

# DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS PESADOS A NIVEL DE TRAZA EN MATERIAS PRIMAS CERÁMICAS

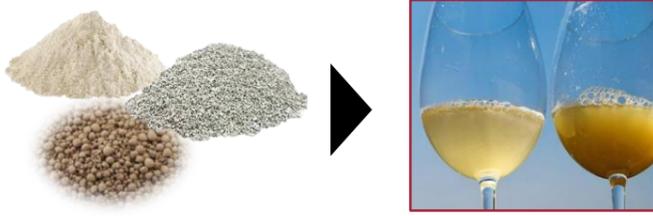
M.F. GAZULLA, M. RODRIGO, M.J. VENTURA, M. ORDUÑA, C. ANDREU

Instituto de Tecnología Cerámica (ITC) Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE).  
Universitat Jaume I. Castellón (Spain)

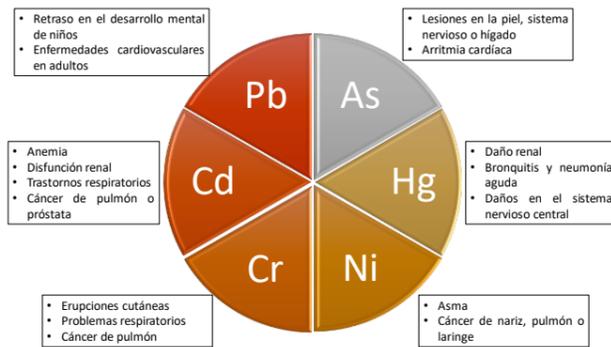


## 1. Introducción

Existen una serie de materias primas cerámicas que son utilizadas en la industria alimentaria como aditivos o coadyugantes tecnológicos (arcillas, caolines, sepiolitas, carbonatos de calcio, etc.).



Determinados elementos son perjudiciales para la salud y su concentración no debe exceder los valores límite permitidos.



El objetivo del presente estudio es desarrollar una metodología que permita alcanzar un límite de cuantificación de  $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  en todos los elementos de interés.

## 2. Desarrollo experimental

### Materiales de referencia certificados

Suministrador	Referencia	Elementos ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )					
		Pb	Ni	Cr	Cd	Hg	As
Interlaboratory Test for the Analysis of geological samples (GeoPT) organised by IAG (International Association of Geoanalysts) (United Kingdom)	GeoPT-24 (Londmyndian greywacke, OU-10)	26.9±0.9	17.7±0.5	34±1.2	2.8±0.4	-	-
	GeoPT-36a (Metal-rich sediment, SdAR-M2)	808±13	48.75±0.97	49.6±1.6	-	1.436±0.096	75.82±4.34
	GeoPT-40A (Calcareous organic-rich shale, ShTX-1)	6.05±0.58	74.92±2.56	29.65±0.26	2.02±0.12	-	15.05±0.84
Central Geological Laboratory of Mongolia (CGL) (Mongolia)	Granite (MGT-1)	24.81±0.69	5.76±0.28	182±7	(0.13)	-	2.28±0.24
	Basalt MBL-D	5.66±0.41	163±21	188±15	-	-	-
	Mercury Soil-2 (MS-2)	-	-	-	-	1.52±0.08	-
National Research Centre for Certified Reference Materials GBW (China)	Mercury Soil-3 (MS-3)	-	-	-	-	2.75±0.19	-
	GBW 07401 Soil	98±6	20.4±1.8	62±4	4.3±0.4	0.032±0.004	34 ± 4
	GBW 07103 Soil	31±3	2.3±0.8	3.6±0.9	0.029±0.009	0.0041±0.0012	2.1±0.4
	GBW 07405 Soil	552±29	40±4	118±7	0.45±0.06	0.29±0.03	412±16

### Métodos desarrollados

#### Método 1: Pastillas prensadas + medida por WD-FRX

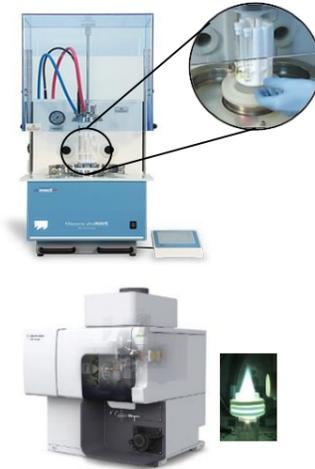


Variables a optimizar:

- Preparación pastillas
- Medida



#### Método 2: Digestión en ULTRAWAVE + medida por ICP-OES



Variables a optimizar en la digestión:

- Cantidad de muestra
- Tipo y mezcla de ácidos
- Adición de HF
- Volumen de ácidos
- Temperatura digestión
- Tiempo digestión

Variables a optimizar en la medida:

- Potencia del plasma
- Flujo del plasma
- Flujo del nebulizador
- Velocidad de la bomba

## 3. Resultados

En la tabla 1 se muestran los límites de cuantificación obtenidos en cada método desarrollado.

Tabla 1. Límites de cuantificación de los métodos

	$L_Q (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	
	ICP-OES <sup>[5]</sup>	WD-FRX <sup>[3]</sup>
As	1	2
Cd	1	1
Cr	1	2
Hg	1	3
Ni	1	3
Pb	1	1

En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos en la medida de 8 materiales de referencia certificados.

Tabla 2. Resultados ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) de los materiales de referencia analizados

	As			Cd			Cr			Hg			Ni			Pb		
	Cert	ICP-OES	WD-FRX	Cert	ICP-OES	WD-FRX	Cert	ICP-OES	WD-FRX	Cert	ICP-OES	WD-FRX	Cert	ICP-OES	WD-FRX	Cert	ICP-OES	WD-FRX
GeoPT-24	-	-	-	2.8	3.1	4	34	33	33	-	-	-	17.7	18.2	19	26.9	25.7	28
GeoPT-36A	75.8	76.9	74	5.1	5.0	5	49.6	49	54	1.436	1.3	<3	48.75	47.7	49	808	715	810
GBW 07401	34	36	33	4.3	4.6	4	62	66	64	0.032	<1	<3	20.4	21.7	19	98	101	97
GBW 07405	412	391	410	0.45	<1	<1	118	112	116	0.29	<1	<3	40	37	39	552	518	547
GBW 07103	2.1	2.4	3	0.029	<1	<1	3.6	3.3	5	0.0041	<1	<3	2.3	1.93	<3	31	29	32
CGL-008	2.28	1.8	3	0.13	<1	1	182	178	181	-	-	-	5.76	5.37	7	24.81	26	24
CGL-305	2.75	1.4	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CGL-304	1.52	2.6	<3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Se observa, por una parte, que existe una buena concordancia entre los valores certificados de los materiales de referencia analizados y los resultados obtenidos tanto mediante ICP-OES como mediante WD-FRX. Por otra parte, el análisis de materiales desconocidos muestra que no existen diferencias significativas entre ambos métodos, aunque cabe señalar que el método mediante ICP-OES presenta límites de cuantificación inferiores para el As, Cr, Hg y Ni.

En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos en el análisis de tres muestras desconocidas (un caolín, una arcilla y una sepiolita), mediante los métodos desarrollados por WD-FRX e ICP-OES.

Tabla 3. Resultados ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) en el análisis de tres materiales geológicos mediante los dos métodos desarrollados

	Caolín		Arcilla		Sepiolita	
	ICP-OES	WD-FRX	ICP-OES	WD-FRX	ICP-OES	WD-FRX
As	3 ± 1	3 ± 2	4 ± 1	3 ± 2	3 ± 1	5 ± 2
Cd	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Cr	25 ± 3	28 ± 3	39 ± 4	43 ± 3	42 ± 5	43 ± 3
Hg	<1	<3	<1	<3	<1	<3
Ni	1 ± 1	<3	2 ± 1	3 ± 1	10 ± 3	12 ± 3
Pb	99 ± 10	104 ± 10	63 ± 5	75 ± 5	39 ± 4	40 ± 3

## 4. Conclusiones

- Se han desarrollado dos métodos de control robustos y rápidos para asegurar la ausencia de metales pesados en materiales geológicos.
- El método mediante WD-FRX permite la determinación de todos los analitos en 40 minutos, aunque no se han alcanzado los límites de cuantificación requeridos por las distintas legislaciones vigentes para todos los elementos.
- El método basado en la digestión mediante el microondas UltraWAVE y posterior medida mediante ICP-OES permite la determinación de todos los elementos estudiados en aproximadamente 2 horas. La optimización del proceso de digestión y las condiciones de medida ha permitido alcanzar un límite de cuantificación de  $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  para todos los elementos.
- Ambos métodos son respetuosos con el medioambiente ya que requieren del uso de una menor cantidad de reactivos y, además, no implican el uso de procesos de descomposición a altas temperaturas.
- La utilización de un método u otro estará en función del límite de cuantificación requerido y del tiempo disponible para llevar a cabo la determinación.

## 5. Bibliografía

- Londoño-Franco, L.F.; Londoño-Muñoz, P.T.; Muñoz-García, F.G. Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Biotechnol. Sect. Agropecu. Agroind.*, 14(2), 145, 2016.
- Worathit, N.; Goodman, B.A.; Jeyashoke, N.; Thiravetyan, P. Decolorization of rice bran oil using modified kaolin. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 88, 2005-2014, 2011.
- Gazulla, M.F.; Rodrigo, M.; Ventura, M.J.; Orduña, M.; Andreu, C. Development and validation of a WD-XRF method for quantitative trace analysis: Application in the food industry. *X-ray Spectrom.*, 50, 197-209, 2021.
- Gazulla, M.F. (2-6 Agosto 2021). Determination of Pb, Cd, Ni, Cr, Hg, and As at trace levels in geological materials used in the food industry. 70<sup>th</sup> annual Denver X-ray Conference.
- Gazulla, M.F.; Rodrigo, M.; Ventura, M.J.; Orduña, M. Novel determination of trace metals in geological materials employed in food products by microwave decomposition and ICP OES. *Anal. Lett.*, 55(10), 1517-1530, 2022.

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido cofinanciado por la Generalitat Valenciana, a través del Instituto Valenciano de Competitividad Empresarial (IVACE), a través del proyecto IMDEEA/2021/54, y por los fondos FEDER, dentro del Programa Operativo FEDER de la Comunitat Valenciana 2014-2020.

