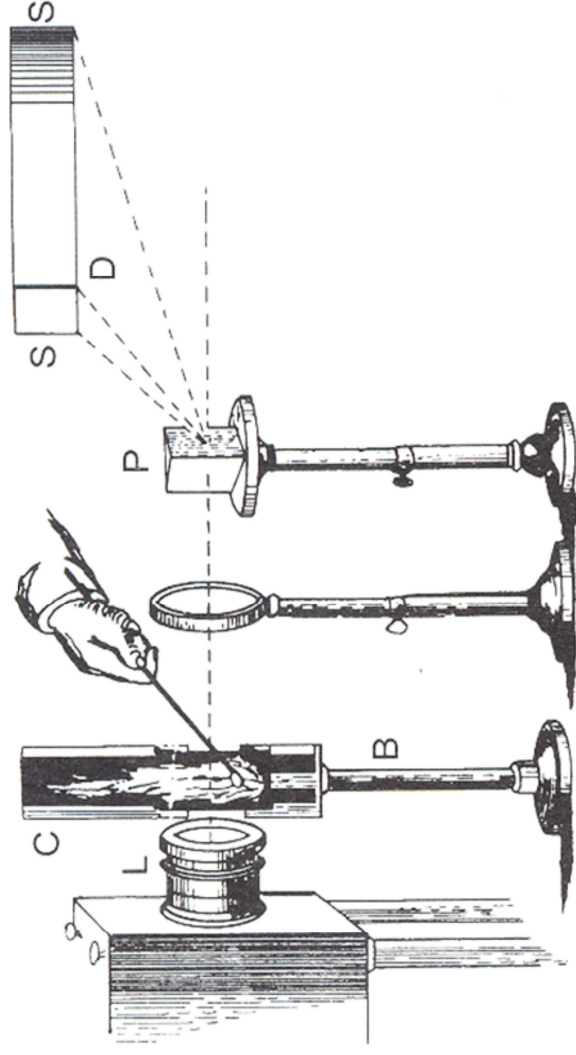


Figure 1-2. Experimental setup of KIRCHHOFF and BUNSEN for investigating the line reversal in the sodium spectrum (according to [5934]). Radiation from a lamp is focused by lens **L** through the flame of a Bunsen burner **B** into which sodium chloride is introduced with a spatula. The radiation beam is dispersed by prism **P** and observed on screen **S**. The sodium **D** line appears as a black discontinuity in the otherwise continuous spectrum.

ESPERIMENTO di KIRCHHOFF e BUNSEN



I metalli negli alimenti

Assorbimento atomico

- Legge fondamentale di Lambert-Beer

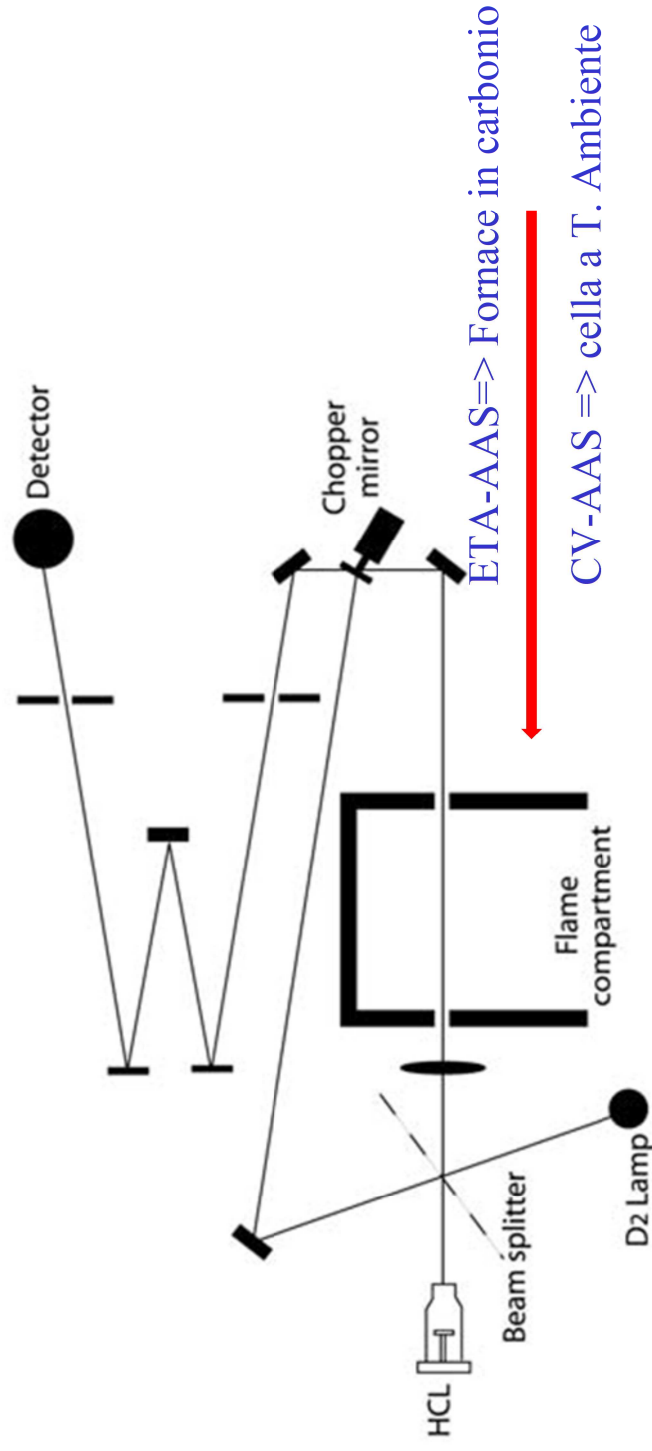
$$A = x \cdot b \cdot N$$

dove:

- x è il coefficiente spettrale di assorbimento atomico
- b lo spessore dello strato assorbente (il cammino ottico)
- N il numero totale di atomi liberi
- Ciascun atomo ha una sua serie di linee di assorbimento caratteristiche



I metalli negli alimenti



Schema di spettrofotometro per assorbimento atomico a doppio raggio

Assorbimento atomico

- Selettività della determinazione
- Per confermare l'accuratezza della misura è possibile rileggere il campione preparato scegliendo, oltre la riga analitica tipica dell'elemento, un'altra riga di conferma $\lambda_{\text{conf.}}$ con cui ripetere la determinazione quantitativa
- Se conc. $\lambda_{\text{analitica.}}$ = conc. $\lambda_{\text{conf.}}$ +/- 10% possiamo considerare confermata la presenza del nostro elemento alla concentrazione determinata in prima analisi



Istituto Zooprofilattico Sperimentale
del Lazio e della Toscana M. Aleandri

I metalli negli alimenti

La determinazione degli elementi chimici mediante ICP-MS

Ubaldo Alessandro - Contaminanti Ambientali (Roma 05 maggio 2015)



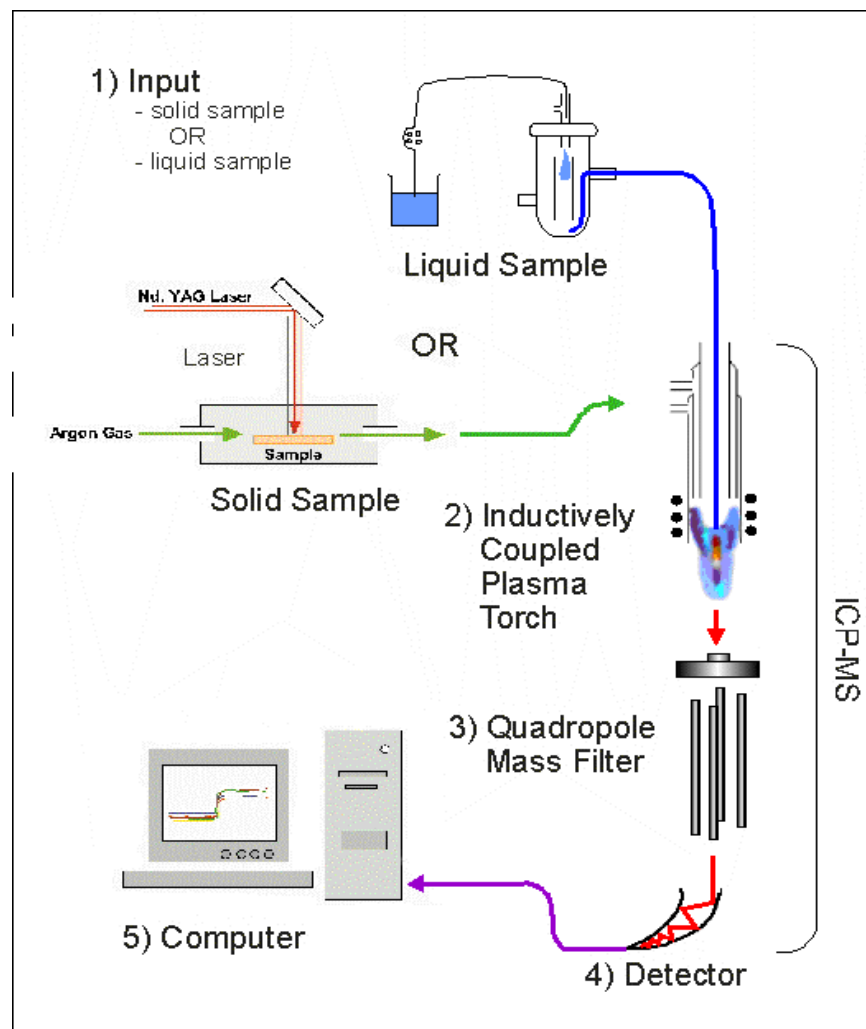
I metalli negli alimenti



ICP-MS

Principio tecnica ICP-MS

Un campione, solido o liquido, è trasportato da un flusso di gas all'interno del sistema, poi, una volta nebulizzato, entra nella torcia dove viene ionizzato per effetto della elevata temperatura del plasma. Gli ioni formati attraversano un quadrupolo che lascerà arrivare al detector soltanto quelli con un definito rapporto carica-massa. Il detector, un elettromoltiplicatore, converte il numero di ioni da cui è raggiunto in un segnale elettrico interpretato dal computer.





- **Introduzione del campione e ionizzazione**
- **Focalizzazione degli ioni**
- **Separazione degli ioni**
- **Rivelazione degli ioni**



Introduzione del campione

(liquido)

Le soluzioni entrano nel plasma come fine aerosol grazie ad una pompa peristaltica a flusso costante (circa 0.1 ml/min), un nebulizzatore che converte il flusso di liquido in aerosol (particelle con diametro tra 1 e 10 mm) e una camera di nebulizzazione

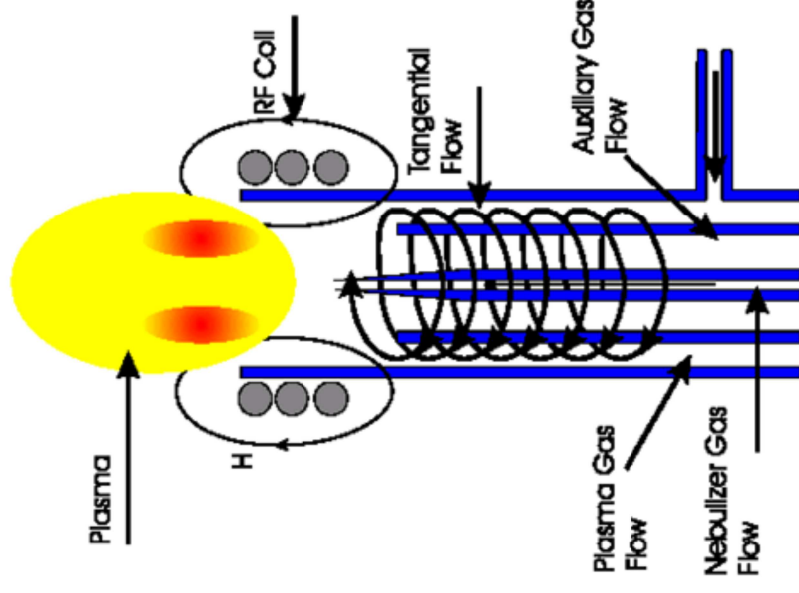
Nel nebulizzatore il campione è trascinato attraverso il capillare per mezzo di un flusso di gas, l'aerosol generato all'interno della camera di nebulizzazione è selezionato e solo le particelle più piccole (1-2%) entrano nel plasma, le restanti vengono avviate allo scarico



Il plasma

Una bobina di metallo alimentata da un generatore di radiofrequenze genera un intenso campo magnetico.

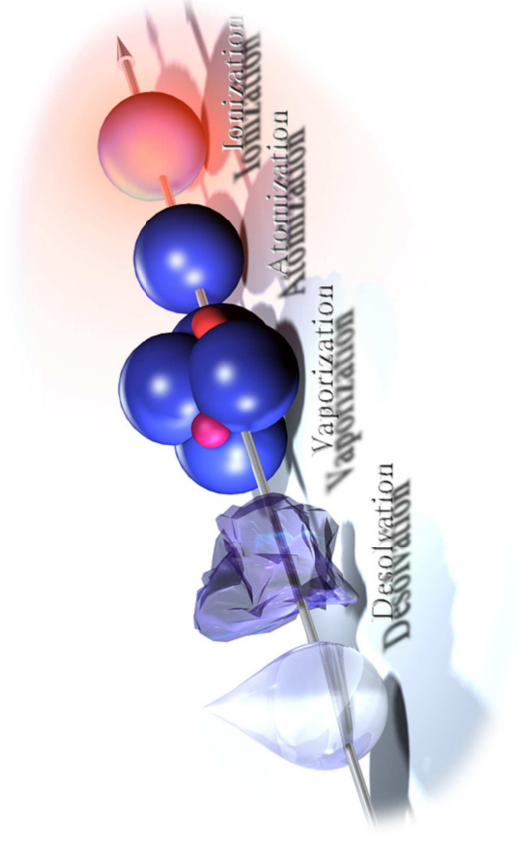
All'interno si trova la torcia costituita da 3 tubi in quarzo o vetro dove scorrono 3 flussi separati di argon. Il plasma è indotto dal flusso di Ar ionizzato con l'innesco di una scintilla e gli ioni prodotti sono accelerati dal campo magnetico. Le collisioni tra ioni e atomi di Ar generano un plasma stabile ad elevata temperatura che si mantiene finchè persistono il campo di radiofrequenze e il flusso di Ar.



Il campione nel plasma

Il campione una volta entrato nel plasma (gas elettricamente neutro con circa il 5% di ionizzazione) subisce 4 processi: alla temperatura di 7000-9000 °C il solvente evapora e gli analiti sono atomizzati e ionizzati

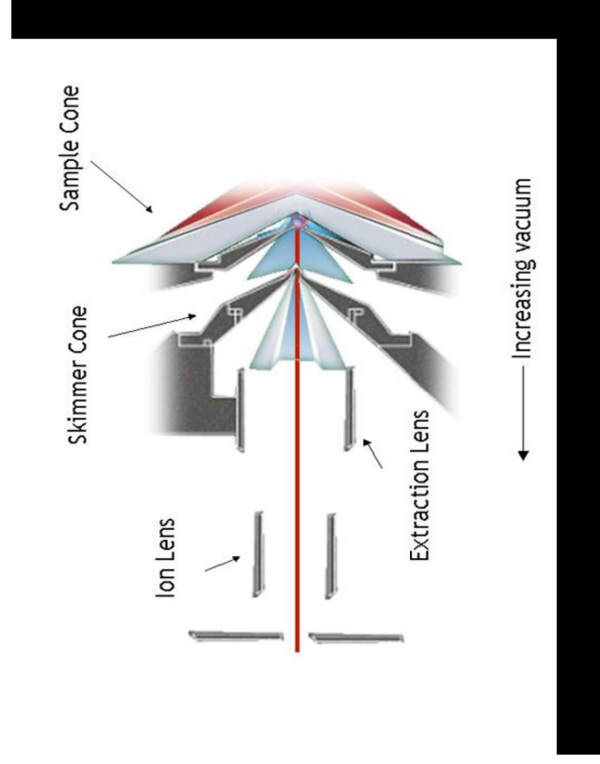
L'alta temperatura del plasma rende la ionizzazione estremamente efficiente determinando una sensibilità analitica molto alta



➤ Focalizzazione degli ioni

La velocità (circa 3 ms) con cui gli ioni oltrepassano i coni limita le variazioni di natura e proporzione degli ioni estratti

Dietro i coni si trova la lente di estrazione (un elettrodo carico negativamente) che accelera gli ioni positivi verso le lenti di focalizzazione che restringono l'intervallo di energia degli ioni prima di essere analizzati allo spettrometro di massa

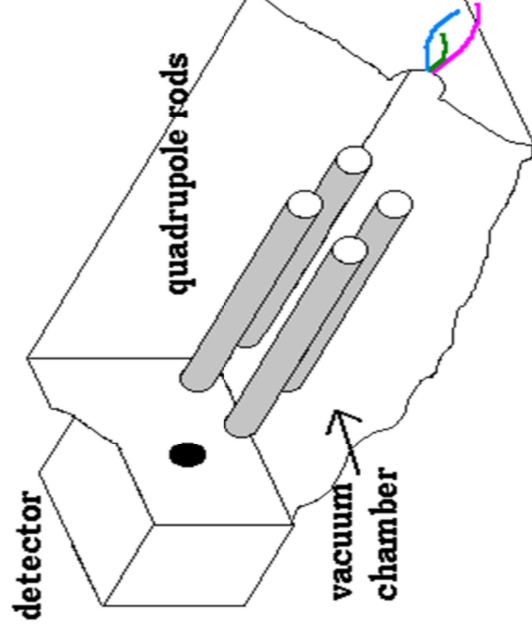


➤ Separazione degli ioni

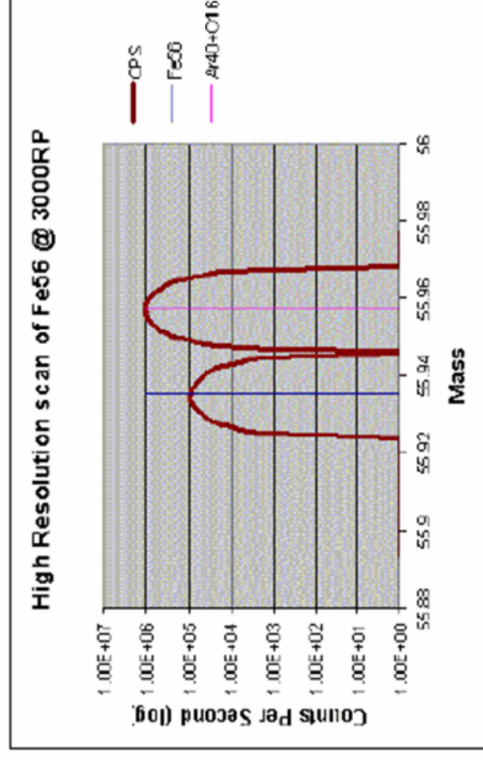
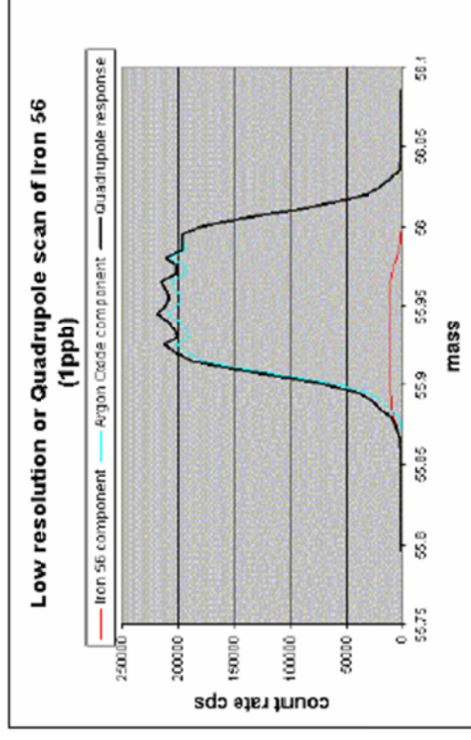
**Risoluzione di massa
atomica unitaria (valori
inferiori compromettono la
sensibilità)**

**Sono sistemi molto veloci
(acquisizione dello spettro
in pochi secondi)**

**Problemi di interferenza
nella lettura di alcune
masse da parte di specie
poliatomiche (masse basse)**

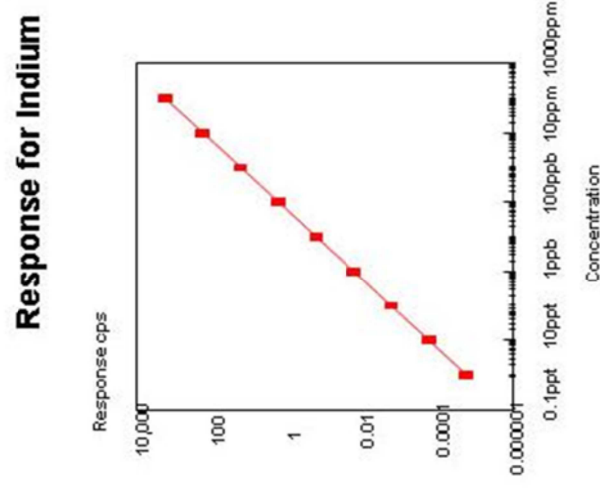
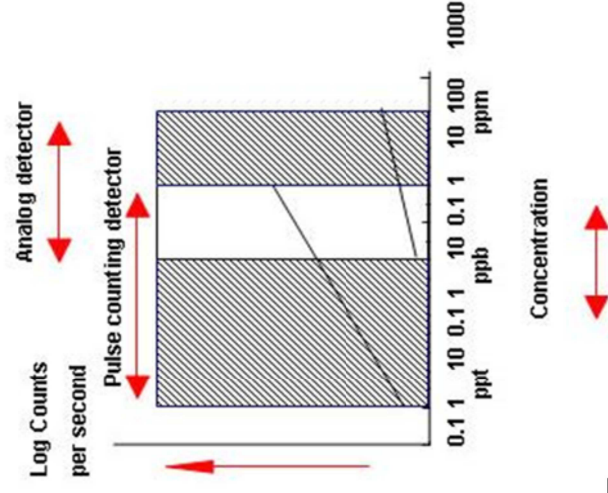


Il confronto



➤ Rivelazione degli ioni

Il detector può operare in pulse counting (conteggio di ioni) per le basse concentrazioni e in analogica (corrente ionica) per alte concentrazioni



➤ Confronto di LOD delle varie tecniche analitiche

Table 3. Detection limit comparison (µg/L)

Element	ICP-MS	ICP-AES	Flame AAS	GFAAS
As	<0.050	<20	<500	<1
Al	<0.010	<3	<50	<0.5
Ba	<0.005	<0.2	<50	<1.5
Be	<0.050	<0.5	<5	<0.05
Bi	<0.005	<20	<100	<1
Cd	<0.010	<3	<5	<0.03
Ce	<0.005	<15	<200000	ND
Co	<0.005	<10	<10	<0.5
Cr	<0.005	<10	<10	<0.15
Cu	<0.010	<5	<5	<0.5
Gd	<0.005	<5	<4000	ND
Ho	<0.005	<1	<80	ND
In	<0.010	<30	<80	<0.5
La	<0.005	<0.05	<4000	ND
Li	<0.020	<1	<5	<0.5
Mn	<0.005	<0.5	<5	<0.06
Ni	<0.005	<10	<20	<0.5
Pb	<0.005	<20	<20	<0.5
Se	<0.10	<50	<1000	<1.0
Tl	<0.010	<30	<40	<1.5
U	<0.010	<30	<100000	ND
Y	<0.005	<0.5	<500	ND
Zn	<0.02	<1.0	<2	<0.01

ICP-MS, ICP-AES, Flame AAS;

Detection limits (defined on the basis of 3 standard deviations of the blank)

GFAAS: Sensitivity (0.0044 absorbance) measured with 20 µL of sample

ND: Not determined



Vantaggi dell'ICP-MS

- **Limiti di rivelabilità estremamente bassi**
- **Ampio intervallo di linearità**
- **Analisi multielemento molto veloci**
- **Possibilità di analizzare quasi tutti gli elementi e anche gli isotopi**
- **Ma non è tutto così semplice**



Le problematiche nell'uso dell'ICP-MS

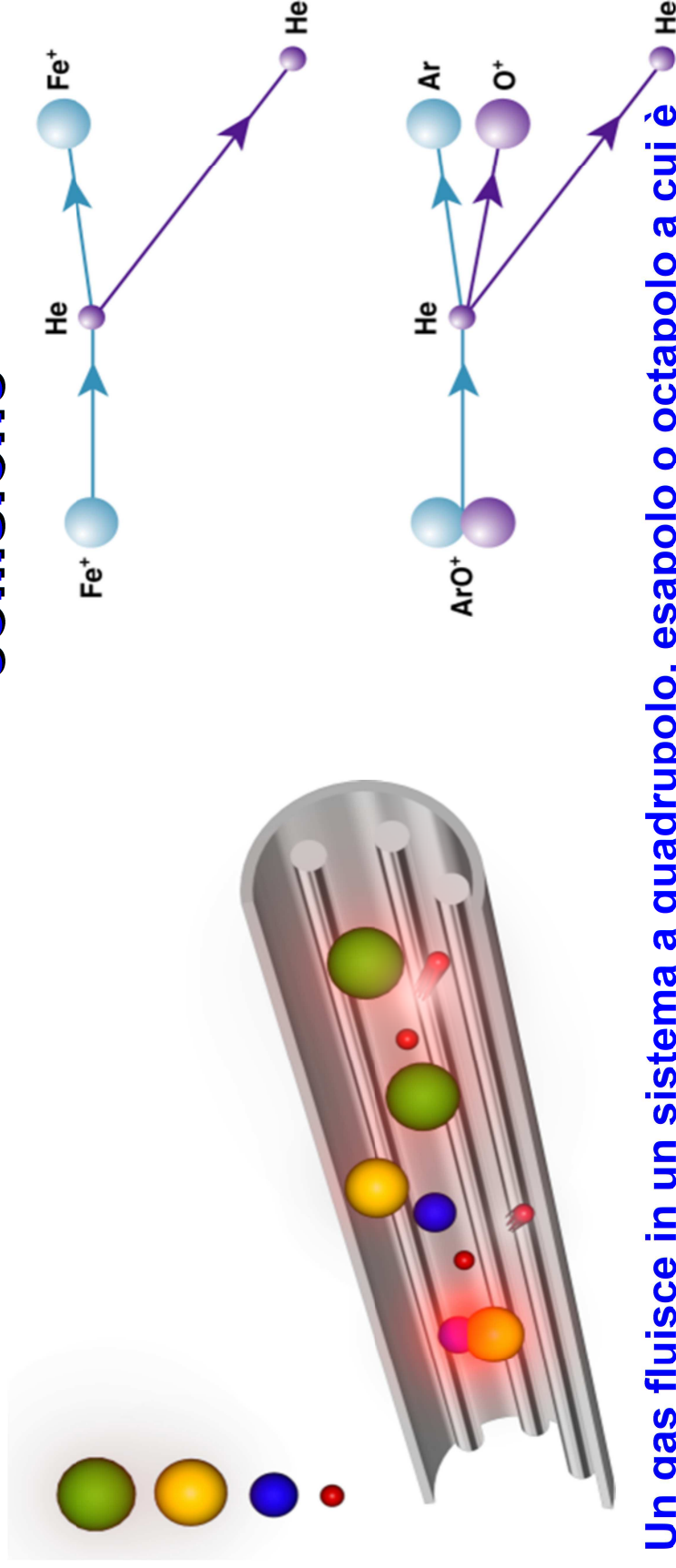
**Alcuni elementi (Be, As, Se, Cd e Hg)
hanno potenziali di ionizzazione molto
elevati pertanto determinano segnali molto
meno intensi rispetto a quelli di elementi
completamente ionizzati**

**In matrici molto saline il Na, elemento
facilmente ionizzabile, presente in elevate
concentrazioni agisce come soppressore
di ionizzazione nei confronti di elementi
poco ionizzabili**

Le interferenze principali

Isotope	Interferant	Isotope	Interferant
^{6,7} Li	Background	⁵² Cr	ArC, ClOH
²³ Na	Background	⁵⁵ Mn	ClO, KO
²⁸ Si	N ₂ , CO	⁵⁶ Fe	ArO, CaO
³¹ P	NOH	⁵⁹ Co	ArNa, CaOH
³² S	O ₂	⁶³ Cu	ArNa
^{39,40} K	ArH, Ar	⁶⁶ Zn	ArMg
⁴⁰ Ca	Ar	⁷⁵ As	ArCl, CaO ₂
⁴⁸ Ti	SO	⁸⁰ Se	Ar ₂ , FeH ₂ O
⁵¹ V	ClO, ArC	⁸¹ Br	Ar ₂ H

Le soluzioni: le celle di collisione

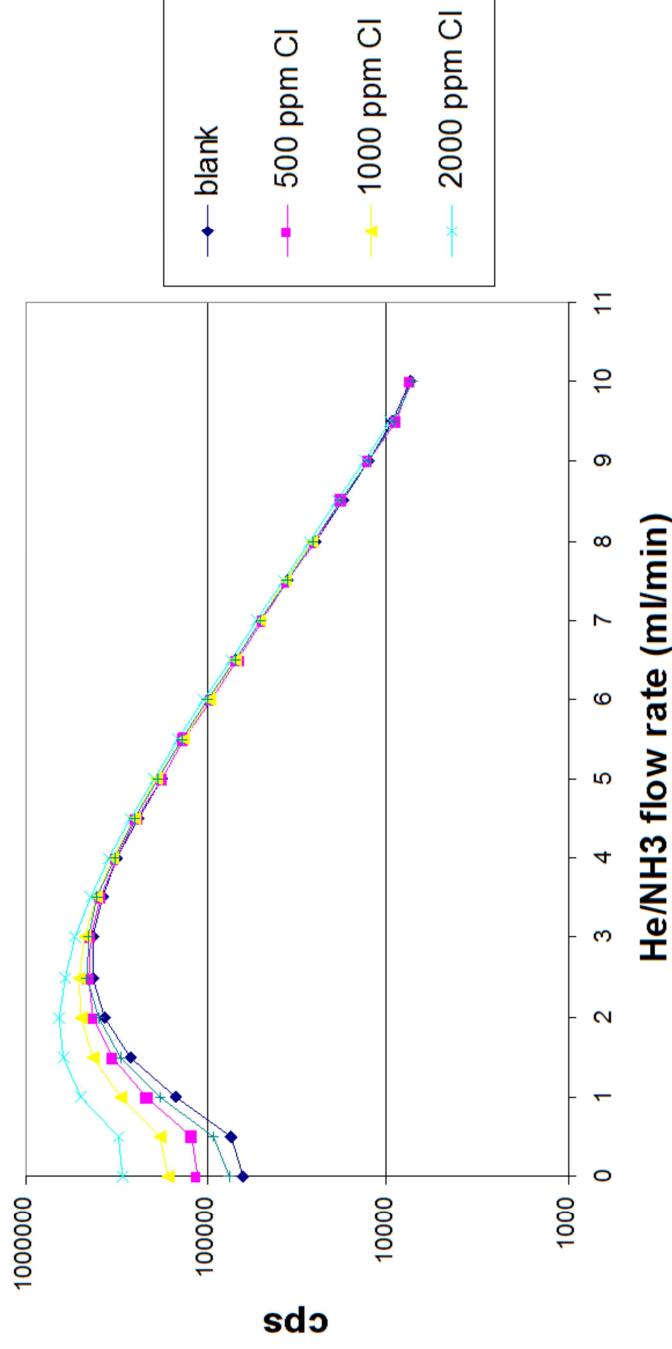


Un gas fluisce in un sistema a quadrupolo, esapolo o octapolo a cui è applicato un alto RF. Gli ioni molecolari possono così cedere la loro carica neutralizzandosi o dissociarsi in specie non interferenti. Le specie contenenti Ar vengono sensibilmente ridotte

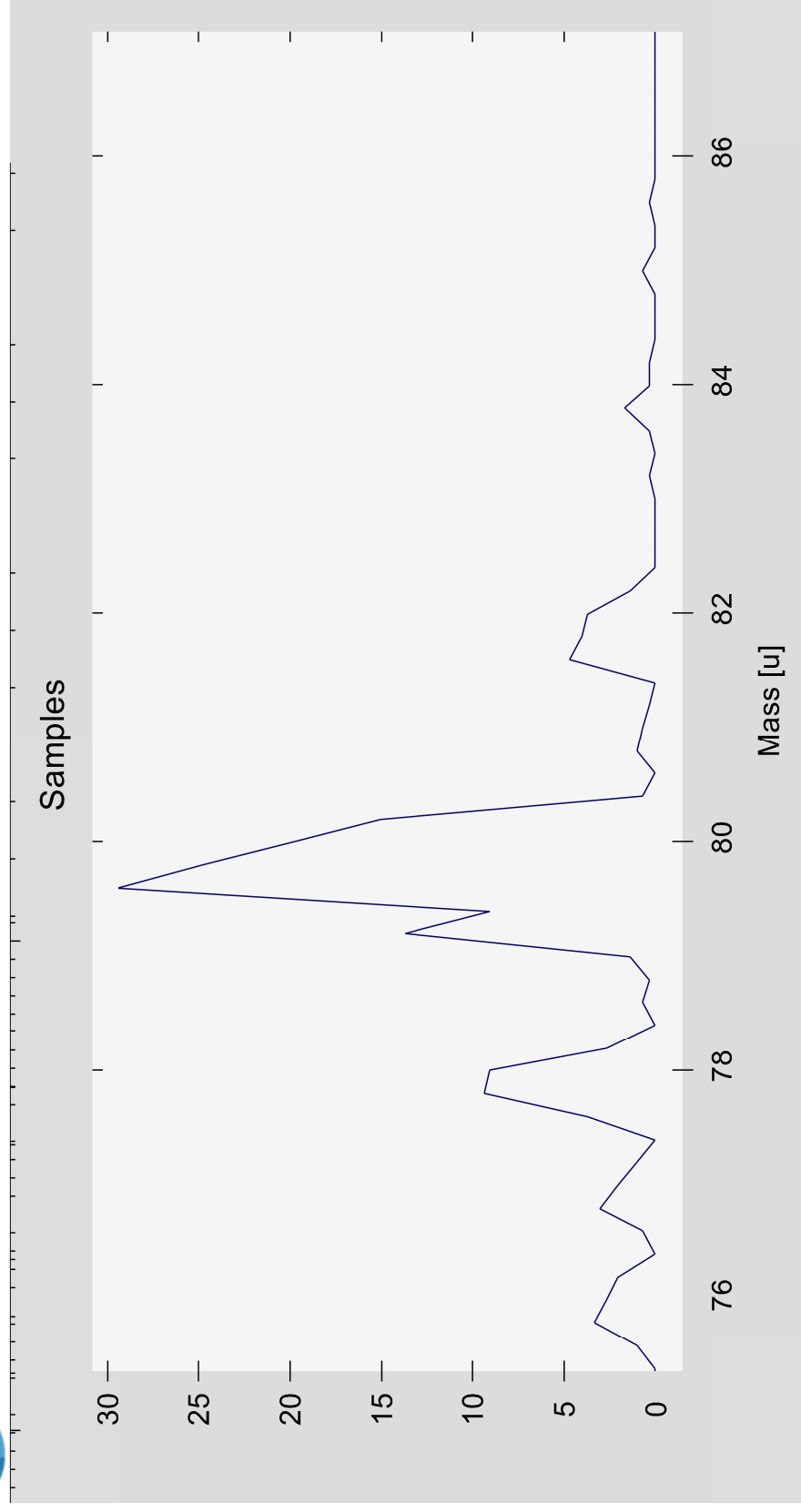
I gas utilizzati sono He, H o miscele

E' necessario ottimizzare le condizioni

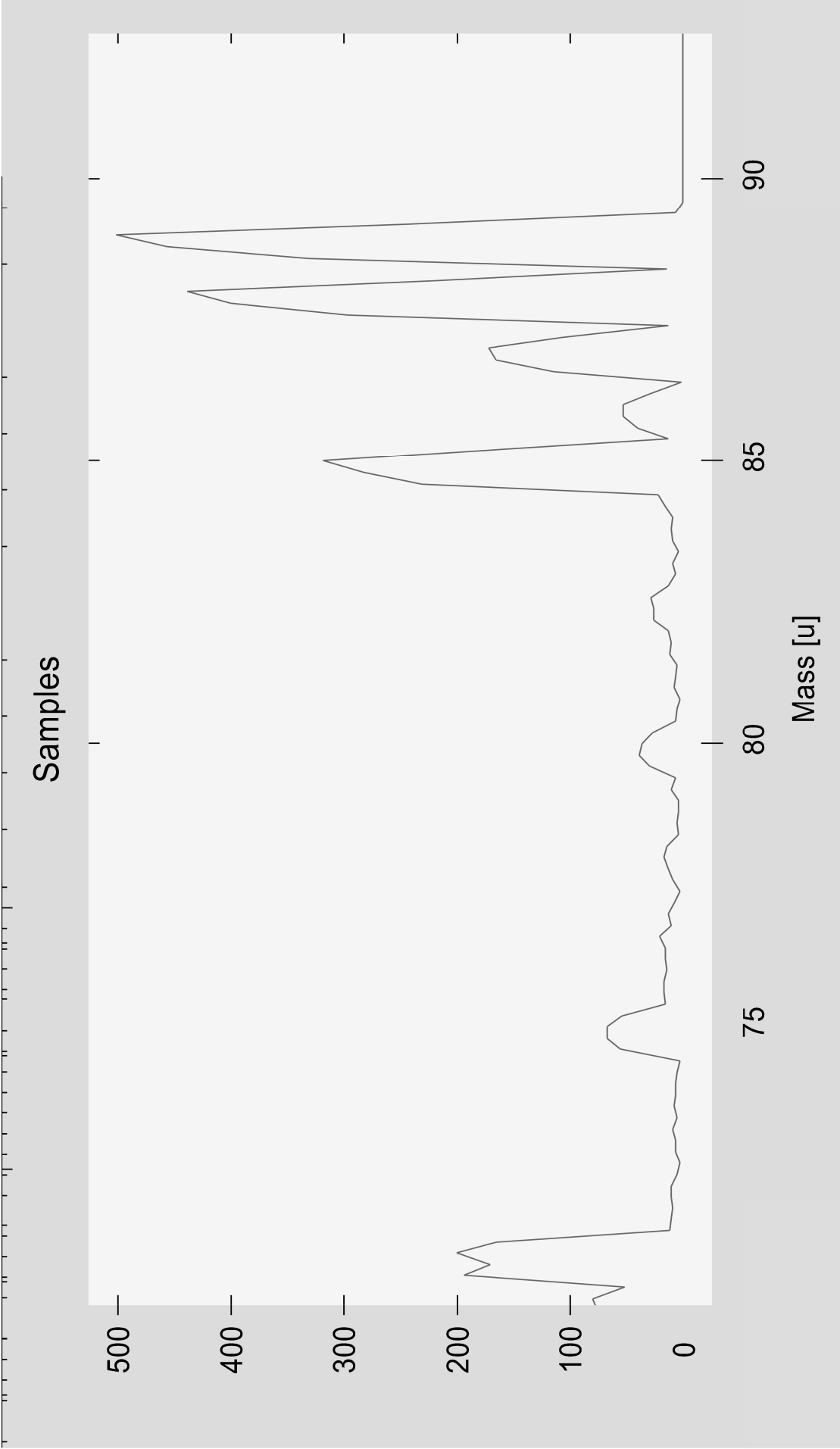
10 ppb V with different CI matrices



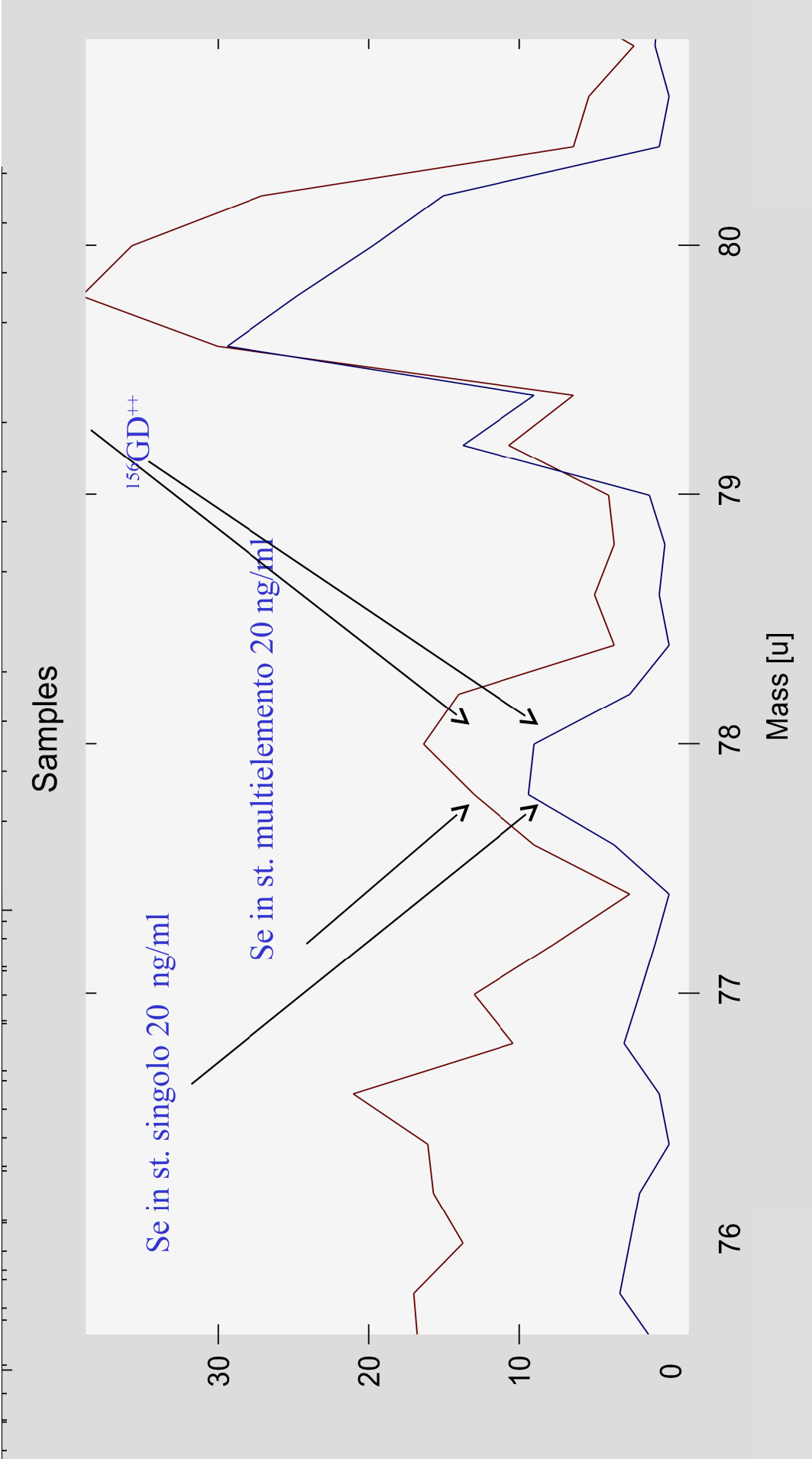
**Aumentando il flusso di gas di reazione/collisione nella cella
diminuisce la presenza della specie interferente**



Standard Selenio singolo 20 20 ng/ml



Standard Selenio singolo+ standard multielemento 20 20 ng/ml



Standard Selenio singolo + standard multielemento 20 ng/ml
con istogramma $^{156}\text{GD}^{++}$

GRAZIE PER L'ATTENZIONE

