

Seminario sobre Parafinas Cloradas en América Latina
EMPA / INTI / BCRC / UNEP



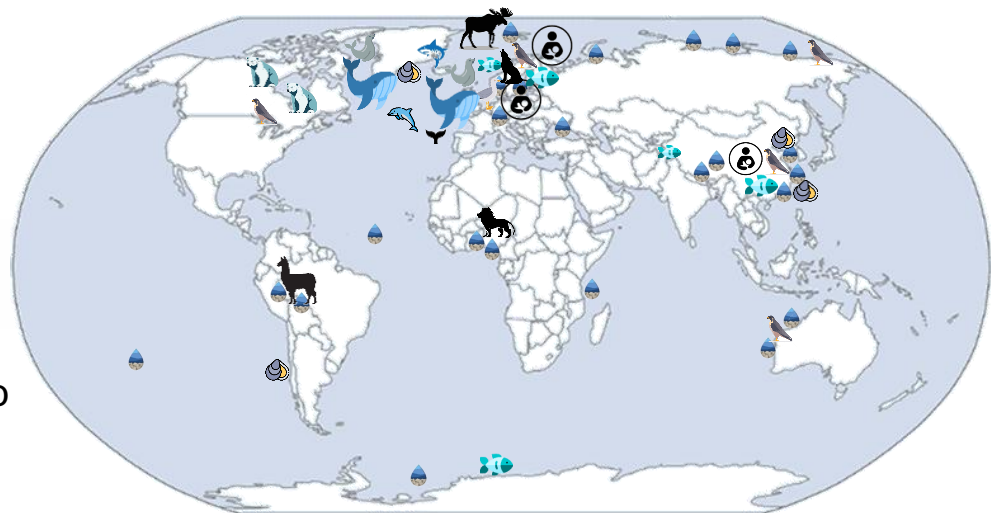
**Una Visión Práctica
de los Instrumentos a la Cuantificación de CPs**




Bo Yuan
Profesor Asociado, Docente
2025-11-26

Breve Biografía

Bo Yuan

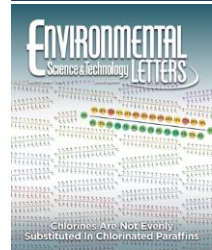
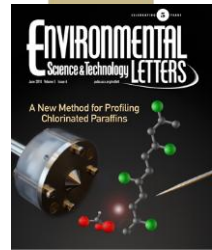
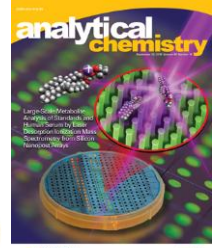
- 1985** Nacido en China
- 2007** Lic. en Ingeniería Química
- 2012** Dr. en Ciencias Ambientales
- 2014** Posdoctoral, Universidad de Estocolmo
- 2016** Científico investigador, Suecia
- 2021** Profesor Asociado
- 2023** Docente (título académico)



-  Leche materna y sangre
-  Aire, agua, suelo o sedimento
-  Biota

Aportes clave al análisis de CPs

- 2010 Métodos GC** – *Chin. Sci. Bull.* 55 (22), 2396-2402
- 2016 Diferenciación de C_xCl_y** – *Anal. Chem.* 2016, 88, 18, 8980–8988
- 2017 Cuantificación C_xCl_y** – *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, 18, 10633–10641
- 2018 Ionización mejorada con Br** – *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2018, 5, 6, 348–353
- 2019 Introducción de vSCCPs** – *Environ. Int.* 130 (2019) 104955
- Parafinas Br-Cl** – *Environ. Sci. Technol.* 2019, 53, 18, 10835–10844
- Revisión crítica y guía** – *Anal. Chim. Acta* 1074 (2019) 16-32
- 2020 Isómeros posicionales** – *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2020, 7, 7, 496–503
- 2025 Kit “todo en uno”** – *Environ. Sci. Technol.* 2025, 59, 41, 22074–22084



Contenido



1. Objetivos

- ¿Qué podemos medir?
- ¿Qué CPs están en la región?
- ¿Qué CPs priorizar?



2. Opciones de Instrumentos

- ¿Qué equipos tenemos?
- ¿Hasta dónde llegan?



3. Guía Práctica

- ¿Qué tan óptimo puede ser un LC-MS?
- ¿Cómo cuantificamos CPs?

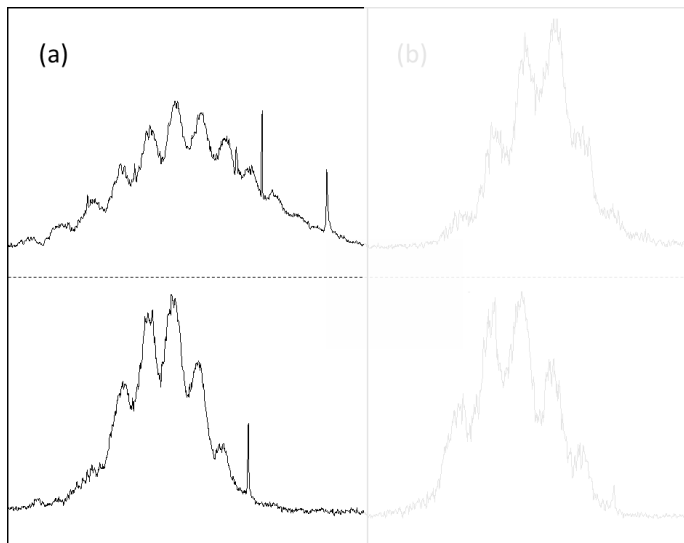
¿Qué podemos medir?



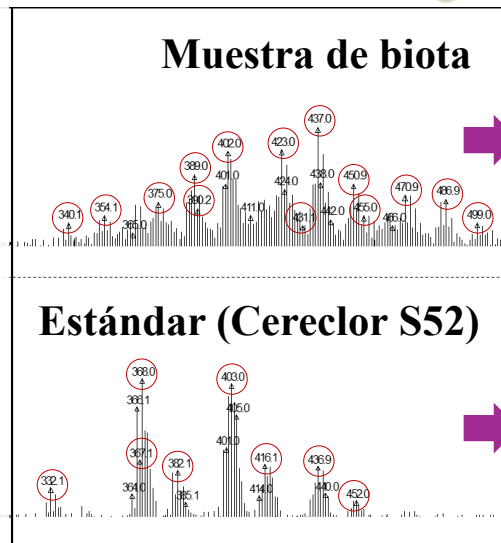
CPs

- $n = 1$

Cromatograma (Σ TIC de GC-NCI-MS)



MS



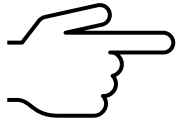
Σ CP

RF(CP)

La concentración total de CPs

- Se estima con la **señal global** (“humps”)
- Se calibra con la **mezcla “más similar”**

¿Qué podemos medir?



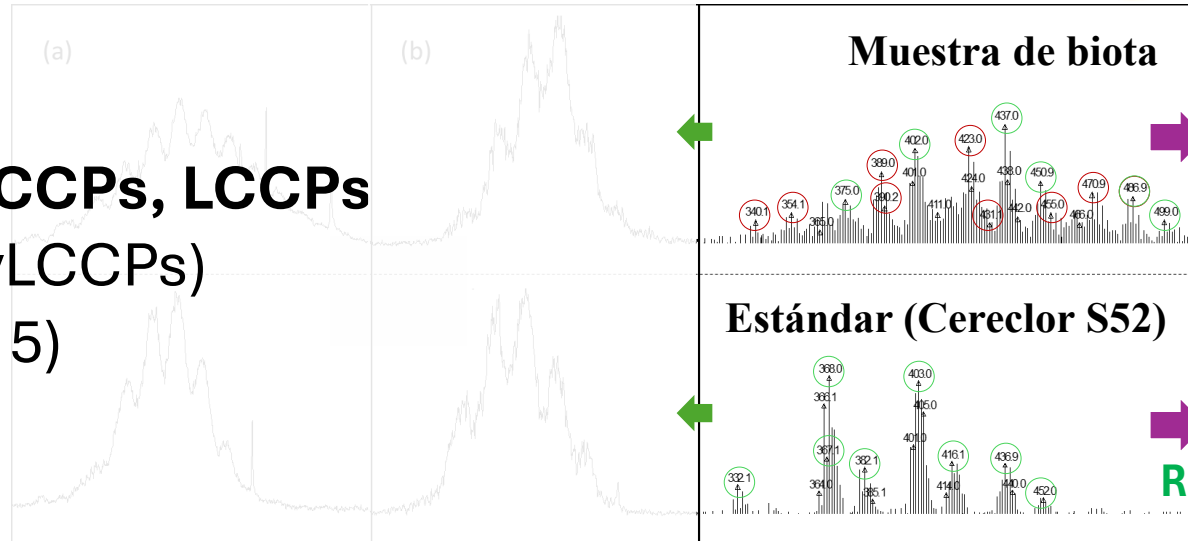
CPs
• n = 1

SCCPs, MCCPs, LCCPs
(vSCCPs, vLCCPs)

• n = 3 (or 5)

Cromatograma (Σ SIM)

MS



p. ej., La concentración total de MCCP

- Se estima con **la señal global de MCCP**
- Se calibra con **la mezcla de referencia de MCCP**

¿Qué podemos medir?

CPs
• n = 1

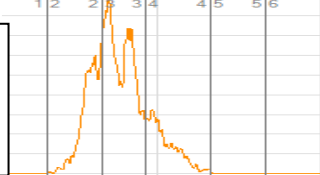
Cromatograma (Σ SIM)

MS

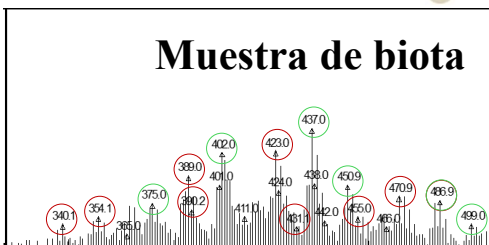
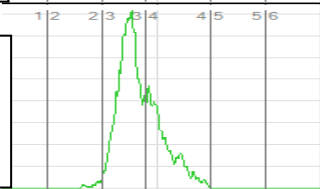
Estándar de SCCP:
 $m/z = 381$ ($C_{10}H_{14}Cl_8$)



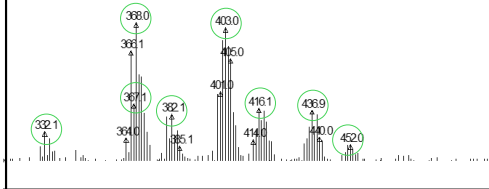
Mezcla S+MCCP:
 $m/z = 381$ ($C_{10}H_{14}Cl_8 + C_{15}H_{14}Cl_6$)



Estándar de MCCP:
 $m/z = 381$ ($C_{15}H_{14}Cl_6$)



Estándar (Cereclor S52)



Superposición de cromatográfica y de MS

- entre C_xCl_y y $C_{x+5}Cl_{y-2}$
- SCCPs \leftrightarrow MCCPs \leftrightarrow LCCPs

¿Qué podemos medir?

CPs

- $n = 1$

SCGPs, MCCPs, FCCPs

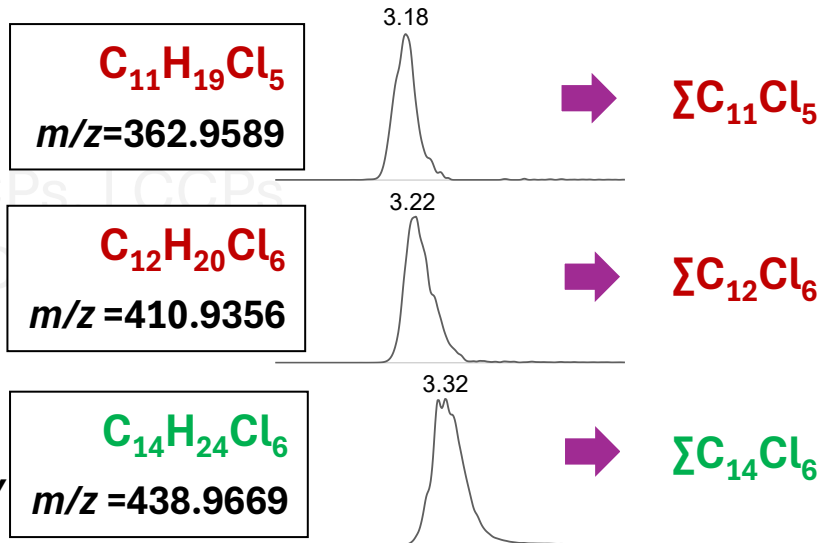
(vSCCPs, vLC

- $n = 3$ (or 5)

Grupos C_xCl_y

- $n = \sim 700$

Cromatograma (LC-HRMS)



La concentración de C_xCl_y

- Se estima con la **señal global de C_xCl_y**
- Se calibra con **mezclas de C_xCl_y de concentración conocida**

¿Qué podemos medir?

CPs

- $n = 1$

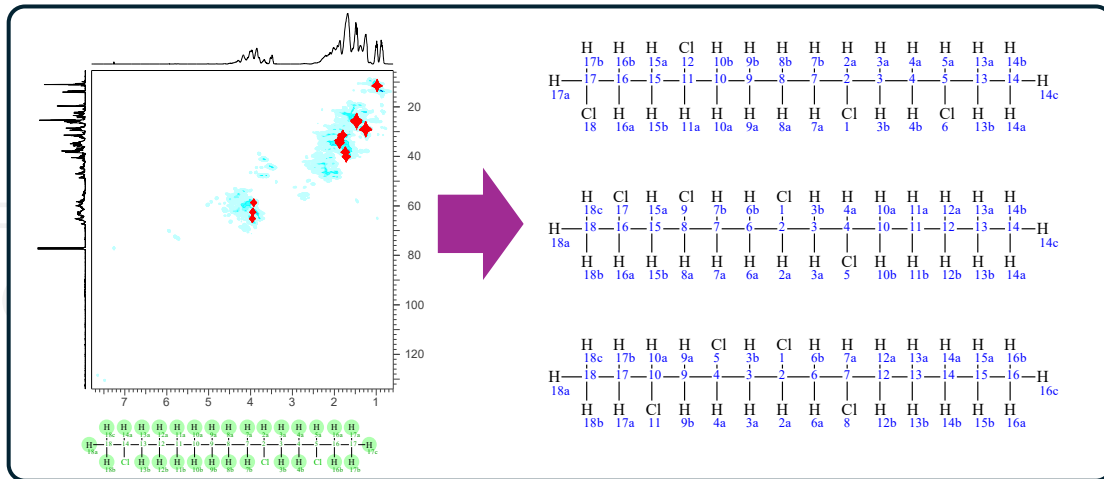
SCGPs, MCCP

(vSCCPs, vLC

- $n = 3$ (or 5)

Grupos C_xCl_y

- $n = \sim 700$

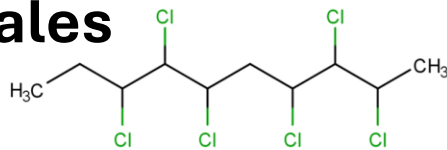


- **RMN + IA** confirman isómeros
- pero aún **no cuantifican**

Environ. Sci. Technol. Lett. 2020, 7, 7, 496–503

Isómeros posicionales

- $n > 500,000$

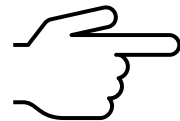


¿Qué podemos medir?



CPs

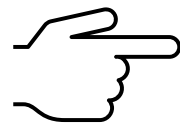
- $n = 1$



SCCPs, MCCPs, LCCPs

(vSCCPs, vLCCPs)

- $n = 3$ (or 5)



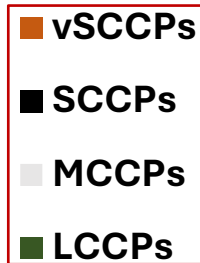
Grupos $C_x C_l_y$

- $n = \sim 700$

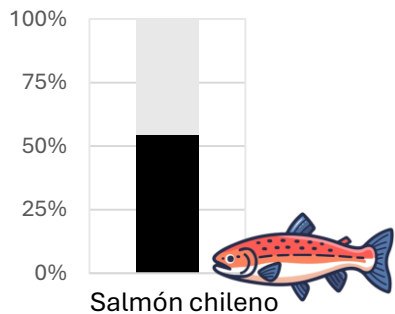
Positional isomers

- $n > 500,000$

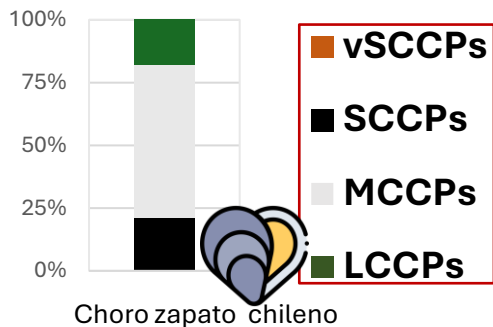
¿Qué CPs están presentes en América Latina?



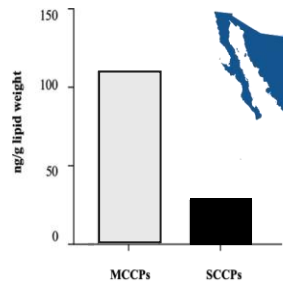
Perfiles de América Latina



Chemosphere, 2019, 227, 630-637

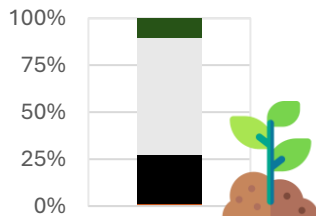


Environ. Sci. Technol. Lett. 2018, 5, 6, 348-353

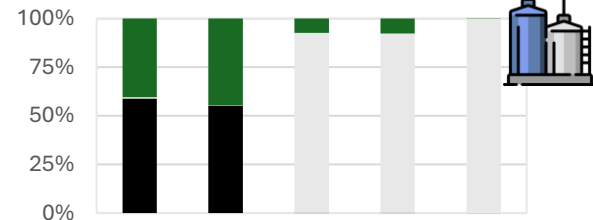


Leche materna de madres mexicanas

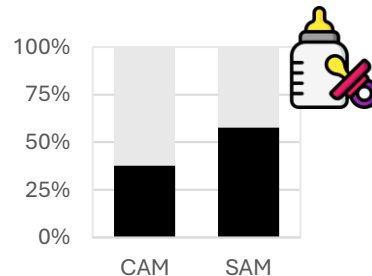
Environmental Advances, 2022, 8, 100190



Yuan et al., *in revision*



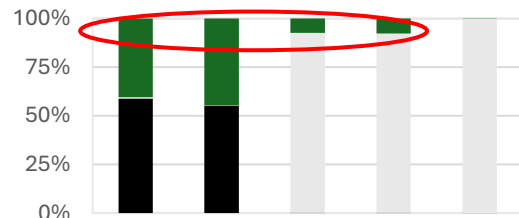
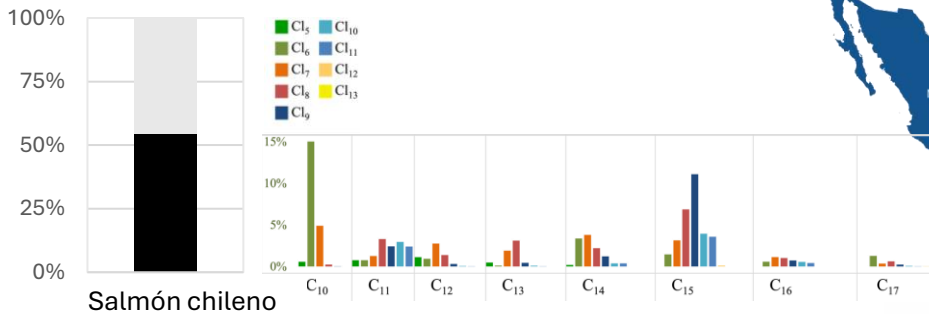
Environ. Sci. Technol. 2023, 57, 35, 13136-13147



Leche materna de madres del Caribe y Sudamérica

Environmental Health Perspectives, 2021, 129(8), 087004

Perfiles de América Latina



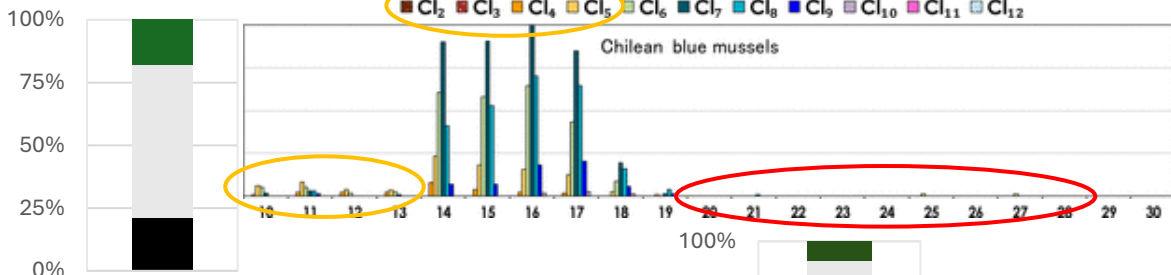
Exportaciones de CPs a Sudamérica

■ SCCPs ■ MCCPs ■ LCCPs

Environ. Sci. Technol. 2023, 57, 35, 13136–13147

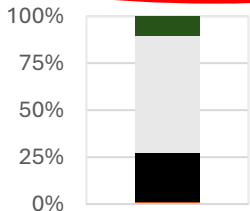
***Environ. Sci. Technol.* 2016, 50, 7, 3746–3753:**

- **≈ 30-60%** de los SCCP en muestras ambientales son de baja cloración (Cl<5)



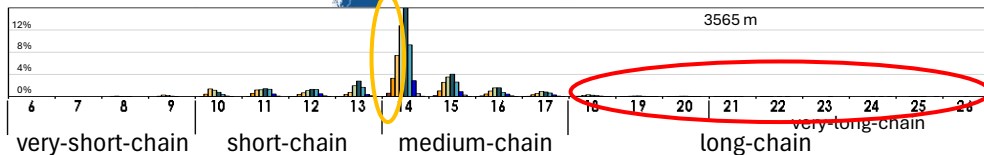
Choro zapato chileno

Environ. Sci. Technol. Lett. 2018, 5, 6, 348–353



Suelo urbano de Bolivia

Yuan et al., *in revision*



carbon chain length

¿Qué CPs debemos priorizar?

Objetivos

6
C
Carbon
12.011

- **SCCPs, MCCPs**
- LCCP y vSCCP (bajas concentraciones)

17
Cl
Chlorine
35.4527

Rango de cloración:

- **baja (Cl<5)**
- **mayor (Cl≥5)**

Desafíos

- **Superposición de señales:**
 C_xCl_y vs. $C_{x+5}Cl_{y-2}$

- **Sesgo a baja cloración**
señal débil o ausente (Cl < 5)

Soluciones

- Mayor resolución MS
- Mejor separación cromatográfica

- Fuente MS adecuada
- Parámetros MS optimizados

2. Opciones de Instrumentos

● CPs • $n = 1$	GC-ECD	GC-EI-MS ²
● SCCPs, MCCPs, LCCPs (vSCCPs, vLCCPs) • $n = 3$ (or 5)	GC-CI-LRMS (<i>questionable</i>)	GC-FID • Inlet catalítico • Portador: H ₂
● Grupos C _x Cl _y • $n = \sim 700$	GC-HRMS	GC x GC
● Positional isomers • $n > 500,000$	LC-ESI-MS LC-ESI-MS ²	LC-APCI-MS
	RMN	

Diagram description: A vertical scale on the left indicates increasing complexity from top to bottom. An upward arrow is positioned between the 'Grupos C_xCl_y' and 'Positional isomers' levels. A downward arrow with a red 'X' is positioned between the 'Grupos C_xCl_y' and 'GC-CI-LRMS' levels. A red oval highlights the LC-ESI-MS and LC-ESI-MS² methods in the bottom row.

GC vs. LC

GC:

- **Pérdida de señal en cadenas largas**
- **Fuerte sesgo por cloración**
 - GC-MS (+): débil para $Cl \geq 5$
 - GC-MS (-): débil para $Cl < 5$

LC-MS:

- **Cobertura amplia en cloración y cadenas largas**
- **Depende de la fuente y los ajustes del instrumento**

3. Guía Práctica

Desafíos

- **Superposición de señales:**
 $C_x C_l_y$ vs. $C_{x+5} C_{l_{y-2}}$

- **Sesgo a baja cloración**
señal débil o ausente ($Cl < 5$)

Soluciones

HRMS

0

[§ 3.1]

Separación
en LC

[§ 3.2]

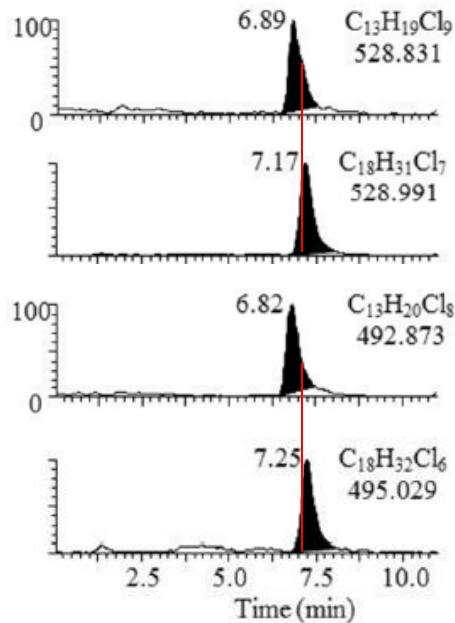
Fuente de
ionización

Y

[§ 3.3]

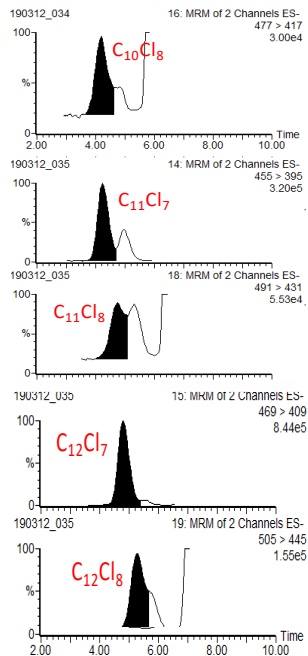
Ajustes de
MS

3.1: Separación LC de SCCPs y MCCPs



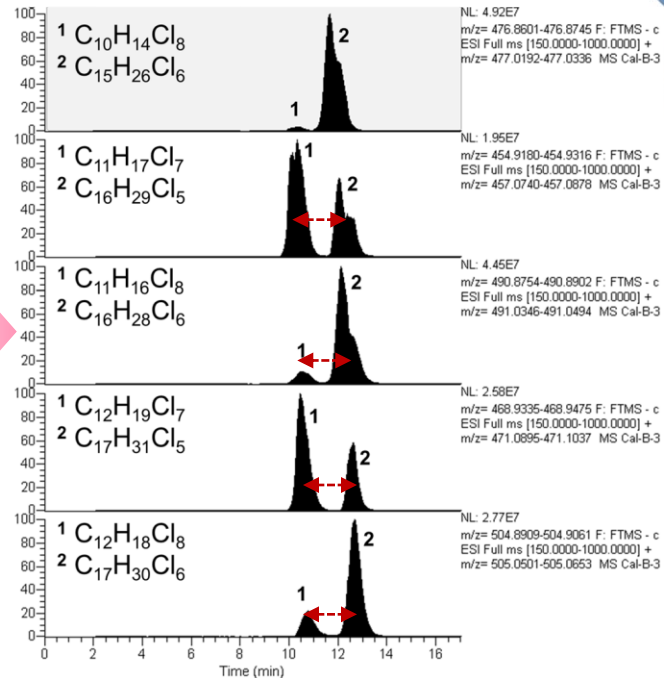
BEH C18
50 mm × 2.1 mm, 1.7 μm

Environ. Sci. Technol. 2017, 51, 6, 3346–3354



StableBond-CN
100 mm × 2.1 mm, 1.8 μm

Chemosphere 244 (2020) 125531

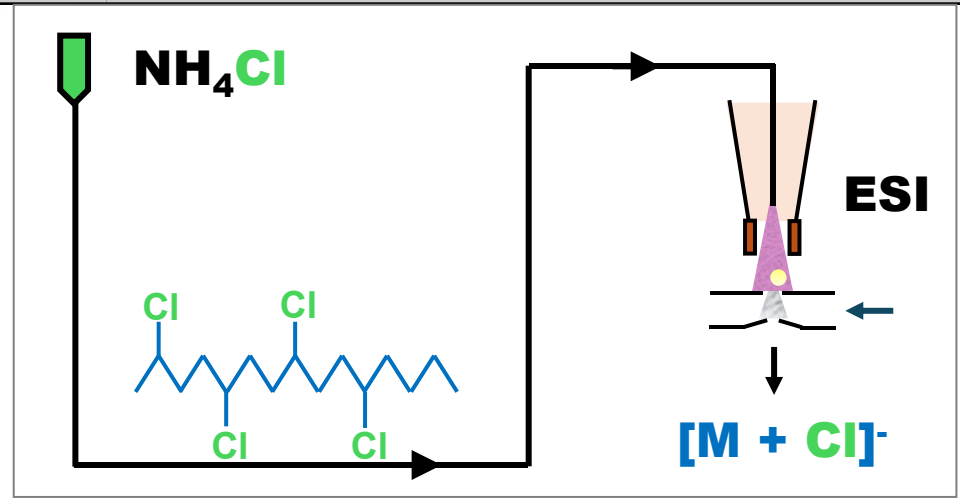
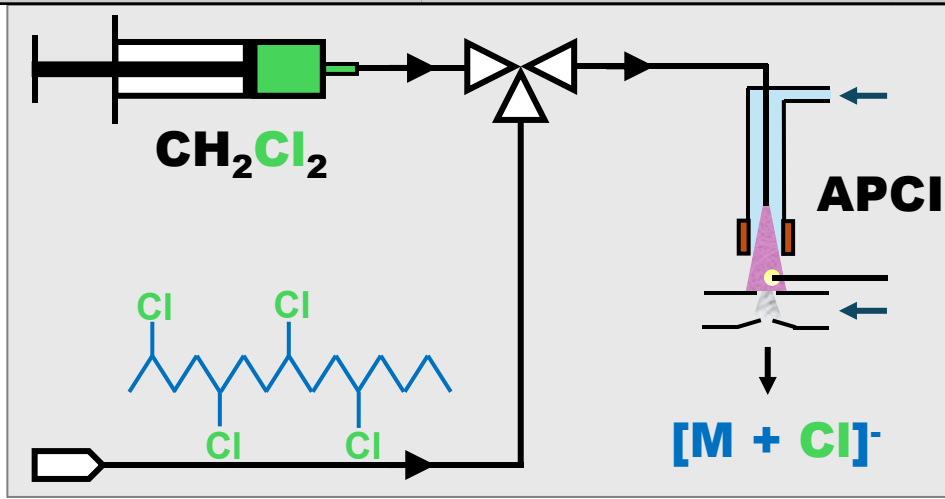


Phenyl-Hexyl column
(100 × 2.1 mm, 2.6 μm)

Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2025, 1-12

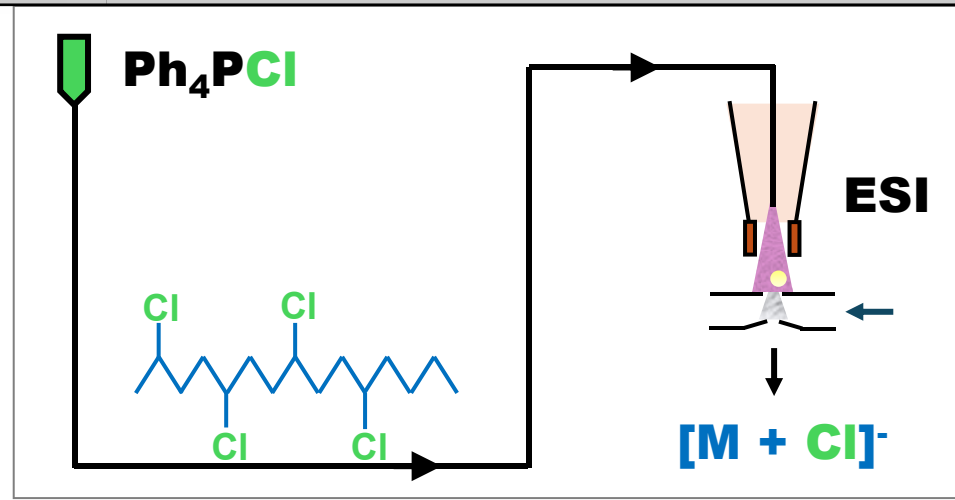
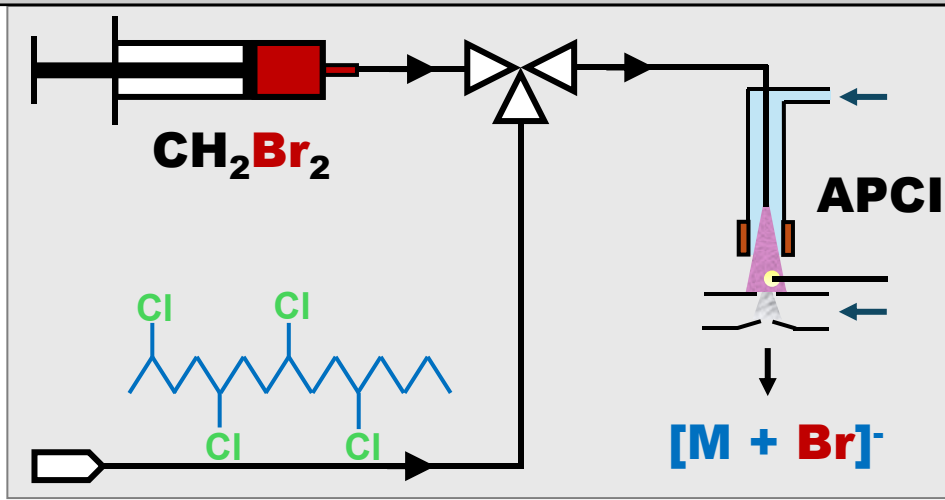
3.2: Fuente de ionización

	APCI	ESI
Fuente de aniones	Solvente orgánico (ej., CH_2Cl_2)	Aditivo salino (ej., NH_4Cl)
Método de adición	<ul style="list-style-type: none">• Por conexión en T• O disuelto en la fase móvil	<ul style="list-style-type: none">• Disuelto en la fase móvil
Rendimiento	<ul style="list-style-type: none">• Muy bueno para Cl<5	<ul style="list-style-type: none">• Alta sensibilidad• pero casi sin señal para Cl<5



Fuentes de aniones prometedoras

	APCI	ESI
Fuente de aniones	CH_2Br_2	Cloruro de tetrafenilfosfonio ($\text{Ph}_4\text{P}^+\text{Cl}^-$)
Método de adición	Mejora la selectividad: diferenciar COs de CPs	Mejora la sensibilidad
Reference	<i>Environ. Sci. Technol. Lett.</i> 2018 , 5, 6, 348	<i>Anal. Chem.</i> 2022 , 94, 41, 14195–14204



3.3 Parámetros de MS

Condiciones e sesgos

- **Temperatura de la sonda baja + baja energía de colisión**
→ favorecen **Cl bajos** y **cadenas cortas**
- T de sonda **alta** + colisión **alta**
→ fuerte sesgo (más en LCCP ultrasensibles)

Sugerencia

- Buscar **respuesta equilibrada** en todos los grupos de CP

Nota

- **Los blancos** son inevitables y suelen estar **sobre el LOD instrumental**
→ **La selectividad** es más importante que la sensibilidad.

3.4 ¿Cómo cuantificamos CPs?

Concentración = Señal × **Factor de Respuesta (RF)**

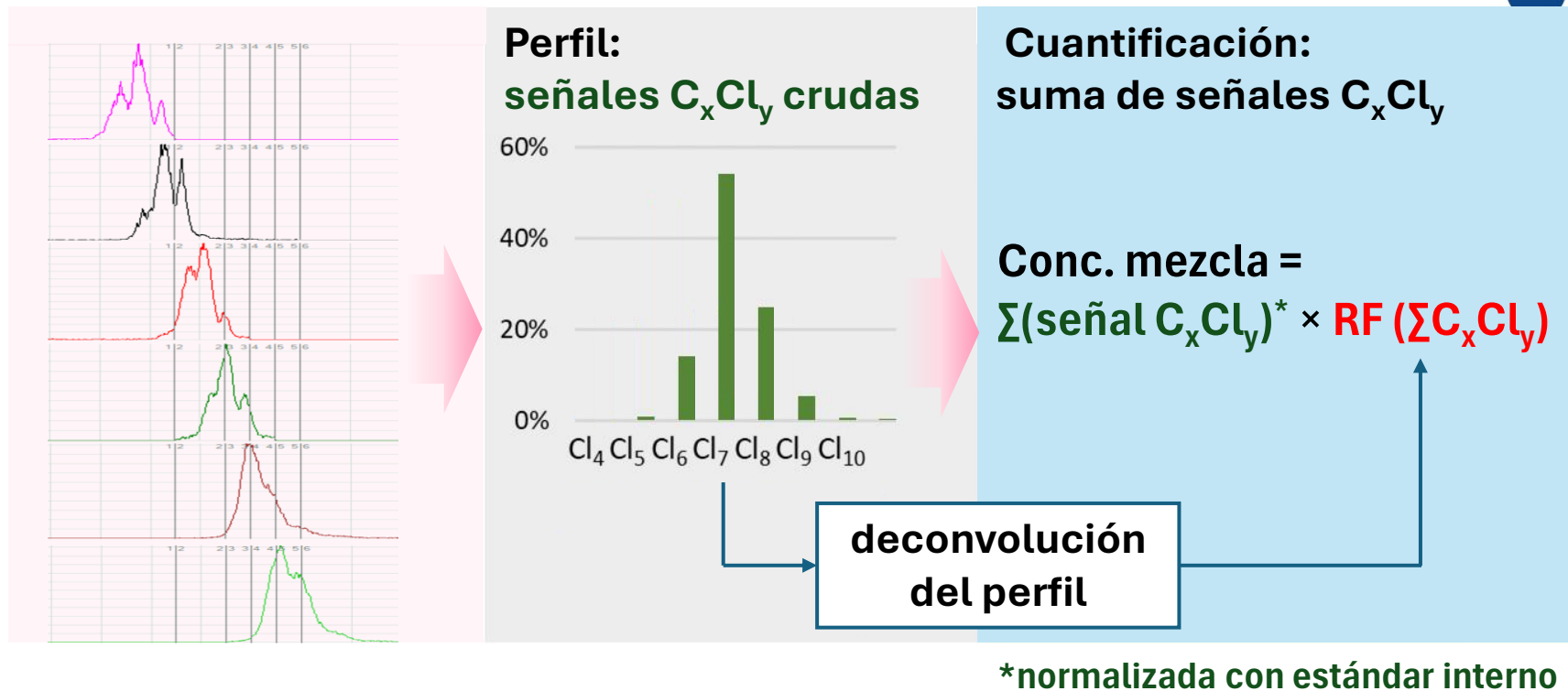
Estrategias de cuantificación

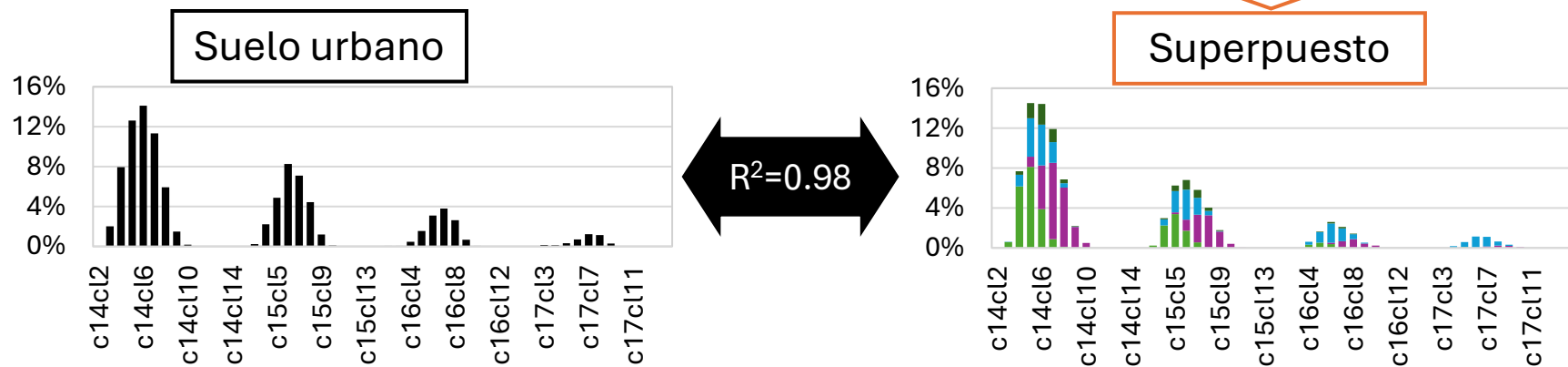
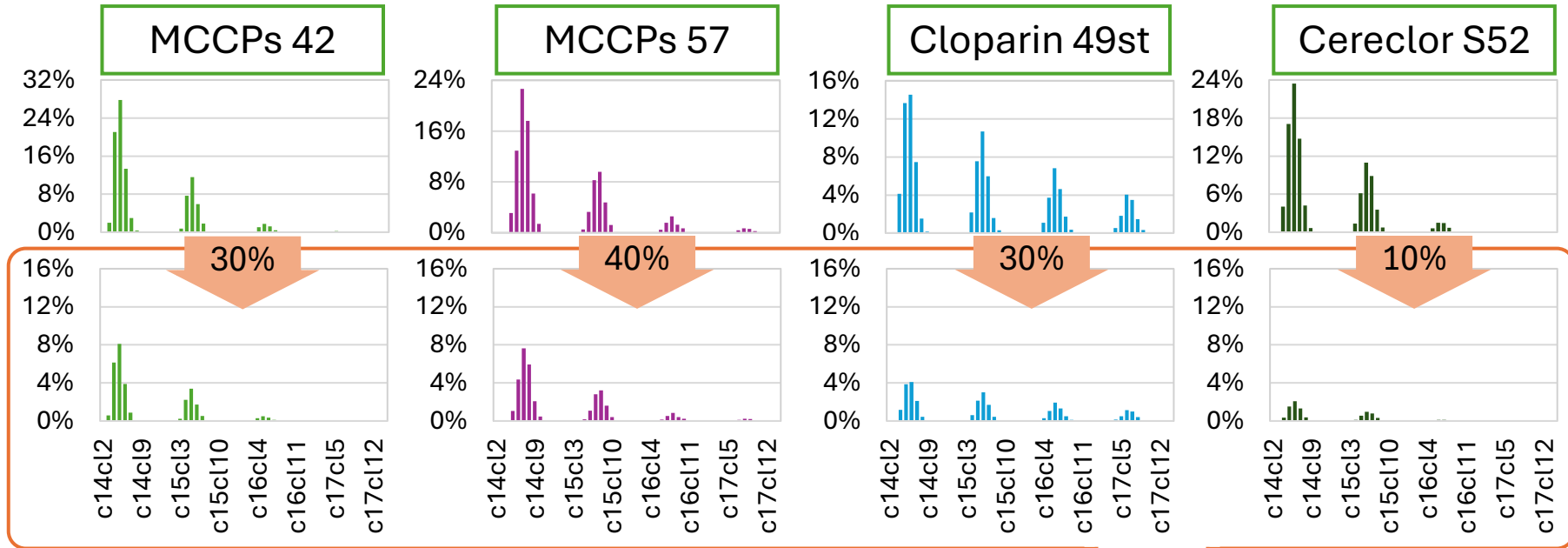
§ 3.4.1 Nivel mezcla (SCCPs, MCCPs, LCCPs)

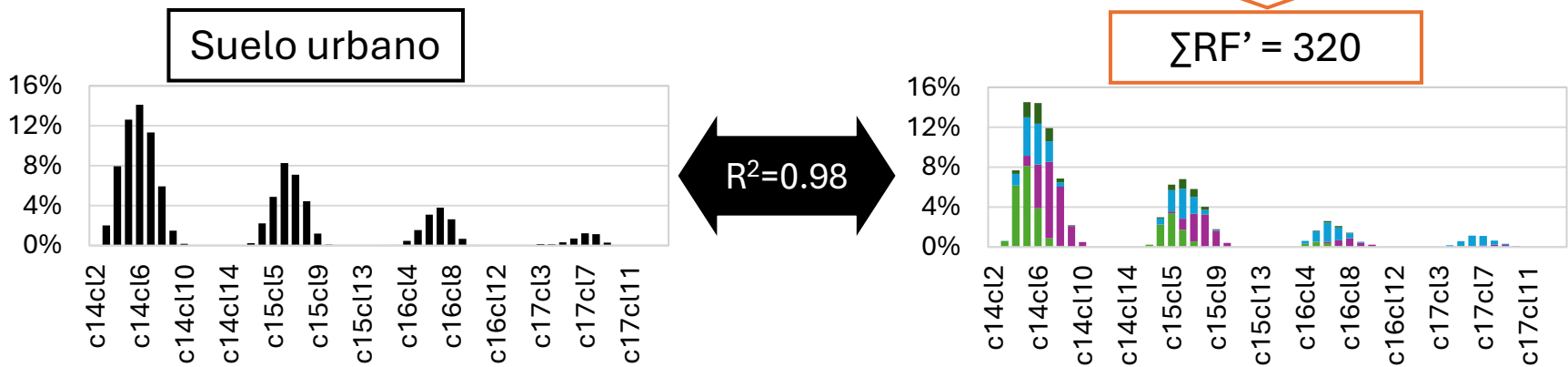
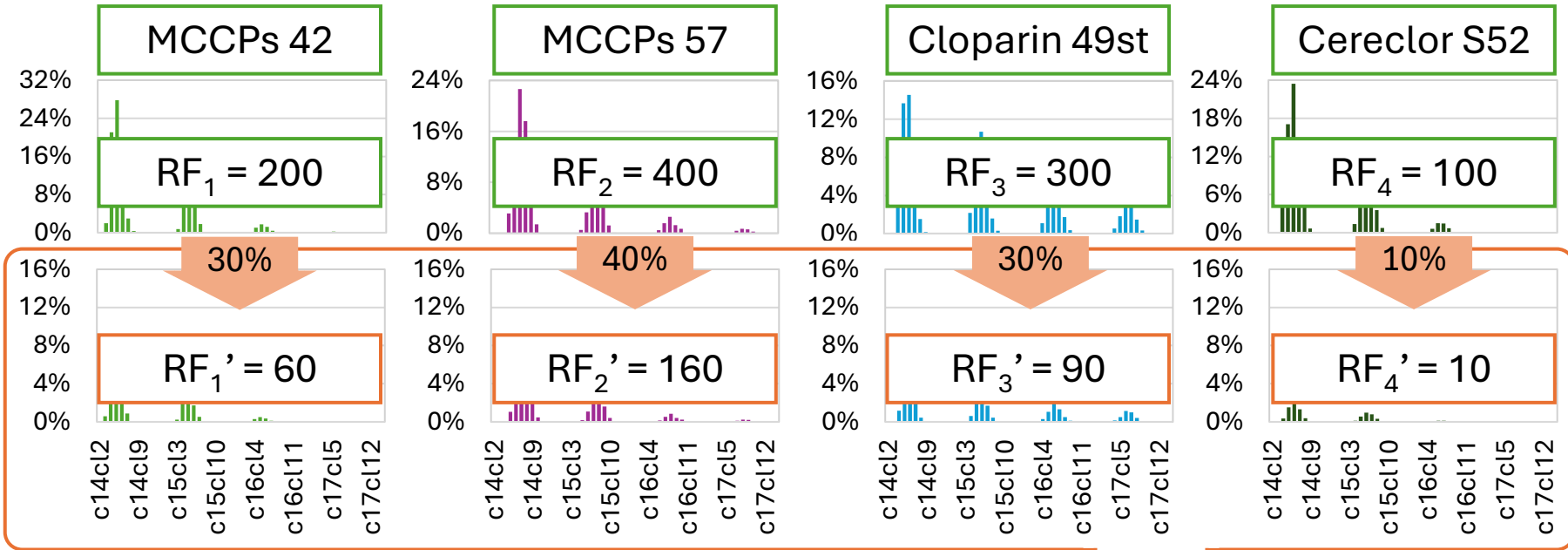
– deconvolución del perfil

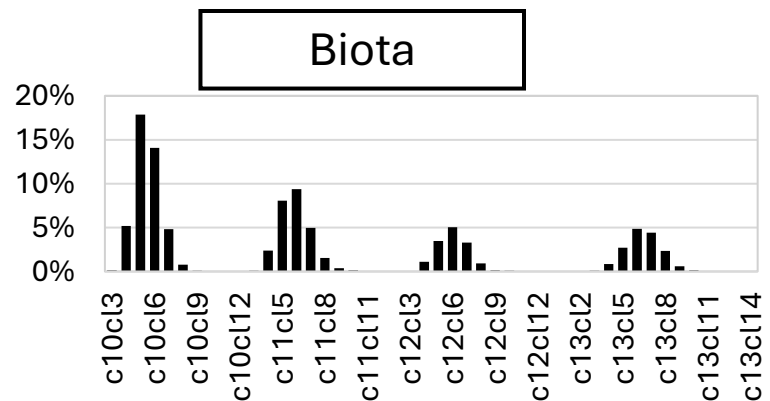
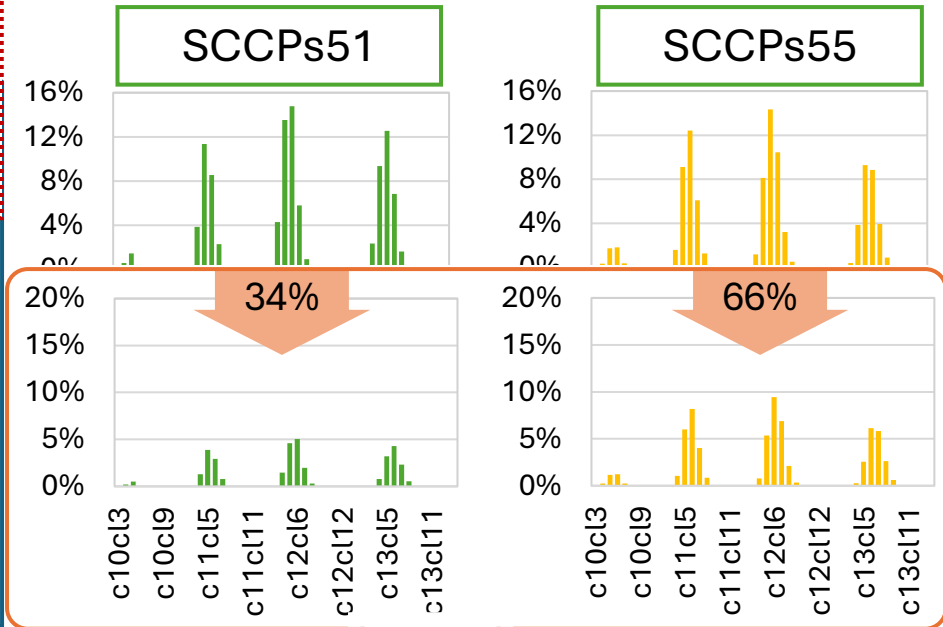
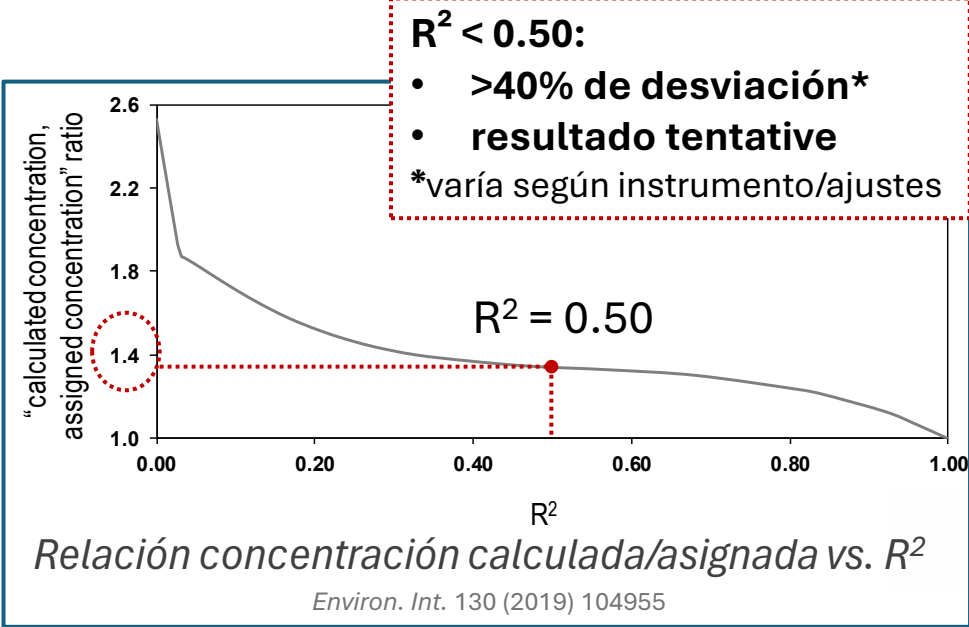
§ 3.4.2 Nivel C_xCl_y – cuantificación C_xCl_y individual

3.4.1 Nivel mezcla

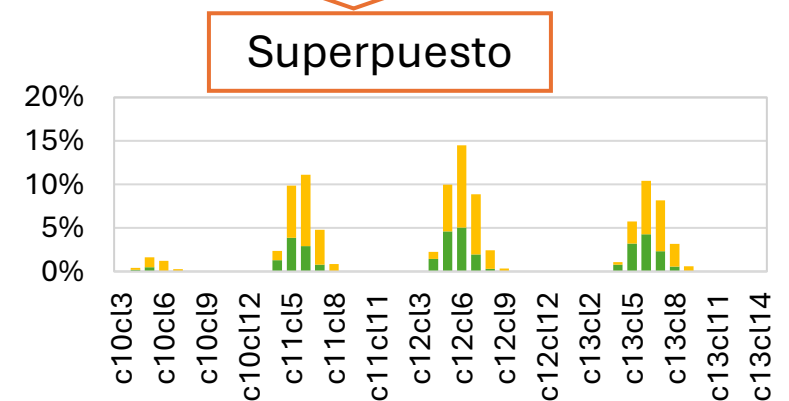


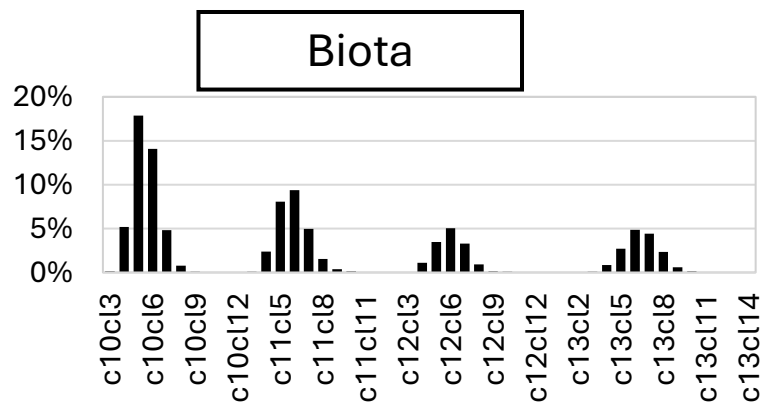
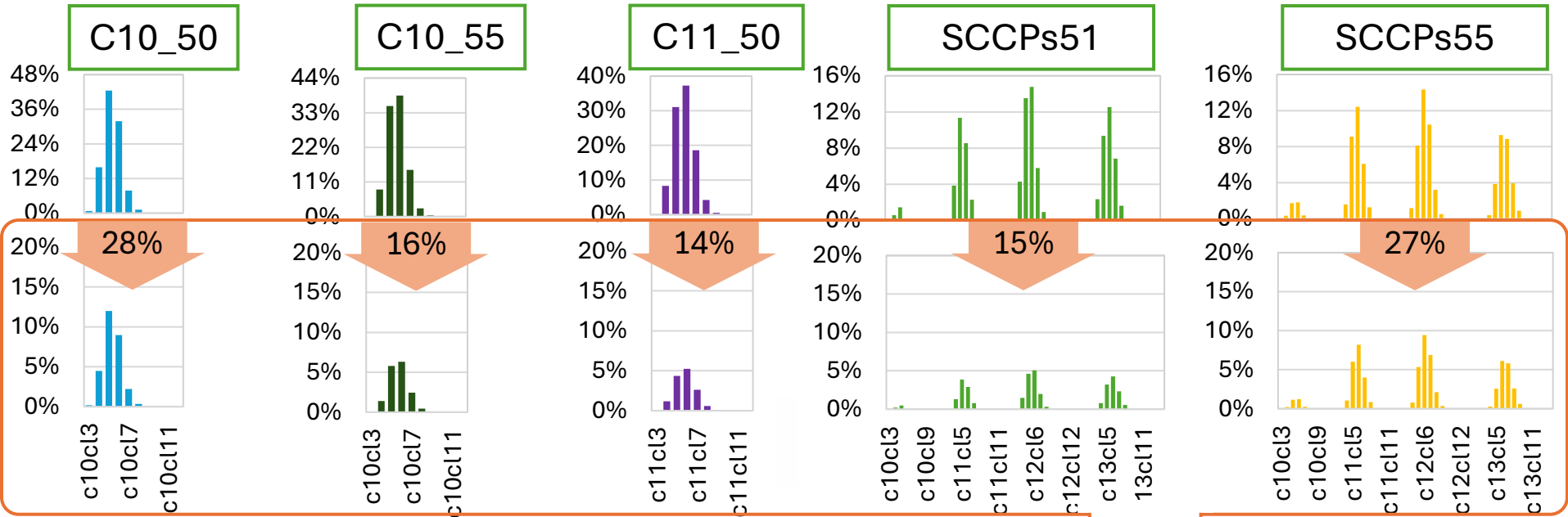




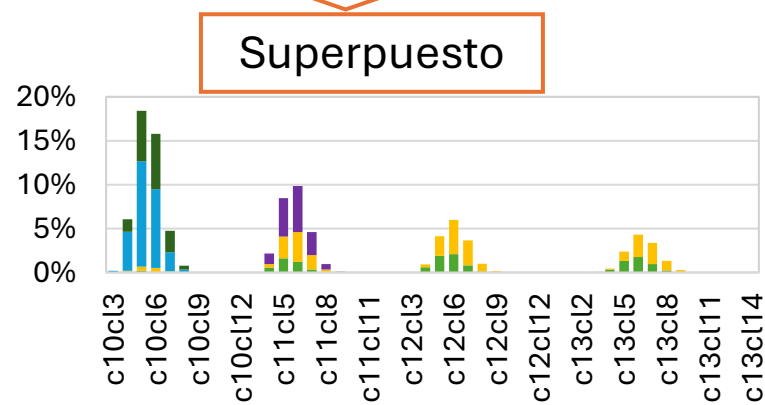


$R^2 = 0.36$

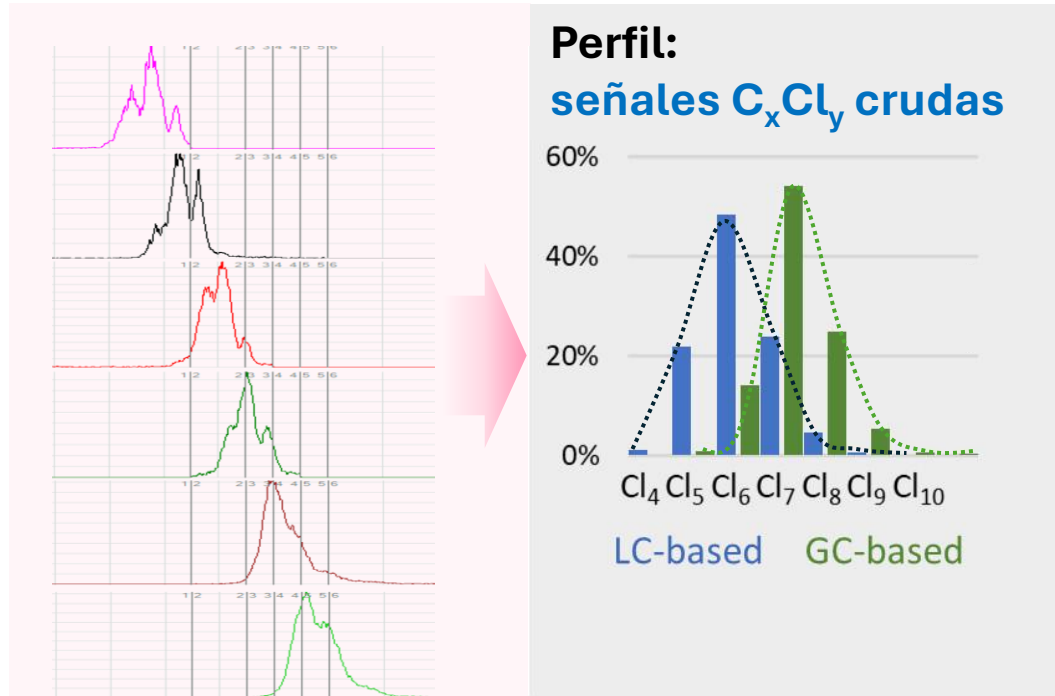




$R^2=0.98$



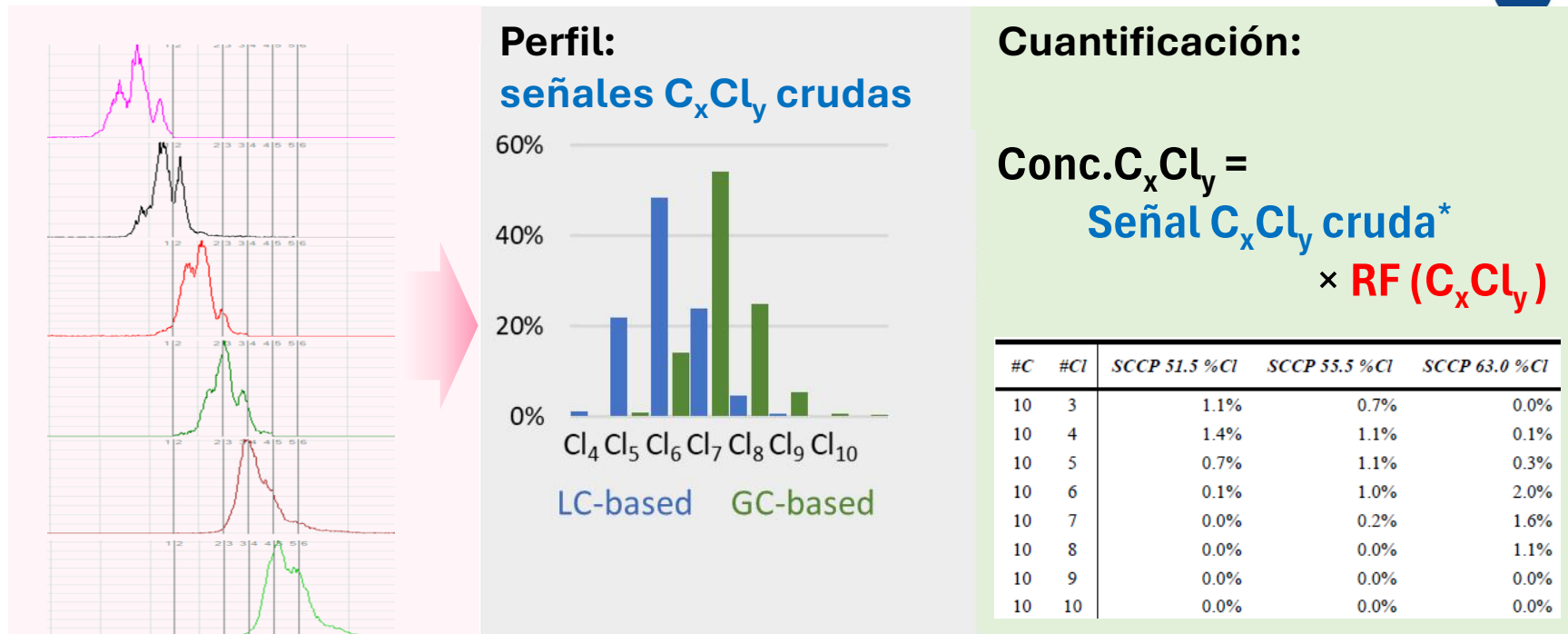
Perfil (señales crudas) – semi-cuantitativo



Perfiles semicuantitativos:

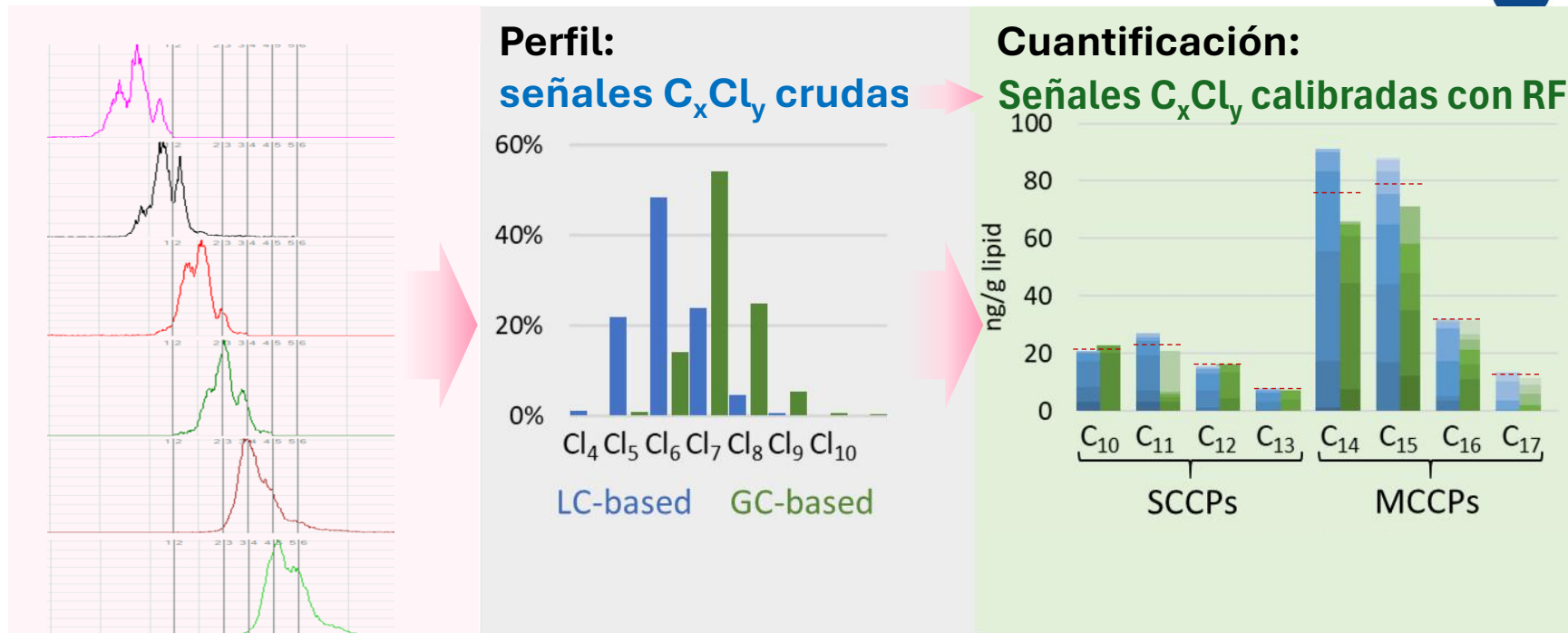
- Inestables
- Cambios leves =
perfiles distintos

3.4.2 Perfil (quantitative)

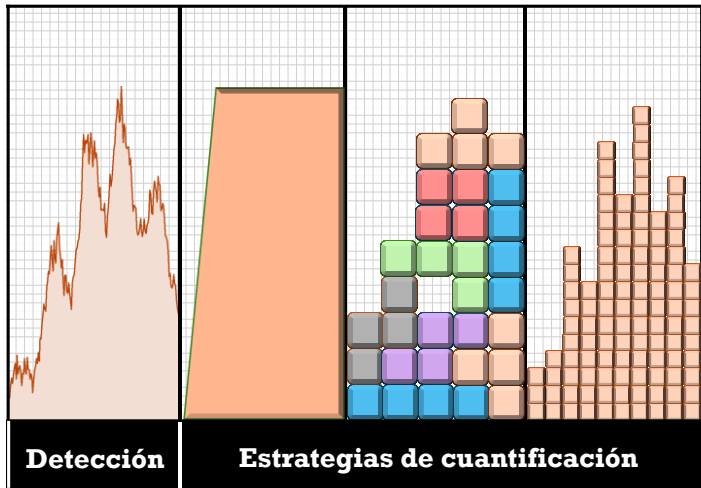


*normalizada con estándar interno

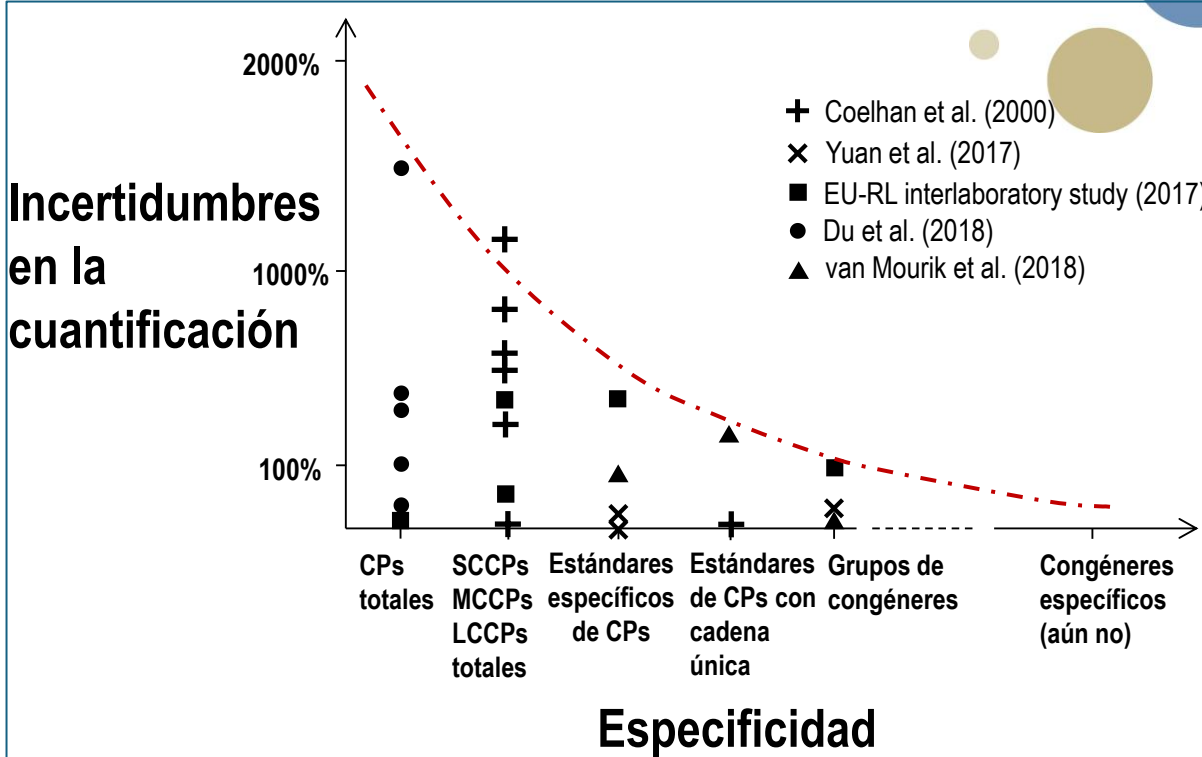
3.4.2 Perfil (quantitative)



Menor incertidumbre en la cuantificación C_xCl_y



Nivel CPs totales → S/M/LCCP → C_xCl_y



CPxplorer toolkit *para un análisis y una cuantificación armonizados*

Módulo 1: Exploración de iones



- Varios compuestos relacionados con CPs (COs, parafinas bromadas, y más)
- Cualquier tipo de aducto

Módulo 2: Integración rápida



- **Compatible con distintos instrumentos**
- Sin conversión de datos

Module 3: Cuantificación automatizada



- Cuantificación + detección + sustracción de blancos
- **Todo automatizado**



CPxplorer

<https://github.com/WBS-TW/CPxplorer>

**A platform-independent toolkit for
rapid quantification and harmonization
of polychlorinated alkanes**



<https://www.youtube.com/watch?v=f0dr-t9K9wc>

Mensajes clave

CPs en el contexto latinoamericano

- **SCCPs, MCCPs**, LCCP en bajas concentraciones y vSCCP
- **Cl bajo ($Cl < 5$)** y Cl alto ($Cl \geq 5$)

Optimización LC-MS

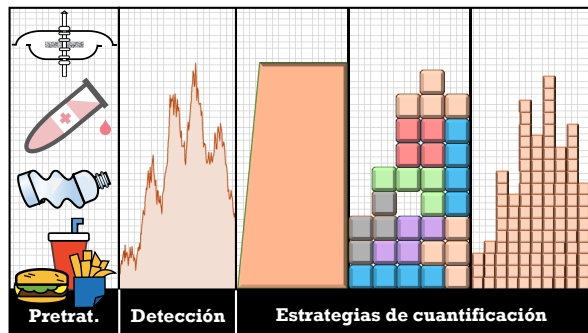
- **LRMS: separación LC crítica** para distinguir **SCCP vs. MCCP** (§3.1)
- **APCI: rango amplio de detección (Cl bajo-alto)** (§3.2)
- **ESI: mayor sensibilidad (con Ph_4PCl)** (§3.2)
- **Prioridad: rango de detección > sensibilidad** (§3.3)
- **Para mejorar sensibilidad: bajar T de sonda + energía de colisión**

Cuantificación (§3.4)

- **Nivel mezcla:** deconvolución del perfil (recomendado: referencias C_n)
- **Herramienta:** software como **CPxplorer**
- Menor incertidumbre en la cuantificación $C_x Cl_y$

Escanee los códigos QR para más información:

- *Guía práctica de análisis de CPs*



- *Kit “todo en uno”*



Agradecimientos

Agradecimiento especial a **Idoia Beloki Ezker** y **Thanh Wang (Universidad de Linköping, Suecia)** por preparar la diapositiva y el video de CPxplorer

Gracias por su atención. Con gusto respondo sus preguntas o comentarios.

bo.yuan@ntnu.no