

VALIDACIÓN DEL MÉTODO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE LA FRACCIÓN DE MASA DE Ca^{++} DE LECHE EN POLVO DESCREMADA (DMR-82b), MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-MS)

Evelina B. Mercado P., Mariana Arce, O., Francisco Villaseñor O. y Laura Regalado C.
 Instituto Tecnológico de Celaya, Departamento de Ingeniería Bioquímica, Avenida Garcia Cubas 1200,
 Fovissste, 38010, Celaya, Guanajuato, México.
 Centro Nacional de Metrología, Dirección de análisis orgánicos, Carretera a Los Cues KM 4.5, El Marqués,
 76246 Santiago de Querétaro, Querétaro, México.
 * bere_3181@hotmail.com.

Resumen: Para la cuantificación de la fracción de masa de Ca^{++} en el candidato a material de referencia certificado de leche en polvo descremada (DMR-82b), se empleó el método de cuantificación optimizado anteriormente para matrices similares en el (ICP-MS). La exactitud, precisión y la recuperación del método espectrométrico empleado, se evaluó con el material de referencia certificado SRM-8435 de NIST y se obtuvo una recuperación de aprox. 96.79 %. El valor obtenido de cantidad de sustancia de Ca^{++} en el DMR-82b, fue de $12\,345 \pm 186$ mg/kg.

1. INTRODUCCIÓN

El calcio es un nutrimento inorgánico que es esencial para el ser humano. La calidad de las mediciones es importante para el control, mantenimiento y calidad de los procesos en la manufactura, comercio e investigación de los productos lácteos. El crecimiento de la importancia de las mediciones químicas, tiene en gran medida la presión y garantizar la calidad de los resultados analíticos para el propósito [1]. En el control de la calidad de las mediciones del contenido de elementos esenciales, se utilizan diferentes técnicas, tales como: espectrometría de absorción atómica, cromatografía iónica, espectrometría de emisión atómica (ICP-AES) [2, 3,4] y espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) entre otras [5]. El objetivo de este trabajo es validar el método y estimar la incertidumbre de la fracción de masa de Ca^{++} obtenida por ICP-MS, para el candidato a material de referencia de leche descremada en polvo (DMR-82b).

2. METODOLOGÍA

Se utilizaron materiales de referencia certificados en disoluciones espectrométricas de Ca^{++} (SRM-309a) de una concentración de $9\,900 \pm 30$ mg/kg e Y (SRM-3167a) de una concentración de $9\,990 \pm 20$ mg/kg. La digestión de la muestra se llevó a cabo en un horno de microondas (marca CEM, modelo MARS 6). Se utilizó el espectrómetro de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente (marca

Thermo Scientific, modelo iCAP Q) para la cuantificación.

Se preparó una curva de calibración de 3 disoluciones independientes de Ca^{++} de 0.800 a 4.300 $\mu\text{g}/\text{kg}$, empleando Y como estándar interno. Se pesaron 0.2 g de muestra y 1.2 g de Y como estándar interno de una concentración 1031.44 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y se utilizó el material de referencia certificado Whole Milk Powder (SRM-8435) como control, las muestras llevaron una pre-digestión a 45 °C en una parrilla durante toda la noche. Posteriormente se digirieron a 160 y a 190 °C. Para la cuantificación se utilizaron 6 muestras del DMR-82b con tres réplicas. La validación del método analítico se realizó mediante la evaluación de los parámetros linealidad, límite de detección y cuantificación, recuperación, exactitud y precisión.

3. RESULTADOS

En la **Tabla I** se presentan los parámetros evaluados de la validación del método para la cuantificación de la fracción de masa de Ca^{++} , en el ICP-MS, los parámetros precisión, exactitud y recuperación se calcularon con el material de referencia certificado SRM-8435.

Tabla I. Parámetros de la validación del método en el ICP-MS.

Parámetro	Valor medido
LD ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	10.59
LQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	16.32
Precisión (C.V. %)	1.5

Linealidad (r)	0.9999
Exactitud (mg/kg)	8 925
Valor certificado del SRM-8435 (mg/kg)	9220 ± 490
Recuperación (%)	96.79

La estimación de incertidumbre se estimó de acuerdo a la Guía EURACHEM, Quantifying uncertainty in analytical measurement, 2012. Para el cálculo de la fracción de masa se empleó el modelo matemático:

$$w_{Ca} = \frac{\left(\frac{I_{Ca}}{I_Y}\right) - b}{m}$$

Donde:

w_{Ca++} = Fracción de masa, I_{Ca++} = Señal de intensidad del calcio, I_Y = Señal de intensidad del itrio, w_Y = Fracción de masa del itrio, b = Ordenada al origen, m = Pendiente.

En la **Tabla 2**, se presentan las fuentes de contribución de incertidumbre, se puede observar que la reproducibilidad de las mediciones del candidato a material de referencia certificado DMR-82b, fue la que tuvo mayor contribución para cálculo de la estimación de la incertidumbre.

Tabla 2. Fuentes de contribución de incertidumbre consideradas para w_{Ca++} en el DMR-82b.

Fuente de incertidumbre	Incertidumbre combinada u_c	U relativa (u_c /Valor)
Masa de la muestra, m (g)	8.9116E-05	0.0004
Preparación del calibrante, w_{Ca++} (mg/kg)	0.0001	0.0001
Curva de calibración, w_{Ca++} (mg/kg)	0.0047	0.0020
Reproducibilidad de las mediciones, w_{Ca++} (mg/kg)	89.3820	0.0072
Incertidumbre combinada u_c (w_{Ca++}), (mg/kg)	92.912	
Incertidumbre expandida, con $k=2$ $U(w_{Ca++})$, (mg/kg)	185.825	
Fracción de masa de Ca^{++} (mg/kg)	12 345 ± 186	

4. DISCUSIÓN

El método de digestión empleado permitió una descomposición completa de la muestra,

comparado con las digestiones parciales que se alcanza al aplicar los métodos reportados en bibliografía [1], por lo tanto los parámetros evaluados en la validación del método, se pueden considerar adecuados para el propósito. La incertidumbre (1.5%) asociada al valor se puede considerar adecuada para asignar valores de referencia, sin embargo para asignar un valor certificado se requiere combinar los resultados con los de otro método de la misma o mejor jerarquía metrológica. El método de digestión y cuantificación desarrollado en este trabajo también se ha aplicado para la medición de calcio en el DMR-82b por dilución isotópica por ICP-MS (resultados no mostrados).

5. CONCLUSIONES

La exactitud, precisión e incertidumbre obtenida para la medición de calcio en leche en polvo descremada (DMR-82b) con el método de digestión desarrollado con pre digestión y aplicando menores temperaturas de digestión, es adecuado para asignar valores de referencia al MR. El método de cuantificación por estándar interno es una alternativa a la dilución isotópica para la asignación del valor de referencia.

REFERENCIAS

- [1] Kira, C. S. and Akiko M. V. Determination of major and minor element in dairy products through inductively coupled plasma optical emission spectrometry after wet partial digestion and neutron activation analysis. *Journal Food Chemistry*, 100:390-395. 2007.
- [2] Ammann, AA. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS): a versatile tool. *Journal Mass Spectrometry* 42:419-427. 2007.
- [3] Parsons, PJ. and Barbosa, F.. Atomic spectrometry and trends in clinical laboratory medicine. *Spectrochimica Acta* 62:992-1003. 2007
- [4] Fallah, AA. Comparative study of heavy metal and trace element accumulation in edible tissues of farmed and wild rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) using ICP-OES technique. *Journal Microchemistry* 98:275-279. 2011.
- [5] Nardi EP, Evangelista FS, Tomen L, SaintPierre TD, Curtius AJ, De Souza SS, Barbosa F. The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples. *Journal of food Chemistry* 112:727-732. 2009.