



ADRA

Análisis y Detección de
Residuos en Agroalimentación



Espectrometría de emisión atómica-Plasma de acoplamiento inductivo en el análisis multielemental

Gloria Estopañán Muñoz
Responsable de la sección de ensayos físico-químicos
Unidad de Calidad y Seguridad Alimentaria
Centro de Investigación y Tecnología Agroalimentaria de Aragón

CONTAMINANTE

- Una sustancia que se encuentra en un medio al cual no pertenece o que lo hace a niveles que pueden causar efectos adversos para la salud o el medio ambiente.
- Los **metales pesados** son un grupo de **elementos químicos** que presentan una densidad relativamente alta y cierta toxicidad para los seres humanos y pueden ser considerados contaminantes

METAL PESADO

Los metales pesados tóxicos más conocidos son el **mercurio**, el **plomo**, y el **cadmio**. También se suele incluir un semimetal como es el **arsénico** y, en raras ocasiones, algún no metal como el **selenio**.

A veces también se habla de contaminación por metales pesados incluyendo otros elementos tóxicos más ligeros, como el **berilio** o el **aluminio**.

- ❖ No se degradan y se acumulan hasta concentraciones dañinas en medio ambiente y en organismos.

ORIGEN

CORTEZA TERRESTRE

Erosión, volcanes
Actividad minera
Actividad agrícola
Actividad industrial
Medicina

**SUELO y AGUAS
ORGANISMOS
ALIMENTOS**



TOXICIDAD

- ❖ SISTEMA NERVIOSO
- ❖ SISTEMA RENAL
- ❖ APARATO DIGESTIVO
- ❖ EFECTOS TERATOGENICOS
- ❖ PROBLEMAS VASCULARES
- ❖ PROBLEMAS REPRODUCTORES
- ❖ CARCINOGENESIS

DEMANDA ANALÍTICA

Exigencia de control de metales pesados:

- Legislación comunitaria de obligado cumplimiento en la UE (Reglamento 1881/2006)
- Real Decreto 140/2003, por el que se establecen criterios sanitarios para el agua de consumo
- Legislación nacional específica (RTS, normas de calidad) con criterios concretos de cumplimiento
- Autocontrol en industria agroalimentaria
- Exigencias del mercado (importación y exportación)

Otros: proyectos de investigación, proyectos con empresas

ANÁLISIS ELEMENTAL

- ✓ Espectroscopia atómica es la técnica más común en el análisis elemental
- ✓ Técnicas basadas en la detección de fotones
 - espectrometría de emisión atómica
 - espectrometría de absorción atómica
- ✓ Técnicas basadas en la detección de iones
 - espectrometría de masas inorgánica

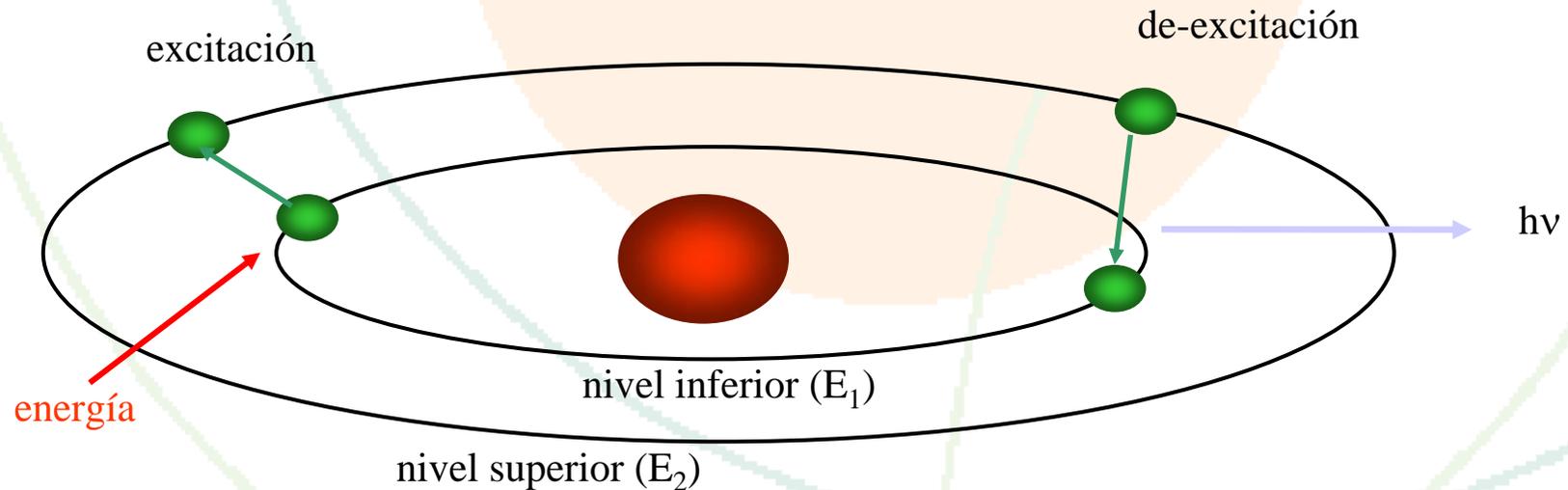
TÉCNICAS PRINCIPALES

- Espectrometría de absorción atómica-Llama (F-AAS)
- Espectrometría de absorción atómica-Horno de grafito (GF-AAS)
- Espectrometría de emisión atómica-Plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)
- Espectrometría de masas- Plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

EMISIÓN ATÓMICA (AES)

- La energía que un átomo pierde cuando pasa de un nivel de energía elevado E_n a otro nivel de energía inferior E_m genera un espectro de emisión.
- La energía se libera en forma de rayos de luz con una longitud de onda, es decir, fotones con una frecuencia y cargados de energía.
- El número de fotones emitidos es proporcional al número de átomos del elemento presente.

EMISIÓN ATÓMICA (AES)



$$E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

ν : frecuencia

λ : longitud de onda

c : velocidad de la luz

h : constante de Planck

EMISIÓN ATÓMICA (AES)

Cada espectro de emisión está compuesto de líneas espectrales descritas para cada elemento

- ✓ análisis cualitativo: correlación de línea
- ✓ análisis cuantitativo: intensidad de línea.

FUENTE DE RADIACIÓN EN AES

Para análisis de líquidos esta fuente es el **PLASMA**

- Disociación del compuesto en átomos libres con elevadas temperaturas cinéticas
- Transferir energía a los átomos libres para generar excitación de los electrones de las capas exteriores de los átomos.
- La fuente de radiación actúa como reservorio de energía

PLASMA

- El plasma es un gas ionizado, electricamente neutral, con altas temperaturas cinéticas ($> 5000^{\circ} \text{K}$)
- El gas más usado es el argón. Es monoatómico, inerte y con alta energía de ionización (15.6 eV). Ventajas de este gas:
 - Espectro simple que no produce interferencias
 - No forma compuestos estables con otros elementos
 - Menor coste que otros gases ya que es abundante (1% en el aire)
 - Capacidad de atomizar, ionizar y excitar la mayoría de los elementos

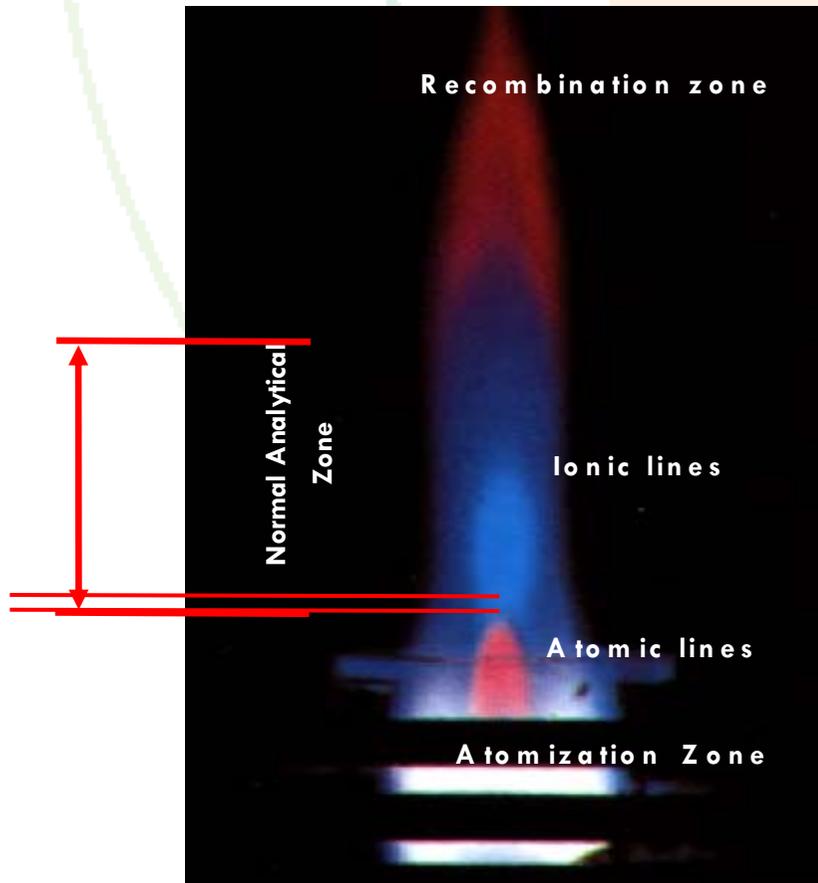
PLASMA



Un flujo de Ar circula a través de un tubo de cristal, dentro de un solenoide. Se crea un campo magnético inductivo dentro del tubo que sujeta los electrones producidos y circulan a través de eje del tubo describiendo circuitos anulares. Colisionan, calientan e ionizan otros átomos del gas.

El plasma se mantiene por si mismo.

PLASMA



❖ Visión radial del plasma (VISIÓN LATERAL)

Zona de radiación inicial (baja temperatura, el proceso de atomización sin completar)

Zona analítica normal (área óptima, pocas interferencias)

Zona de recombinación o cola de plasma (temperatura bajas, óxidos y recombinación)

ESPECTRÓMETRO ICP-AES

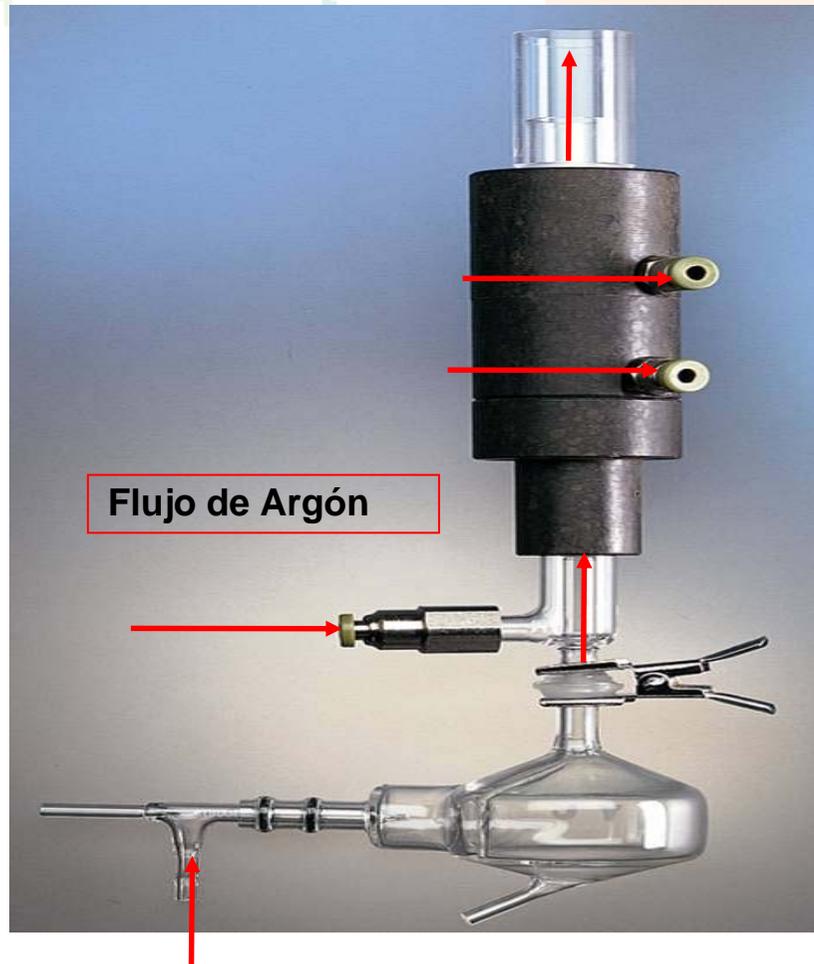


ESPECTRÓMETRO ICP-AES

Se compone de cuatro partes:

1. Un sistema que transporta la muestra al plasma
2. Un generador que aplica energía al plasma
3. Un sistema óptico que analiza el espectro emitido por el plasma
4. Un sistema que procesa la señal para un análisis cualitativo y cuantitativo de la radiación emitida

INTRODUCCIÓN DE MUESTRA

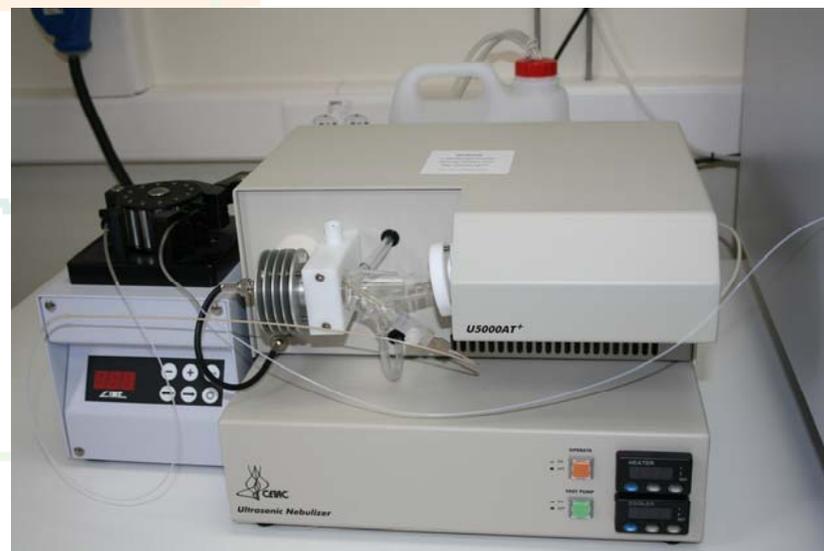


- Nebulizador que crea aerosol
- Cámara de nebulización que clasifica las gotas
- Un dispositivo de vaina que envuelve al aerosol
- Un quemador o antorcha para introducir el aerosol en el plasma

INTRODUCCIÓN DE MUESTRA

Nebulizador:

- ✓ nebulizador concéntrico (vidrio, estándar)
- ✓ nebulizador de flujo paralelo (Peek o teflón)
- ✓ Nebulizador ultrasónico



INTRODUCCIÓN DE MUESTRA

Diferentes tipos de cámara:

cámara ciclónica, estándar (efecto ciclón, sólo las gotas más pequeñas entran en el sistema)

cámara específica CMA (generadora de hidruros para análisis de elementos que forman hidruros y a la vez se analizan los elementos normales, no hidruros)

❖ Hg mejorado de 7 a 30 veces



INTRODUCCIÓN DE MUESTRA

- Humidificador de argón,
Indicado para soluciones
acuosas con altas
concentraciones de sal, > 5
g/L.
- Dispositivo de gas de vaina,
envuelve al aerosol con gas
argón. Concentra el aerosol en
la parte central de la antorcha.



ANTORCHA

Puede desmontarse por completo y está compuesta por tres tubos concéntricos:

1. Tubo exterior de cuarzo, recibe tangencialmente el argón enfriador
2. Tubo intermedio de cuarzo, fluido auxiliar que eleva el cono de plasma del inyector (soluciones orgánicas)
3. Tubo central o inyector de alúmina, donde va la muestra

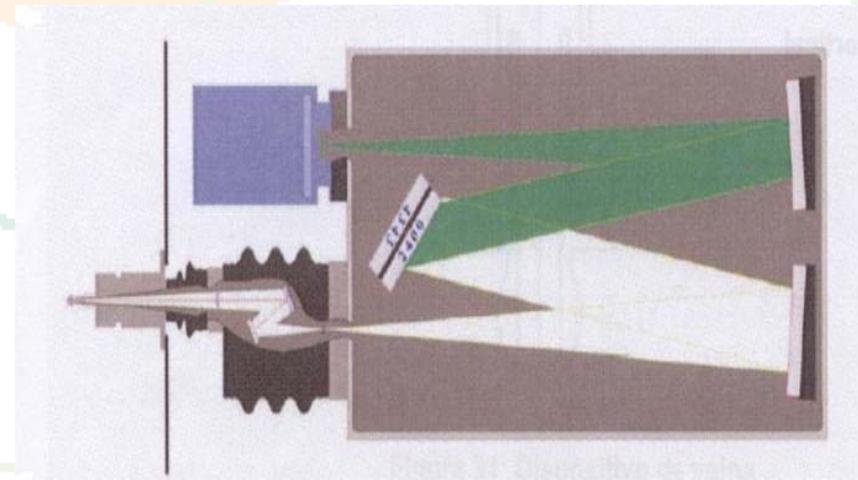


SISTEMA ÓPTICO

Se compone de tres partes:

- ✓ El sistema de iluminación
- ✓ El sistema de dispersión
- ✓ El detector

Óptica Czerny -Turner



SISTEMA ÓPTICO

El **SISTEMA DE LUMINACION** lleva la luz emitida por el plasma al sistema dispersivo. Está compuesto por un espejo que crea la imagen óptica del plasma en la rendija de entrada del espectrómetro. Permite la observación de los 6mm de altura de la zona de visión óptima del plasma.

Esta visión se traspone sobre la altura completa del detector de 512 píxel.

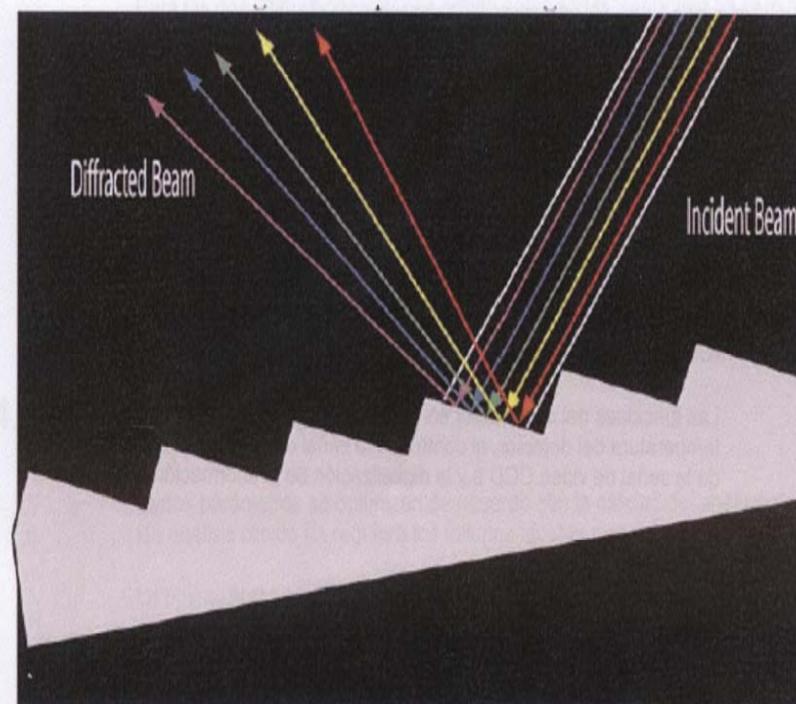
SISTEMA ÓPTICO

SISTEMA DISPERSIVO:

El núcleo del sistema es la red de difracción.

La red divide la luz blanca en un espectro de color, esto permite separar varias longitudes de onda emitidas por la muestra que se analiza.

Hay dos redes de difracción (2400 y 4320 líneas/mm)



SISTEMA ÓPTICO

El **DETECTOR** es un CCD (Charge-couple devices), cámara equipada con 2048x512 píxels, es capaz de analizar ventanas de longitud de onda de hasta 16nm.

Los píxel en este detector tienen un tamaño de $13.5\mu\text{m} \times 13.5\mu\text{m}$. La resolución óptica es de unos 10 pm montado junto a la óptica Czerny-Turner de alta resolución y luminosidad.

Este detector permite el análisis multilíneas.

PROCESADO DE SEÑAL

HERRAMIENTAS SOFTWARE:

- MASTER(Multi-line Analysis, Selection Tool for Enhanced Reliability)
- CALSTAT (CALibration STATistics)
- SOS (Statistical Outlier Survey)

M.A.S.T.E.R

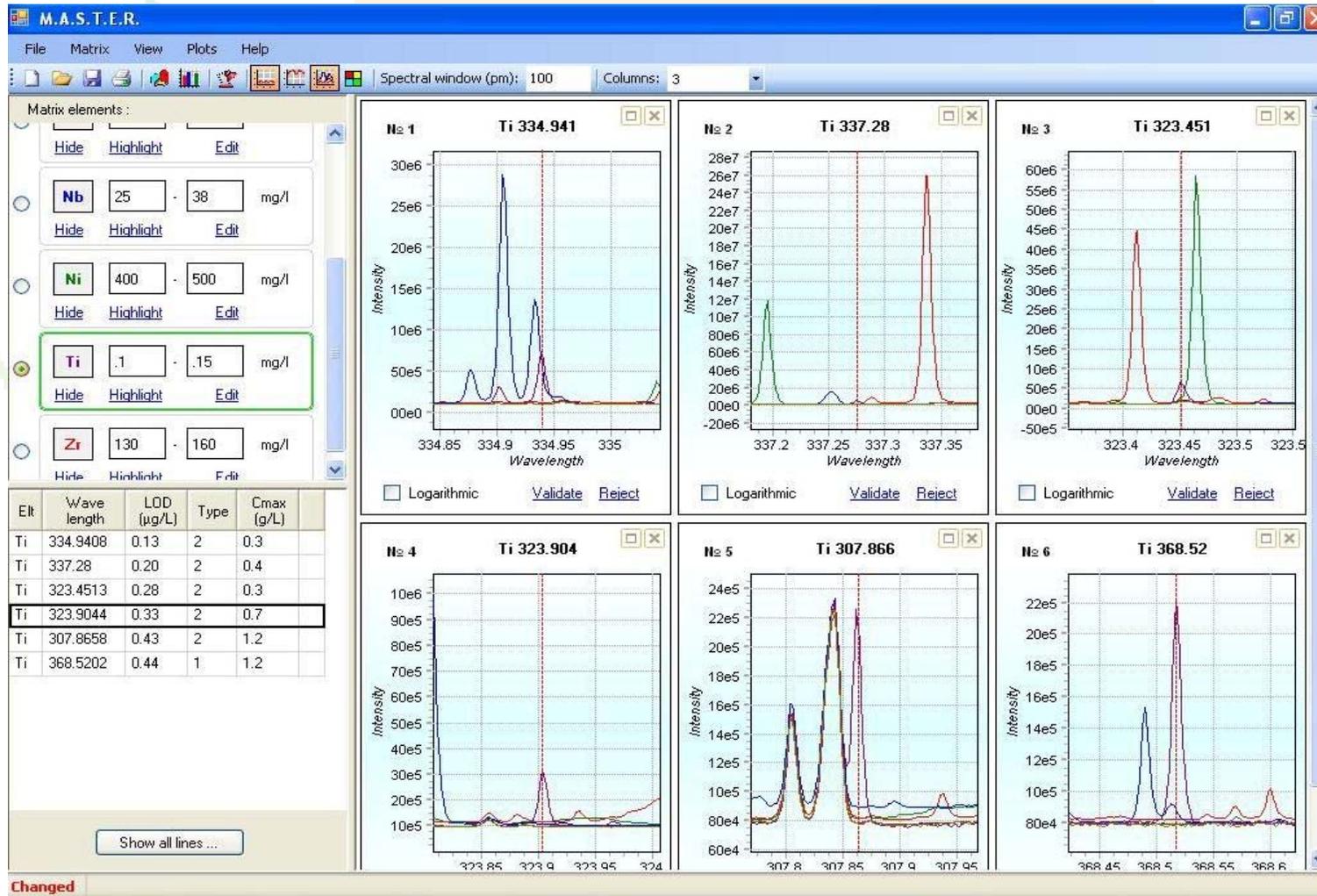
Multi-line Analysis, Selection Tool for Enhanced Reliability

- Base de datos de espectros que permite una selección multilíneas en función de la concentración de cada elemento y la influencia de la matriz.
- Simplifica el desarrollo y la validación de nuevas aplicaciones o cambios en aplicaciones de rutina
- No se necesita ninguna muestra ni patrón para la optimización del perfil, evitando experimentación.

M.A.S.T.E.R

- ✓ Información del técnico
 - Elementos
 - Rango de concentración
- ✓ Proceso de filtrado para seleccionar líneas
 - Sensibilidad adecuada
 - Libre de interferencias espectrales
- ✓ Se muestra el espectro “sintético”
 - Líneas y sus alrededores
 - Validación de líneas y corrección de fondo, si es posible.

M.A.S.T.E.R



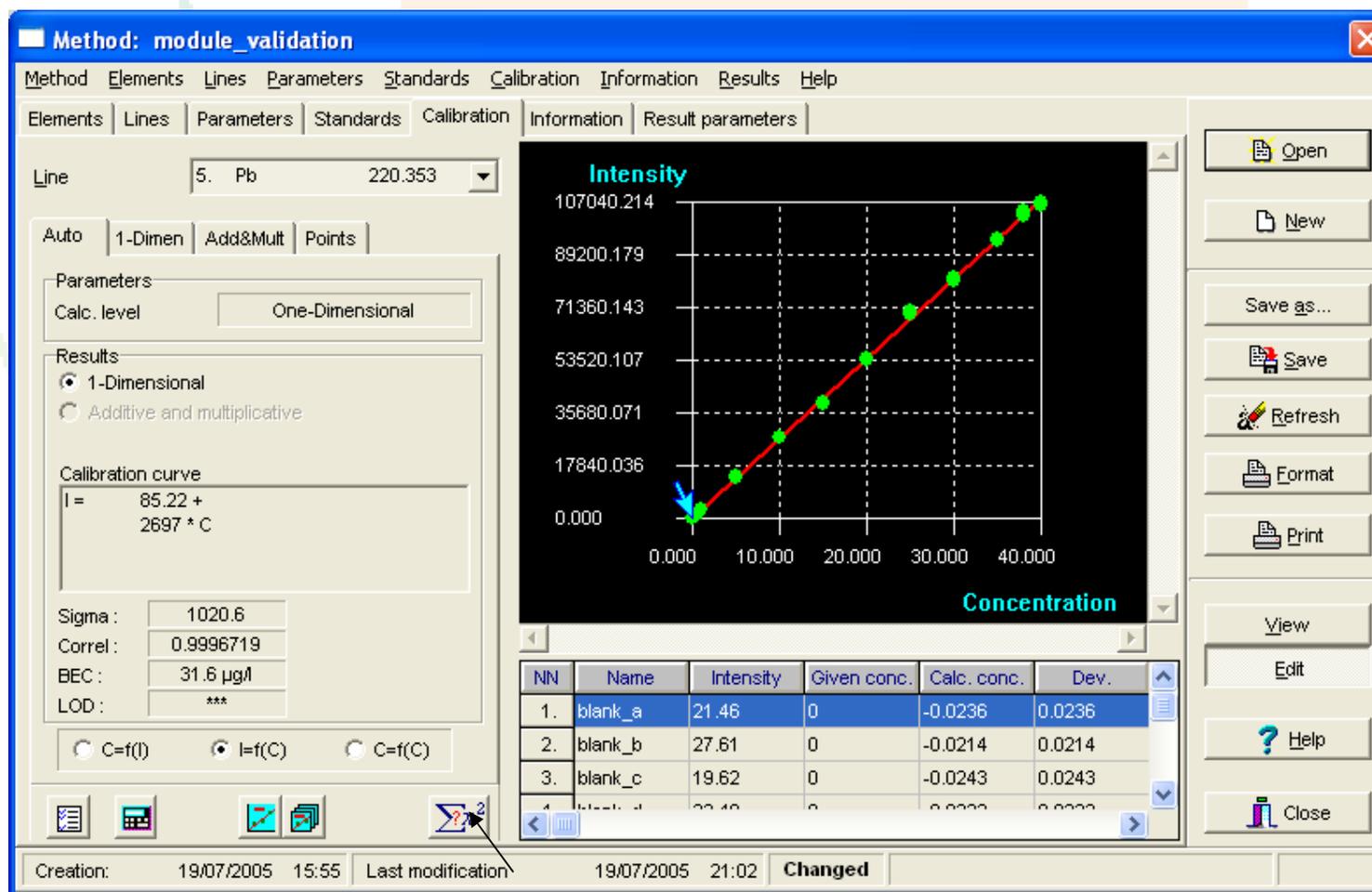
C.A.L.S.T.A.T

CALibration STATistics:

Evalúa la calibración mediante cálculos automáticos

- ❖ Incertidumbre de pendiente y ordenada
- ❖ Prueba de Cochran y uso de factores de peso en la regresión (ponderación)
- ❖ Linealidad (estudio varianzas ANOVA)
- ❖ Análisis de residuos
- ❖ Intervalos de predicción
- ❖ Incertidumbre debida a la calibración
- ❖ Incertidumbre sobre la concentración

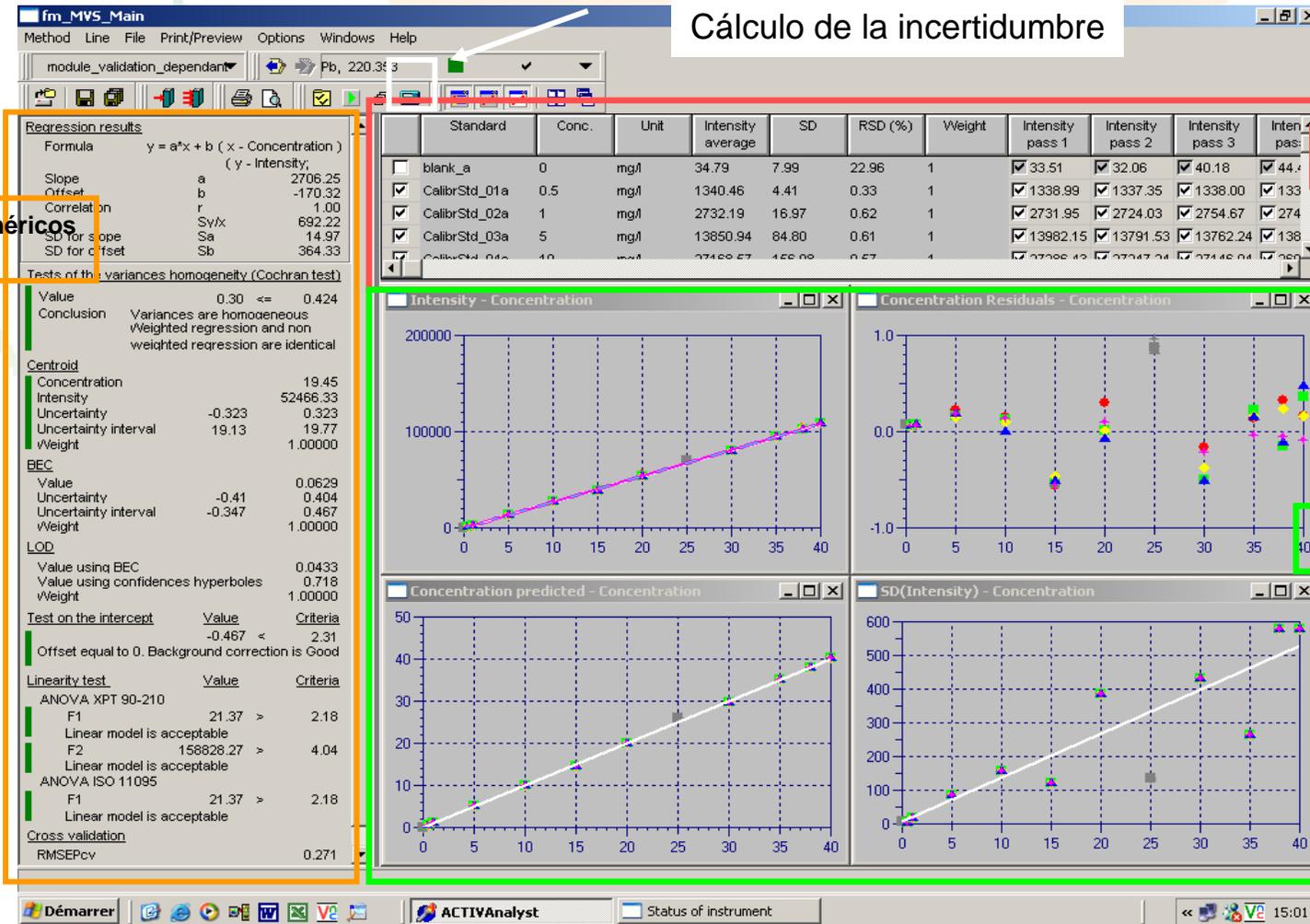
C.A.L.S.T.A.T



Herramienta CALSTAT

C.A.L.S.T.A.T

Cálculo de la incertidumbre



The screenshot displays the ACTIVAnalyst software interface. The main window is titled 'fm_MVS_Main' and shows a menu bar (Method, Line, File, Print/Preview, Options, Windows, Help) and a toolbar. The central area is divided into several panels:

- Regression results:** Shows the formula $y = a \cdot x + b$ and various statistical parameters: Slope (a = 2706.25), Offset (b = -170.32), Correlation (r = 1.00), SD for slope (Sa = 14.97), and SD for offset (Sb = 364.33). It also includes tests for variances homogeneity (Cochran test) and linearity.
- Data Table:** A table with columns: Standard, Conc., Unit, Intensity average, SD, RSD (%), Weight, Intensity pass 1, Intensity pass 2, Intensity pass 3, and Intensity pass 4. It lists several calibration standards (CalibrStd_01a to 04a) with their respective concentrations and intensity values.
- Intensity - Concentration:** A scatter plot showing a strong positive linear correlation between concentration and intensity.
- Concentration Residuals - Concentration:** A residual plot showing the difference between observed and predicted values, with points scattered around zero.
- Concentration predicted - Concentration:** A plot showing the difference between predicted and actual concentrations, with points clustered around zero.
- SD(Intensity) - Concentration:** A plot showing the standard deviation of intensity versus concentration, indicating a linear relationship.

Resultados numéricos

Datos

Gráficos

S.O.S

Statistical Outlier Survey

- ❖ Rechazo estadístico de valores atípicos
- ❖ Permite análisis multilínea con resultados fiables
- ❖ Prueba ANOVA (análisis de la varianza), se ejecuta automáticamente en líneas
- ❖ Resultados como la media de las líneas restantes



S.O.S

Element	Conc (ppm)	SD (ppm)	RSD (%)
B 182.529	2.479	0.02	0.85
B 182.579	2.432	0.03	1.15
B 208.891	1.147	0.06	5.29
B 208.957	-5.735	0.07	1.14
B 249.677	2.647	0.02	0.58
B 249.773	2.521	0.01	0.3
B	2.5		

4 valores detectados
y rechazados

Valor esperado: 2.53 mg/Kg

¿Por qué se oferta ICP-AES?

- Una de las ventajas del plasma es la alta temperatura del plasma (cerca de 10000°K) y la posibilidad de excitar más de 70 elementos de la tabla periódica.
- Posibilidad de estudiar mayoritarios y minoritarios en análisis conjuntos de una forma cómoda y rápida y sobre diferentes muestras (consumo de argón).
- Control y cambio automático de los parámetros del equipo para las diferentes líneas espectrales dentro de un mismo método.

¿Por qué se oferta ICP-AES?

- Límites de detección óptimos para muchas aplicaciones. Los accesorios adquiridos mejoran la sensibilidad del equipo, cuando se requiere.
- El análisis multilíneas permite un uso óptimo de toda la información disponible en el plasma.
- Herramientas del software que facilitan el desarrollo del método, su validación y el análisis de rutina.

¿Por qué se oferta ICP-AES?

Limite de detección teórico en ug/L:

- Plomo 2.5
- Cadmio 0.2
- Mercurio 0.7
- Selenio 5
- Aluminio 0.5
- Arsénico 5

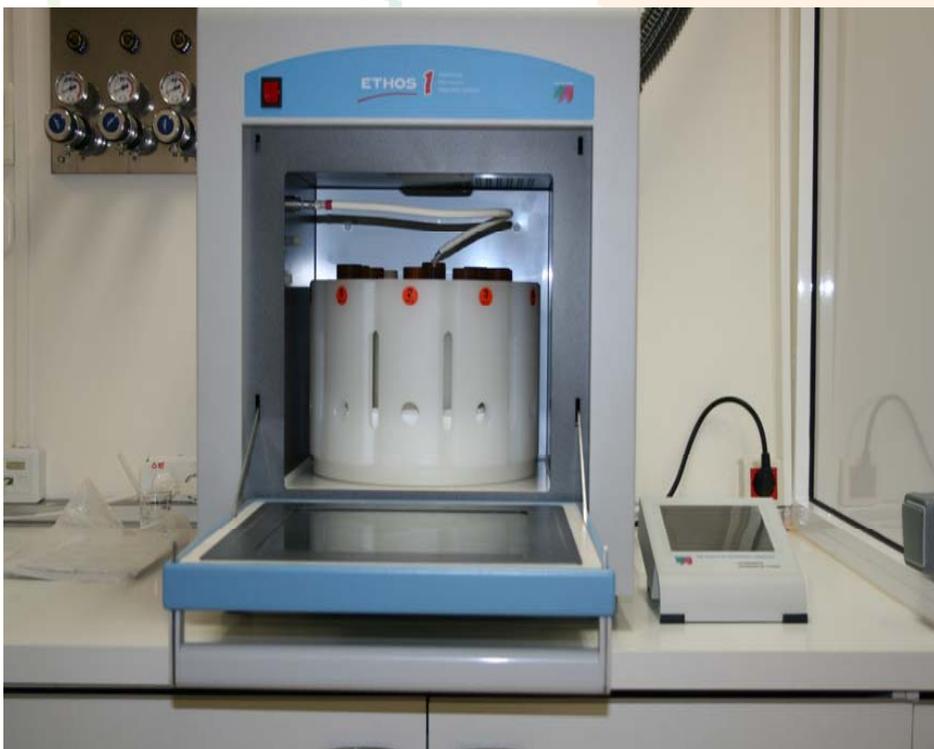
PROCESADO DE MUESTRA

- ✓ Mineralización vía húmeda con ácidos (utilizan sus propiedades oxidantes o reductoras)

Sistemas cerrados de microondas

- ✓ Mineralización por calcinación a alta temperatura con recuperación ácida de cenizas.
- Cantidad de ácido debe ser tan baja como sea posible para asegurar mínima perturbación del plasma (HNO_3 , HCl , HClO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4)

PROCESADO DE MUESTRA



MICROONDAS

Combinación de potencia y temperatura en vaso cerrado.

Digestión ácida más rápida y a menor temperatura. Se minimizan las pérdidas de volátiles.

METODO ANALÍTICO

Para el desarrollo y validación de los métodos se pueden seguir varias directrices:

- ✓ Decisión de la Comisión de 12 de agosto de 2002, por la que se aplica la Directiva 96/23/CE sobre funcionamiento de métodos analíticos
- ✓ Normas ISO/UNE (guías)
- ✓ Bibliografía técnica
- ✓ Bibliografía científica

APLICACIONES ANALITICAS

- ❖ Información al consumidor en el etiquetado de los productos alimenticios
- ❖ Estudio multielemental en alimentos
- ❖ Estudio multielemental en agricultura (suelos, plantas)
- ❖ Estudio multielemental en muestras biológicas (suero, orina, matrices orgánicas)
- ❖ Estudio multielemental en cerámicas, vidrio, cementos, geología, soluciones químicas



**GOBIERNO
DE ARAGON**

Departamento de Ciencia,
Tecnología y Universidad

GRACIAS POR SU ATENCIÓN

gestopanan@aragon.es



Fundación **AulaDei**
PARQUE CIENTÍFICO TECNOLÓGICO



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y TECNOLOGÍA
AGROALIMENTARIA DE ARAGÓN