



# Técnicas de espectrometría atómica para el análisis de la composición elemental de materiales nanoestructurados artificiales

<b>Apellidos, nombre</b>	Pérez Esteve, Édgar (edpees@upv.es) Gómez Llorente, Héctor (hecgollo@upv.es)
<b>Departamento</b>	Departamento de Tecnología de Alimentos
<b>Centro</b>	Universitat Politècnica de València



## 1 Resumen de las ideas clave

Imagina que eres parte de un grupo de I+D y acabas de desarrollar un material nanoestructurado y necesitas caracterizarlo, bien sea simplemente para escribir un informe, un artículo científico o solicitar la autorización de ese material para su uso en algún tipo de aplicación alimentaria. Como parte de ese estudio necesitarás caracterizar la identidad, pureza, química de superficie y concentración másica de materiales nanoestructurados de dichas partículas. Esto además te permitirá evaluar el rendimiento de los procesos de fabricación, su efectividad, impacto sobre el medio ambiente, así como su riesgo potencial para la salud humana. Si esto es así, ¿por dónde empezar?, ¿qué técnicas podrías utilizar?, ¿cuál es mejor?, ¿qué ventajas y limitaciones tiene cada una?, ¿qué información deberías incluir en los informes? Para ayudarte en la toma de estas decisiones, en el presente artículo docente, podrás revisar el fundamento de una de las principales familias de técnicas para la caracterización de la identidad, pureza, química de superficie y concentración másica de un material nanoestructurado a partir de su composición elemental: las técnicas de espectroscopía atómica.

## 2 Objetivos

Una vez que el alumno se lea con detenimiento este documento, será capaz de:

- Identificar los principios de las técnicas analíticas basadas en espectroscopia atómica para el análisis de identidad, pureza, química de superficie y concentración másica de un material nanoestructurado.
- Describir ejemplos de las principales técnicas de espectroscopía atómica que pueden ser utilizadas para caracterizar la composición elemental de materiales nanoestructurados artificiales.
- Seleccionar la técnica de caracterización que mejor se adapte a las necesidades de uso, a la disponibilidad de equipos o a la formación del personal.

## 3 Introducción

La nanotecnología, definida como la tecnología que se dedica al diseño y manipulación de la materia a nivel de átomos o moléculas, está ya muy presente en la vida diaria, desde materiales para dispositivos móviles, hasta telas libres de olores, cremas solares, y como no, podría llegar a los alimentos que consumimos. En el ámbito alimentario la nanotecnología podría permitir que disfrutemos de productos más saludables y menos perecederos.

Tomando como base, el ámbito alimentario, es necesario saber que, en la Unión Europea, el Reglamento (UE) 2015/2283 sobre nuevos alimentos indica que, todo alimento que contenga o consista en nanomateriales artificiales debe ser considerado un nuevo alimento. Por otra parte, la evaluación de nuevos alimentos en Europa será realizada por la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA), quien también será responsable de verificar que se hayan utilizado los métodos de prueba más actualizados para evaluar su seguridad.

Para esta evaluación, la EFSA ha elaborado un documento llamado “**Orientación sobre la evaluación de riesgos de la aplicación de nanociencia y nanotecnologías en la cadena alimentaria: Parte 1, salud humana y animal**” (EFSA, 2019), en el cual se define el proceso de evaluación de un nanomaterial artificial para ser utilizado en alimentación humana o animal, así como los criterios para elaborar los informes que se presenten a EFSA para su evaluación.

En él se recoge que, durante la caracterización del nanomaterial, se deberá estudiar la identidad, pureza, química de superficie y concentración másica de materiales nanoestructurados. Para ello aconseja la utilización de una serie de técnicas basadas en el análisis de la composición elemental, composición molecular o composición del núcleo de la partícula. Una de las posibilidades para analizar la composición elemental de una muestra, y por tanto su identidad, pureza..., es el uso de técnicas de espectroscopía atómica.

## 4 Desarrollo

La espectroscopía atómica incluye un número de técnicas analíticas utilizadas para determinar la composición elemental de una muestra, examinando su espectro electromagnético o su espectro de masas. Existen dos tipos básicos de espectroscopía atómica: de absorción y de emisión.

Como se muestra en la Figura 1, los **electrones** en los átomos pueden ser excitados a niveles de energía más altos, u orbitales electrónicos de energía más alta, por radiación electromagnética. Los **fotones** son esencialmente paquetes de luz con una cantidad definida de energía ( $h\nu$ ). Si un fotón de luz con energía que corresponde a la diferencia entre dos niveles de energía golpea el átomo, excitará un electrón a un nivel de energía más alto. Este proceso se llama **absorción**. Del mismo modo, una vez que un electrón está en un estado excitado, puede volver a su estado fundamental emitiendo un fotón de luz que corresponde a la diferencia de energía entre los niveles de energía superior e inferior. Este proceso se llama **emisión**. Un espectro es la longitud de onda de la luz, ya sea absorbida o emitida por un átomo o molécula. El espectro, que corresponde a las transiciones entre niveles de energía electrónicos, es único. Esto nos permite identificar átomos en función de su espectro.

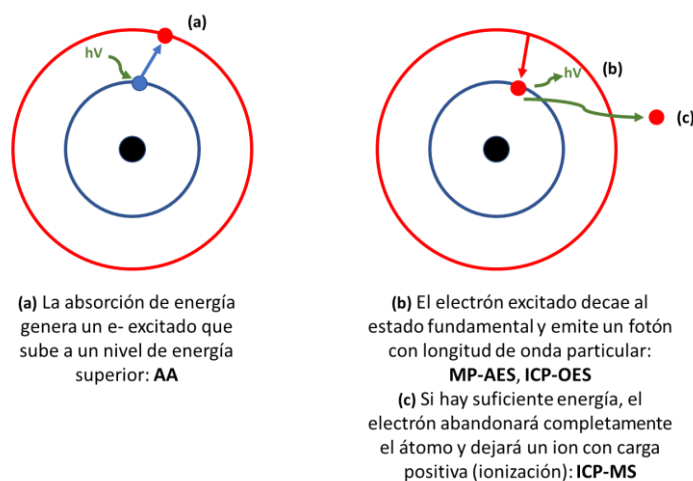


Figura 1. Representación gráfica del fundamento de las principales técnicas de espectroscopía atómica.  
Fuente: elaboración propia.



## 4.1 Espectroscopía de absorción atómica (AAS)

Las técnicas de espectroscopia de **absorción atómica** (AAS) se basan en el hecho de que un elemento atomizado absorberá la luz de una longitud de onda característica, elevándola de un estado base a un estado excitado. La cantidad de energía lumínica absorbida es proporcional al número de átomos del analito en el paso de luz. La señal se calibra introduciendo concentraciones conocidas de los átomos del analito en el paso de luz y representando la absorción frente a la curva de concentración.

Los elementos básicos de un equipo AAS son los siguientes:

- **Lámpara.** La lámpara emite luz para el elemento de interés. La fuente de luz utilizada principalmente con la técnica de absorción atómica es una lámpara de cátodo hueco (HCL, por sus siglas en inglés). Generalmente, cada lámpara está dedicada al análisis de un único elemento, aunque en algunos casos se pueden combinar varios elementos en una sola lámpara. Debido a esta limitación, la absorción atómica se utiliza normalmente para el análisis de un único elemento o un número reducido de elementos.
- **Atomizador.** El atomizador convierte la muestra líquida en átomos libres que absorben energía de la lámpara. Hay tres tipos diferentes de atomizador: llama de combustión de diferentes gases (hidrógeno, acetileno o gas natural), dando lugar a la espectroscopia de absorción atómica con llama (FAAS); horno de grafito (o electrotérmico), dando lugar a la espectroscopia de absorción atómica en horno de grafito (GFAAS); y vapor de mercurio frío (para la determinación del mercurio presente por reducción a mercurio elemental). La aplicación de cada uno de ellos depende principalmente del analito a determinar y del límite de detección requerido por el método.
- **Monocromador.** El monocromador selecciona la longitud de onda utilizada para la medida.
- **Detector.** El detector mide la luz absorbida por los átomos libres

Mediante las técnicas de AAS se pueden detectar metales, semimetales y no metales en todas las matrices ambientales. Éstos están marcados en rosa en la Figura 2.





#### 4.2.2 Espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES)

La espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES), a veces denominado espectrometría de emisión óptica (ICP-OES), utiliza plasma acoplado inductivamente (más caliente que MP, hasta 10.000 K) para producir electrones excitados e iones que emiten radiación electromagnética en longitudes de onda característica de un elemento particular. Concretamente, cuando los electrones excitados por el plasma regresan a su estado fundamental, emiten una radiación electromagnética característica del cambio en los estados de energía, que en los instrumentos actuales se detecta mediante detectores de dispositivos acoplados por carga capaces de monitorear simultáneamente un gran rango de longitudes de onda. Por lo general, en los ICP-AES se miden múltiples analitos y múltiples longitudes de onda por analito. Además de los analitos presentes en la muestra, se suelen añadir uno o varios elementos estándar internos que se mezclan con la muestra durante el análisis para compensar las interferencias de la matriz de la muestra y las fluctuaciones en la sensibilidad del instrumento en el transcurso de una ejecución analítica.

Antes de realizar el análisis, la muestra se somete a un tratamiento de **digestión**, donde se encuentran los metales para favorecer la disolución de todos los componentes de las muestras sólidas a analizar.

Una vez digerida la muestra, el primer paso en el análisis es la **atomización** de la muestra. Para excitar los átomos se utiliza plasma de argón a 10.000 K, constituido por una mezcla gaseosa conductora de argón, electrones y cationes de la muestra a analizar. Para determinar la concentración, se necesita esencialmente un **nebulizador** para conseguir un aerosol de partículas y un **atomizador** que, mediante calentamiento (plasma o llama) produce átomos o iones independientes. Así, basta con un sistema de excitación térmico (la propia fuente de atomización) y un detector.

Para determinar la concentración de los metales, se realizan en primer lugar las **curvas de calibración** correspondientes a cada metal en el intervalo de concentración comprendido entre 0 y 10 mg L<sup>-1</sup>. Para cada metal se realizan como mínimo cuatro puntos de calibración. Las disoluciones se preparan a partir de disoluciones patrón certificadas para análisis de emisión atómica de 1000 mg L<sup>-1</sup> en medio ácido nítrico.

### 4.2.3 Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS)

La espectrometría de masas de plasma acoplada inductivamente (ICP-MS) es una técnica analítica instrumental basada en el uso de una fuente de ionización de alta temperatura (ICP) acoplada a un espectrómetro de masas.

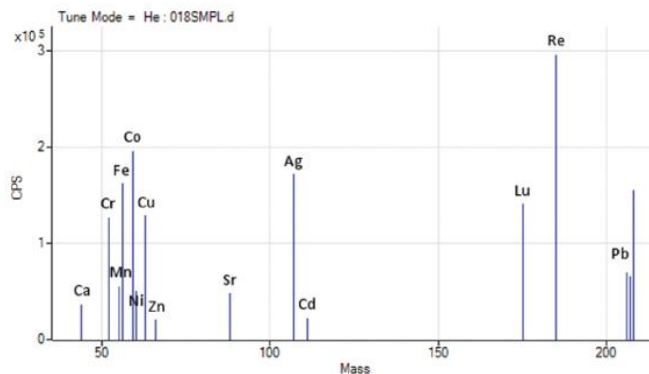


Figura 3. Espectro ICP-MS de una muestra de referencia. Fuente: Fleischer y colaboradores (2017)

La capacidad de ICP-MS para medir simultáneamente la mayoría de los elementos de la tabla periódica ha llevado a su reemplazo de técnicas específicas de elementos como la absorción atómica o la espectrometría de emisión. Otras ventajas de ICP-MS incluyen una alta sensibilidad y rapidez en el análisis multielemental, lo cual posibilita la capacidad de cuantificar las concentraciones de un rango mínimo de 5 órdenes de magnitud, es decir desde unos limitados partes por trillón (PPT) a cantidades mayores de partes por millón (PPM), permitiendo así, analizar más elementos a un menor número de muestras y en menor tiempo.

El método de introducción de muestra ICP-MS más simple es como una solución en ácido nítrico diluido. La solución se bombea al instrumento y se nebuliza en un aerosol fino antes de llegar al plasma. Este método de introducción de muestras requiere una digestión completa de las muestras en ácido concentrado (más comúnmente nítrico, clorhídrico y / o fluorhídrico) en placas calientes. Para evitar la contaminación por metales, las muestras se digieren en recipientes de teflón lavados con ácido en campanas de flujo laminar. La cuantificación de las concentraciones de metal en las muestras se realiza mediante la correlación de los recuentos de isótopos de metal detectados por el instrumento con las concentraciones conocidas en una solución de calibración ICP-MS. Generalmente, se aplica un factor de dilución para convertir la concentración de muestra introducida en el ICP-MS a la concentración de metal en la muestra original.

El analizador más habitual en los instrumentos de ICP-MS es el cuadrupolo. Esto es así gracias a su robustez, facilidad de uso, amplio rango analítico de masas, alta sensibilidad, alta velocidad de barrido (dependiente del rango de masas analizado) y relativamente bajo coste. Sin embargo, la resolución de un único cuadrupolo (SQ) es limitada, separando únicamente isótopos con una unidad de masa de diferencia. Esto se puede solucionar colocando varios cuadrupolos en serie, siendo los analizadores de triple cuadrupolo (QQQ) equipos de alta resolución.

### 4.3 Comparación

Finalmente, la Tabla 1 muestra una comparación de las principales técnicas de espectroscopía atómica para la determinación de la composición elemental de una muestra. En ella, además de mostrar los límites de detección de cada una de las técnicas, resume aspectos técnicos que también hay que tener en cuenta a la hora de elegir una u otra técnica como son el modo de medición (secuencial o simultáneo), el máximo número de muestras que se pueden medir en un día, así como el número de elementos que se podrían llegar a determinar, y la experiencia del operario que se requiere para utilizar los equipos. Como se puede apreciar, las técnicas más precisas son las basadas en ICP-MS, sin embargo, a pesar del alto coste y mantenimiento de los equipos, necesitan de personal cualificado o muy cualificado para su uso.

	AAS		MP-AES	ICP-OES	ICP-MS	
	FAAS	GFAAS			SQ	QQQ
Límites de detección	100's ppb	10's-100's ppt	ppb-10's ppb	100's ppt-ppb	<ppt	<ppt
Modo de medición	Secuencial	Secuencial	Secuencial	Simultáneo	Secuencial	Secuencial
Máx muestras/día	100-200 (6 elementos)	50-100 (2 elementos)	300-500 (10 elementos)	2000-2500 (+50 elementos)	750-1000 (50 elementos)	750-1000 (50 elementos)
Experiencia de operario requerida	Baja	Media	Baja	Media	Alta	Muy alta

*Tabla 1. Comparación de características de diferentes técnicas de espectroscopia atómica.  
Fuente: Agilent Technologies (2016).*

## 5 Cierre

A lo largo de este objeto de aprendizaje se han presentado las diferentes técnicas de composición elemental basadas en espectroscopía atómica, ya sea por absorción o por emisión, que podrían utilizarse para caracterizar la identidad, pureza, química de superficie y concentración másica de materiales nanoestructurados artificiales. La utilización de uno u otro dependerá del límite de detección necesario, pero también de la disponibilidad de equipos y de operarios cualificados para el manejo de los equipos.



## 6 Bibliografía

Agilent Technologies. 2016. Fundamentos de Espectroscopia Atómica: Hardware. Disponible en: [https://www.agilent.com/cs/library/slidepresentation/public/5991-6593\\_Agilent\\_Atomic%20Spectroscopy\\_Hardware\\_ES.pdf](https://www.agilent.com/cs/library/slidepresentation/public/5991-6593_Agilent_Atomic%20Spectroscopy_Hardware_ES.pdf)

Costa-Fernández, J. M., Menéndez-Miranda, M., Bouzas-Ramos, D., Encinar, J. R., & Sanz-Medel, A. (2016). Mass spectrometry for the characterization and quantification of engineered inorganic nanoparticles. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 84, 139-148.

EFSA (2018) Guidance on risk assessment of the application of nanoscience and nanotechnologies in the food and feed chain: Part 1, human and animal health. Disponible en: [http://www.aecosan.msssi.gob.es/AECOSAN/docs/documentos/seguridad\\_alimentaria/gestion\\_riesgos/Committee\\_et\\_al\\_2018\\_EFSA\\_Journal.pdf](http://www.aecosan.msssi.gob.es/AECOSAN/docs/documentos/seguridad_alimentaria/gestion_riesgos/Committee_et_al_2018_EFSA_Journal.pdf)

Fleischer, H., Ramani, K., Bauer, S., Warkentin, M., Behrend, D., & Thurow, K. (2017). Determination of Calcium and Trace Metals in Clogged Biliary Endoprostheses Using ICP/MS. *American Laboratory*, 49(6), 6-9. Disponible en: <https://www.labcompare.com/10-Featured-Articles/340470-Determination-of-Calcium-and-Trace-Metals-in-Clogged-Biliary-Endoprostheses-Using-ICP-MS>

New Mexico State University (2017) Atomic absorption spectroscopy. Disponible en: <https://web.nmsu.edu/~esevosti/report.htm>

Unión Europea (2015) Reglamento (UE) 2015/2283 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 25 de noviembre de 2015, relativo a los nuevos alimentos, por el que se modifica el Reglamento (UE) n° 1169/2011 del Parlamento Europeo y del Consejo y se derogan el Reglamento (CE) n° 258/97 del Parlamento Europeo y del Consejo y el Reglamento (CE) n° 1852/2001 de la Comisión