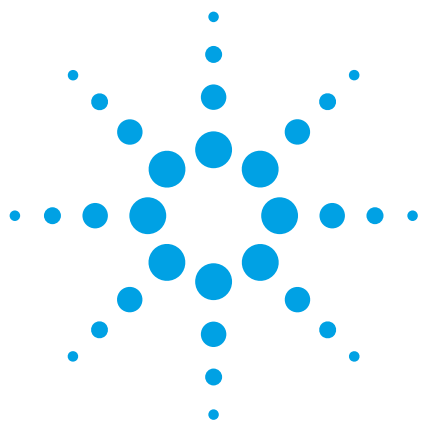




# **Determinación de metales en vino con el espectrómetro de emisión atómica de plasma de microondas Agilent 4100**

## **Nota de aplicación**

Agricultura y ciencia de los alimentos

### **Autores**

Neli Drvodelic y John Cauduro

Agilent Technologies  
Mulgrave, Victoria (Australia)



## **Introducción**

La concentración de determinados metales en el vino resulta de gran interés debido a la influencia que ejercen sobre el proceso de elaboración de vino. Durante todo ese proceso, se debe realizar un control analítico estricto del contenido de ciertos elementos a nivel de trazas. Por ejemplo, algunos metales, como el potasio, el calcio y el hierro, pueden formar precipitados, producir turbidez o afectar al sabor.

El vinicultor tiene que controlar adecuadamente el proceso de elaboración para poder garantizar la calidad del producto. Durante la vendimia, época en la cual la monitorización de elementos traza resulta más crítica, el tiempo de procesamiento de la muestra (y también, aunque en menor medida, el número de muestras analizadas) se convierte en un parámetro importante. La mayoría de los laboratorios enológicos son de tamaño pequeño o mediano, por lo que suelen buscar sistemas que ofrezcan facilidad de uso y no requieran demasiada infraestructura.



**Agilent Technologies**

La determinación de metales en vino puede realizarse por medio de diversas técnicas analíticas<sup>1-10</sup>. La técnica más habitual es la absorción atómica de llama (FAA). En ocasiones, los grandes laboratorios centrales recurren a la técnica ICP-OES si es necesario analizar un número importante de muestras; no obstante, la opción preferida suele ser disponer de un sistema de análisis elemental en las proximidades de la bodega durante la vendimia.

En este artículo se describe un método analítico alternativo, más seguro y más económico para determinar metales en vino con el espectrómetro de emisión atómica de plasma de microondas (MP-AES) Agilent 4100.

## **¿Qué técnica de medida es la más adecuada para usted?**

Existen muchos factores que deben tenerse en cuenta a la hora de seleccionar la técnica analítica idónea. En muchos casos, habrá varias técnicas que proporcionen un rango de detección adecuado, por lo que la elección dependerá de factores como los requisitos del número de muestras analizadas, la facilidad de uso, los requisitos de infraestructura y los costes operativos.

La técnica MP-AES ofrece unos costes operativos notablemente menores que las técnicas FAA e ICP-OES, ya que utiliza nitrógeno que puede suministrarse por medio de un generador de nitrógeno. Esto elimina la necesidad de tener que realimentar continuamente gas o utilizar gases inflamables (necesarios para la técnica FAA), lo que mejora la seguridad y permite que el sistema funcione sin supervisión, incluso fuera del horario de trabajo del laboratorio. Los bajos requisitos de infraestructura asociados a la técnica MP-AES hacen que también resulte idónea en lugares apartados en los que recibir un suministro de gases especiales y caros pueda resultar difícil.

El sistema MP-AES 4100 se sitúa entre los sistemas FAA e ICP-OES en muchos aspectos, como la potencia de detección, el intervalo dinámico y la velocidad de análisis. En lo que respecta a estos parámetros indicadores clave, la técnica MP-AES constituye una alternativa perfecta a las técnicas FAA e ICP-OES.

Estas características hacen que la técnica MP-AES resulte atractiva tanto para muchos laboratorios pequeños y medianos, en especial para aquellos ubicados en lugares apartados, como para un número cada vez mayor de laboratorios que buscan minimizar sus costes operativos.

## **Experimento**

### **Instrumentación**

Las medidas se realizaron con un sistema MP-AES Agilent 4100 y el nitrógeno se suministró desde un recipiente dewar. El espectrómetro de emisión atómica de plasma de microondas MP-AES 4100 es un instrumento compacto de sobremesa que genera un potente plasma de nitrógeno excitado magnéticamente. Si se utiliza el instrumento junto con el generador de nitrógeno Agilent 4100 opcional, eso reducirá aún más los costes operativos.

El sistema de introducción de muestras utilizado para esta aplicación estuvo compuesto por una antorcha estándar, una cámara de nebulización ciclónica de vidrio de doble paso y un nebulizador OneNeb inerte.

La determinación analítica de Ca, K, Na y Mg se mejoró gracias al uso de un supresor de ionización, que se mezcló con la muestra mediante la bomba peristáltica de tres canales y una unión en T, antes de proceder a su nebulización. Como supresor de ionización se utilizó una solución de Cs al 0,1 % en p/v (CsCl Analar, Merck).

El módulo de control de gas externo (EGCM) se usó para inyectar aire en el plasma al analizar la matriz de vino diluida, que contenía una pequeña cantidad de alcohol. La inyección de aire evita la acumulación de carbono en la antorcha, lo que garantiza la obtención de resultados estables al analizar estas muestras durante un período de tiempo extenso.

La inyección de aire también reduce las emisiones de ruido de fondo generadas por los compuestos orgánicos presentes en la muestra. El software del instrumento controla automáticamente el módulo EGCM, de forma que solo exige una interacción mínima con el usuario.

Dada la baja cantidad de alcohol presente en las muestras diluidas de vino, se seleccionó una velocidad de inyección de aire menor que el valor predeterminado para cada longitud de onda.

En la tabla 1 se indican las condiciones de funcionamiento del instrumento.

Tabla 1. Condiciones de funcionamiento del sistema MP-AES Agilent 4100

| Parámetro                                | Valor                             |         |         |         |         |
|------------------------------------------|-----------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Elemento                                 | Ca                                | K       | Na      | Mg      | Fe      |
| Longitud de onda (nm)                    | 396,847                           | 769,897 | 589,592 | 285,213 | 371,993 |
| Ajuste del módulo EGCM                   | Bajo                              | Bajo    | Bajo    | Bajo    | Medio   |
| Nebulizador                              | OneNeb                            |         |         |         |         |
| Cámara de nebulización                   | Ciclónica de vidrio de doble paso |         |         |         |         |
| Velocidad de la bomba                    | 15 rpm                            |         |         |         |         |
| Tubo de muestra                          | Naranja/verde                     |         |         |         |         |
| Tubo de residuos                         | Azul/azul                         |         |         |         |         |
| Tiempo de lectura                        | 1-10 segundos*                    |         |         |         |         |
| Número de repeticiones                   | 3                                 |         |         |         |         |
| Tiempo de toma de muestra                | 15 segundos                       |         |         |         |         |
| Tiempo de estabilización                 | 20 segundos                       |         |         |         |         |
| Bombeo rápido durante la toma de muestra | Activo                            |         |         |         |         |
| Corrección del ruido de fondo            | Automática                        |         |         |         |         |

\* Puede variar en función de las concentraciones de las muestras.

Con fines comparativos, también se analizaron las muestras con un instrumento ICP-OES Agilent 725 de visión radial y un espectrómetro FAA Agilent 240FS.

### Preparación de patrones y muestras

Para este estudio, se seleccionaron varias muestras de vino tinto y blanco.

- Vino 1: Shiraz.
- Vino 2: Cabernet Sauvignon.
- Vino 3: Chardonnay.
- Vino 4: Sauvignon Blanc.
- Vino 5: Viognier.

Además, se analizaron dos muestras certificadas de referencia (CRM) para validar el método:

- Vino tinto: TM-Wine-R1A (Spex CertiPrep).
- Vino blanco: TM-Wine-W1A (Spex CertiPrep).

Para los análisis MP-AES e ICP-OES, las muestras se desgasificaron en un baño de ultrasonidos y, a continuación, se diluyeron con una solución de  $\text{HNO}_3$  al 5 % (Suprapur, Merck), con un factor de dilución de 1/10 (v/v). Los patrones y los blancos se prepararon en soluciones con un 5 % (v/v) de  $\text{HNO}_3$  y un 2 % v/v de etanol (Merck), para obtener una matriz con un contenido de alcohol idéntico al de las muestras de vino. La adición de etanol a la solución de  $\text{HNO}_3$  al 5 % tiene que realizarse con cuidado. Debe añadirse gradualmente, gota a gota, con una pipeta de Pasteur.

Para el análisis mediante AA también se desgasificaron las muestras; la preparación adicional necesaria para analizar muestras mediante AA depende del elemento de interés.

- Para determinar el contenido de Ca, las muestras se diluyeron con una solución de  $\text{HNO}_3$  al 5 % y 2000 mg/l de Sr (cloruro de estroncio; reactivo de laboratorio de BDH), con un factor de dilución de 1/10.
- Para determinar el contenido de K y Na, las muestras se diluyeron con una solución de  $\text{HNO}_3$  al 5 % y 1000 mg/l de Cs, con un factor de dilución de 1/10.
- Para determinar el contenido de Mg y Fe, las muestras se diluyeron con una solución de  $\text{HNO}_3$  al 5 %, con un factor de dilución de 1/10.

Los patrones de calibración y los blancos se prepararon para realizar calibración en matriz, tal como se explicó anteriormente.

## Resultados

### Límite de detección del método

El límite de detección del método (MDL) se expresa como tres veces la desviación estándar de diez medidas repetidas del blanco. Las longitudes de onda analíticas utilizadas y el valor MDL de la técnica MP-AES se indican en la tabla 2.

Tabla 2. Límites de detección del método (MDL) de la técnica MP-AES.

| Elemento | Longitud de onda (nm) | MDL ( $\mu\text{g/l}$ ) |
|----------|-----------------------|-------------------------|
| Ca       | 396,847               | 8                       |
| K        | 769,897               | 110                     |
| Na       | 589,592               | 15                      |
| Mg       | 285,213               | 11                      |
| Fe       | 371,993               | 15                      |

### Muestras certificadas de referencia y muestras de vino

La precisión de la medida de metales en las muestras de vino mediante MP-AES se verificó por medio del análisis de CRM de vino tinto y blanco. Se obtuvo una buena concordancia con los valores certificados, con recuperaciones entre el 94 y el 110 % (véase la tabla 3). En la tabla 4 se indican los resultados del análisis de las muestras de vino mediante las tres técnicas. Para los cinco vinos analizados, los resultados de la técnica MP-AES mostraron una buena concordancia con los resultados de las técnicas AA e ICP-OES.

**Tabla 3.** Análisis de los patrones certificados mediante MP-AES

| Elemento  | Medida<br>mg/l | CRM TM-Wine-W1A<br>mg/l | Recuperación (%) |
|-----------|----------------|-------------------------|------------------|
| <b>Ca</b> | 79 ± 1         | 82,2 ± 2                | 96               |
| <b>K</b>  | 980 ± 23       | 939 ± 142               | 104              |
| <b>Na</b> | 27,6 ± 0,4     | 25,1 ± 3                | 110              |
| <b>Mg</b> | 119 ± 1        | 123 ± 3                 | 97               |
| <b>Fe</b> | 2,03 ± 0,01    | 1,97 ± 0,2              | 103              |
| Elemento  | Medida<br>mg/l | CRM TM-Wine-R1A<br>mg/l | Recuperación (%) |
| <b>Ca</b> | 47 ± 0,31      | 50 ± 2                  | 94               |
| <b>K</b>  | 1160 ± 32      | 1120 ± 142              | 104              |
| <b>Na</b> | 21,0 ± 0,4     | 22,4 ± 3                | 96               |
| <b>Mg</b> | 127 ± 1        | 123 ± 3                 | 103              |
| <b>Fe</b> | 2,43 ± 0,03    | 2,49 ± 0,2              | 98               |

**Tabla 4.** Comparación del análisis de las muestras de vino mediante las tres técnicas

| Elemento      | Concentración (mg/l) |          |             |
|---------------|----------------------|----------|-------------|
|               | MP-AES 4100          | AA 240FS | ICP-OES 725 |
| <b>Vino 1</b> |                      |          |             |
| <b>Ca</b>     | 52                   | 52       | 54          |
| <b>K</b>      | 1205                 | 1116     | 1112        |
| <b>Na</b>     | 37                   | 37       | 35          |
| <b>Mg</b>     | 148                  | 149      | 150         |
| <b>Fe</b>     | 1,2                  | 1,1      | 1,0         |
| <b>Vino 2</b> |                      |          |             |
| <b>Ca</b>     | 6,6                  | 6,9      | 6,9         |
| <b>K</b>      | 1206                 | 1197     | 1154        |
| <b>Na</b>     | 30                   | 34       | 32          |
| <b>Mg</b>     | 103                  | 100      | 102         |
| <b>Fe</b>     | 2,2                  | 2,2      | 2,0         |
| <b>Vino 3</b> |                      |          |             |
| <b>Ca</b>     | 56                   | 59       | 59          |
| <b>K</b>      | 900                  | 848      | 839         |
| <b>Na</b>     | 34                   | 33       | 31          |
| <b>Mg</b>     | 87                   | 86       | 90          |
| <b>Fe</b>     | 0,9                  | 0,9      | 0,7         |
| <b>Vino 4</b> |                      |          |             |
| <b>Ca</b>     | 70                   | 70       | 77          |
| <b>K</b>      | 756                  | 718      | 741         |
| <b>Na</b>     | 10                   | 11       | 9,0         |
| <b>Mg</b>     | 78                   | 77       | 83          |
| <b>Fe</b>     | 0,4                  | 0,4      | 0,3         |
| <b>Vino 5</b> |                      |          |             |
| <b>Ca</b>     | 32                   | 31       | 34          |
| <b>K</b>      | 689                  | 627      | 661         |
| <b>Na</b>     | 48                   | 48       | 45          |
| <b>Mg</b>     | 121                  | 125      | 134         |
| <b>Fe</b>     | 1,8                  | 1,7      | 1,7         |

## Conclusión

La técnica MP-AES resulta precisa y fiable para esta aplicación y constituye una alternativa idónea a las técnicas FAA e ICP-OES. Los resultados del análisis de las muestras certificadas ofrecieron una buena concordancia con los valores de referencia; asimismo, se observó una buena concordancia entre los resultados obtenidos para las distintas muestras de vino con las tres técnicas.

La técnica MP-AES también ofrece importantes ventajas en comparación con la técnica FAA, utilizada habitualmente, entre las que se incluyen las siguientes: mayor productividad, gracias a la enorme simplificación de la preparación de las muestras y al análisis multielemental sin supervisión; mayores prestaciones, gracias a la mejora de los límites de detección y al mayor intervalo dinámico lineal; y reducción de los costes de mantenimiento y operativos, ya que únicamente requiere nitrógeno y elimina la necesidad de usar gases inflamables, como el acetileno y el óxido nitroso.

## Referencias

1. "Use and limitations of ICP-OES in wine analysis", H. Eschnauer, L. Jakob, H. Meierer y R. Neeb. *Mikrochimica Acta*, 111, **1989**, 291.
2. "Trace metal studies of selected white wines: an alternative approach", L. Sauvage, D. Frank, J. Stearne y M. B. Milikan. *Anal. Chim. Acta*, 458, **2002**, 223.
3. "Comparative spectrophotometric determination of the total iron content in various white and red Greek wines", K. A. Riganakos y P. G. Veltsistas. *Food Chemistry*, 82, **2003**, 637.
4. "Differentiation of sparkling wines (cava and champagne) according to their mineral content", *Talanta*, 377, **2004**, 377.
5. "Atomic Absorption Spectrometry in Wine Analysis – A Review", T. Stafilov, e I. Karadjova. *Maced. J. Chem. Chem. Eng*, 28, **2009**, 17-31.
6. "Metal contents in "oloroso" sherry wines and their classification according to provenance", P. Paneque, M. T. Alvarez-Sotomayor e I. A. Gómez, *Food Chem.*, 117, **2009**, 302.
7. "Metal content in southern Spain wines and their classification according to origin and ageing", P. Paneque, M. T. Alvarez-Sotomayor, A. Clavijo e I. A. Gómez. *Microchemical Journal*, 94, **2010**, 175.
8. "Elemental analysis of wines from South America and their classification according to country", F. R. S. Bentlin, F. H. Pulgati, V. L. Dressler y D. Pozebon. *J. Braz. Chem. Soc.*, 22, **2011**, 327.
9. "Content in metallic ions of wines from the Madeira and Azores archipelagos", *Food Chem.*, 124, **2011**, 533.
10. "Arsenic and other trace elements in wines of eastern Croatia", Z. Fiket, N. Mikac y G. Kniewald. *Food Chem.*, 126, **2011**, 941.

**[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)**

Agilent no se hace responsable de ningún error incluido en este documento ni de ningún daño incidental o consecuencial relacionado con la distribución, la aplicación o el uso de este material.

La información, las descripciones y las especificaciones de esta publicación están sujetas a modificación sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2013

Publicado el 3 de diciembre de 2013

Número de publicación: 5991-1586ES



**Agilent Technologies**