

EVALUACIÓN DE DIFERENTES METODOLOGÍAS PARA EL ANÁLISIS ELEMENTAL DE VINOS MEDIANTE TÉCNICAS DE ESPECTROMETRÍA ATÓMICA DE PLASMA

S. Abdrabo, G. Grindlay, L. Gras, J. Mora.

Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Universidad de Alicante –C.P. 03080 - Alicante.

E-mail: guillermo.grindlay@ua.es



INTRODUCCIÓN. El análisis elemental del vino tiene un gran interés desde el punto de vista nutricional (i.e. Se) y toxicológico (i.e. As, Pb, Cd). La Espectrometría de Emisión Atómica mediante Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES) y la Espectrometría de Masas mediante Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS) son las técnicas analíticas más empleadas para este tipo de análisis dada su capacidad multielemental y bajos límites de detección (LOD). No obstante, el análisis directo del vino mediante estas técnicas resulta problemático por la influencia negativa que tiene la matriz del vino sobre los LODs. En la bibliografía existen diversos trabajos que sugieren que, mediante la selección apropiada de la metodología de trabajo, se podrían minimizar los errores generados por la matriz del vino. En este trabajo se evaluarán diferentes metodologías de análisis para determinar el contenido elemental en muestras de vino mediante ICP-AES e ICP-MS con el objetivo de estudiar diferentes opciones de tratamiento de muestra, sistemas de introducción de muestras y metodologías de calibración.

VINO

Tabla 1. Composición del vino

Componente	Concentración
Etanol	10-20% v/v
Ácidos orgánicos	2-6 g L ⁻¹
Azúcares	0.1-1 g L ⁻¹
K ⁺	1500-1000
Mg ²⁺	75-100
PO ₄ ³⁻	300-500
Cl ⁻	100-200

TÉCNICAS DE PLASMA



¿REDUCIR O ELIMINAR EFECTOS DE MATRIZ?

EFECTOS DE MATRIZ

La señal analítica en las técnicas de plasma se ve afectada positivamente o negativamente por el elevado contenido en sales y compuestos orgánicos presentes en el vino.

El origen de esta interferencias están relacionadas con :

- Características del aerosol
- Transporte de analito
- Energía del plasma
- Interferencias espectrales

SISTEMA DE INTRODUCCIÓN DE MUESTRAS



Sistema convencional (SC)



Sistema desolvatación por MW (MWDS)



Vaporización electrotérmica (ETV)



1.- TRATAMIENTO DE MUESTRA



2.- EVALUACIÓN INTERFERENCIAS



3.- ESTRATEGIA DE CALIBRACIÓN

Resumen



La muestra se diluye 1:10 con ácido nítrico diluido 1.0% m/m

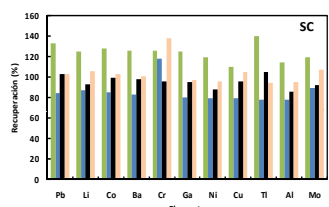


Figura 1. Recuperación de analito en una muestra de vino dopada con el SC utilizando diferentes patrones externos. (■) patrones agua sin patrón interno; (□) patrones etanol 1% v/v sin patrón interno; (▨) patrones con agua y SC como patrón interno; (▩) patrones etanol 1% v/v y SC como patrón interno.

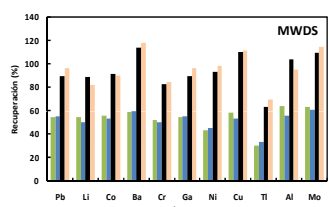


Figura 2. Recuperación de analito en una muestra de vino dopada con el MWDS utilizando diferentes patrones externos. (■) patrones agua sin patrón interno; (□) patrones etanol 1% v/v sin patrón interno; (▨) patrones con agua y SC como patrón interno; (▩) patrones etanol 1% v/v y SC como patrón interno.

Tabla 2. Intensidad iónica del fondo y de analito con el SC y el MWDS. Concentración analito: 500 µg/L

Elemento	Matriz	SC			MWDS		
		Intensidad de fondo (I _f)	Intensidad analito (I _a)	I _a /I _f	Intensidad de fondo (I _f)	Intensidad analito (I _a)	I _a /I _f
Fe	Agua	2.1 · 10 ⁵	2.6 · 10 ⁶	13	8.0 · 10 ⁵	3.9 · 10 ⁷	48
Cr	Etanol 12% v/v	2.6 · 10 ⁶	4.0 · 10 ⁶	2	1.0 · 10 ⁶	1.4 · 10 ⁷	14

El MWDS permite reducir las interferencias espectrales debidas al disolvente y a la matriz (i.e. H₂O y C)

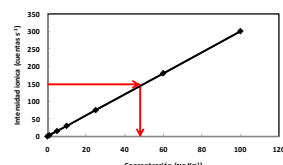


Figura 5. Calibración mediante patrones externos

Las muestras de vino con el SC y el MWDS se pueden analizar mediante calibración externa con patrones acuosos y patrón interno.



No se requiere pretratamiento de la muestra

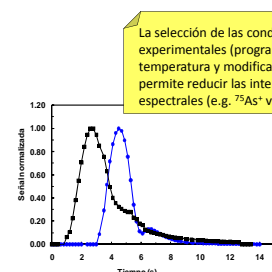


Figura 4. Curvas de vaporización en ETV de (—) ⁷⁵As⁺ y (---) ⁴⁰Ar³⁵Cl⁺. Modificador: ácido ascórbico; volumen de muestra 4 µL; temperatura de pirólisis y vaporización: 120 y 2300 °C.

No es posible calibrar mediante patrones externos. Se requiere adición de estándar

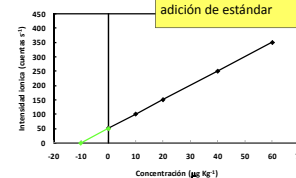


Figura 5. Calibración mediante adición de estándar

CONCLUSIONES

La selección apropiada de la metodología de análisis (tratamiento de muestra, estrategia de calibración y sistema de introducción de muestra) permite mitigar/eliminar las interferencias relacionadas con la matriz del vino. Para el sistema convencional de introducción de muestras (SC) o un sistema de desolvatación (MWDS), el vino debe ser diluido 1:10 y analizado mediante calibración externa con patrón interno. Sin embargo, si se utiliza la vaporización electrotérmica (ETV), la muestra se puede analizar directamente mediante adición de estándar.

Parámetro	SC	MWDS	ETV
Precisión (%)	1-5	1-5	5-10
Velocidad de análisis (muestras/hora)	15	7	1
Cantidad de muestra requerida (mL)	5	0.5	0.02
Tratamiento de muestra	Dilución	Dilución	Directo
Calibración	Calibración externa	Calibración externa	Adición de estándar
Interferencias espectrales	Moderada	Baja	Baja
Interferencias no espectrales (etanol)	Moderada	Moderada	Baja
Interferencias no-espectrales (sales)	Moderada	Moderada	Baja
Efectos de memoria	Bajo	Moderado	Moderado