



MINISTERIO
DE AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACIÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE LA INDUSTRIA ALIMENTARIA
SUBDIRECCION GENERAL DE CONTROL DE LA CALIDAD
ALIMENTARIA Y LABORATORIOS AGROALIMENTARIOS

Laboratorio Arbitral Agroalimentario

LABORATORIO NACIONAL DE REFERENCIA
PARA METALES PESADOS EN ALIMENTOS Y PIENSOS
(Lista de la Dirección General de Sanidad y Consumo de la Comisión
Europea)

GUÍA DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE
ALIMENTOS Y PIENSOS PARA ANÁLISIS DE
ELEMENTOS QUÍMICOS Y ASPECTOS
RELACIONADOS

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	3
2. GRUPOS DE PRODUCTOS	4
3. PREPARACIÓN DE MUESTRA	4
3.1. G1 AGUAS DE CONSUMO	4
3.2. G2 BEBIDAS ALCOHÓLICAS Y DERIVADOS	5
3.3. G3, G4 Y G6 ALIMENTOS DE BAJA HUMEDAD, ALIMENTOS DE ALTA HUMEDAD Y PIENSOS	5
3.3.1. DIGESTIÓN EN MICROONDAS	5
3.3.2. DIGESTIÓN EN BLOQUE CALEFACTOR	7
3.3.3. DIGESTIÓN POR VÍA SECA	7
3.4. G5 SAL	8
4. ASPECTOS ESPECÍFICOS A TENER EN CUENTA EN EL ANÁLISIS DE DETERMINADOS ELEMENTOS QUÍMICOS	9
4.1. ÁRSENICO Y SELENIO	9
4.2. ALUMINIO	12
4.3. YODO	13
4.4. TITANIO	15
4.5. MERCURIO	16
4.6. MERCURIO ORGÁNICO	16
4.7. ARSÉNICO INORGÁNICO MEDIANTE SPE-ICP-MS	18
5. ASPECTOS A TENER EN CUENTA EN EL USO DE PATRONES INTERNOS	19
6. BIBLIOGRAFÍA	20
ANEXO	

1. INTRODUCCIÓN

El artículo 101 del Reglamento (UE) 2017/2017 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de marzo de 2017, establece las funciones y responsabilidades de los laboratorios nacionales de referencia (LNR), especialmente las que se refieren a la coordinación, para su área de competencia, de las actividades de los laboratorios oficiales encargados del análisis de las muestras tomadas en los controles oficiales.

Por otra parte, la Nota Técnica NT-55 *Laboratorios de Referencia en el sector agroalimentario: política sobre participación en el sistema de acreditación*, elaborada por la Entidad Nacional de Acreditación (ENAC), resalta la contribución de los LNR para que los resultados de los análisis emitidos por los laboratorios que realizan el control oficial de los productos agroalimentarios sean de elevada calidad y uniformidad. Para alcanzar este objetivo, los LNR pueden publicar los datos de validación de un procedimiento de ensayo para que puedan ser utilizados por los laboratorios de control oficial, organizar ensayos de intercomparación, asegurar la disponibilidad de materiales de referencia, en lo posible, y colaborar en la formación técnica del personal responsable del control analítico oficial.

Además, esta Nota Técnica, establece que ENAC considerará en todo momento como adecuadas las decisiones, prácticas y procedimientos de ensayo utilizados por los laboratorios que operan en el control oficial que sigan las instrucciones, directrices, recomendaciones o documentos publicados por el correspondiente LNR de cualquier Estado Miembro o el Laboratorio de Referencia de la Unión Europea (EURL) respectivo, y en cualquier caso, no será obligatorio que el laboratorio autorizado para participar en el control oficial siga necesariamente los procedimientos de ensayo del LNR o del EURL respectivo, salvo indicación expresa en la legislación al respecto.

El Laboratorio Arbitral Agroalimentario (LAA) de la Subdirección General de Control de la Calidad y de Laboratorios Agroalimentarios de la Dirección General de la Industria Alimentaria, del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, ha sido designado LNR para la determinación de residuos de elementos químicos (Grupo B3c) según la Decisión de la Comisión 2016/1365/UE de 9 de agosto de 2016, y también para la detección de metales pesados en alimentos de origen vegetal y piensos, conforme al listado de LNR de SANTE de la Comisión Europea.

El presente trabajo tiene por objeto presentar un protocolo o procedimiento sencillo de preparación de muestras para determinación de elementos químicos en alimentos para categorías de ensayo según Nota Técnica NT-18 de ENAC aplicados a las técnicas de espectrometría atómica o espectrometría de masas, así como proporcionar unas pautas para establecer las validaciones necesarias.

Este documento ha sido consensuado en el Grupo de Trabajo de Análisis de Metales Pesados en alimentos, coordinado por el LAA y tiene como fin facilitar la implantación de los alcances flexibles para la determinación de estos elementos en los laboratorios españoles que intervienen en el control oficial de alimentos.

Este documento se considera una **GUÍA ORIENTATIVA** que pretende facilitar el trabajo de los laboratorios de control de elementos químicos en alimentos, pero en ningún caso implica que otras preparaciones de muestra o procedimientos de no sean válidos.

2. GRUPOS DE PRODUCTOS

Grupo 1 (G1): **Aguas de consumo y continentales.**

Grupo 2 (G2): **Bebidas alcohólicas de baja graduación y derivados, bebidas alcohólicas de alta graduación y bebidas refrescantes.** Por ejemplo: vinos, vinagres, cervezas, sidras, ron, vodka, ginebra, brandy, licores dulces (licor de limón y licor de hierbas), alcoholes, gaseosas, bebidas de cola etc...

Grupo 3 (G3): **Alimentos de alto contenido en humedad (>50%*)** Por ejemplo: cárnicos, pescados, hortalizas, frutas, zumos, conservas, leche, yogur, etc.

Grupo 4 (G4): **Alimentos de bajo contenido en humedad (≤50%*)** Por ejemplo: queso, cacao, mermelada, especias secas, aceites y grasas, frutos secos, cereales, legumbres, embutidos, té y similares, harinas, materias primas para piensos (como cereales, semillas, leguminosas...), etc.

Grupo 5 (G5): **Sal.**

Grupo 6 (G6): **Piensos completos y complementarios.**

**Según las tablas españolas de composición de alimentos publicadas por el Ministerio de Sanidad y Consumo.*

3. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Los métodos propuestos son orientativos y pueden variar según los equipos utilizados, tanto para la preparación de muestra como para su cuantificación. Los pesos de muestra, los volúmenes de reactivos, las mezclas de ácidos utilizados en las digestiones y las diluciones son a modo de ejemplo, sólo se pretende que sirvan de ayuda a los laboratorios en la puesta a punto de los métodos.

Todos los reactivos serán de la pureza adecuada para el análisis de trazas (de alta pureza o destilados).

En función de los grupos establecidos en el apartado 2, se proponen las siguientes preparaciones de muestras:

3.1 GRUPO 1 (G1) Aguas de consumo y aguas continentales

Dosificación directa en el equipo

Muestras que no necesitan preparación: aguas.

Las aguas (excepto para el análisis de Si) serán acidificadas añadiendo ácido nítrico de alta pureza para llevarlas a una concentración final de ácido lo más próxima posible a la concentración de ácido en que se preparen los patrones (en general, entre 0,5 y 3 %). Si se considera necesario en función de los elementos a analizar (por ejemplo Sn o Hg), puede completarse la acidificación con ácido clorhídrico.

Aunque no es muy común en aguas de continentales, si se observan residuos en suspensión, la acidificación será, como mínimo, al 2% con ácido nítrico. Después de la acidificación, se esperará un tiempo mínimo de 48 horas. Tras este tiempo, si todavía es necesario, se puede filtrar la muestra con filtros de 0,45 micras o efectuar una centrifugación previa de la muestra entre 3000-5000 rpm, tomando el sobrenadante e indicando en el informe de ensayo que el resultado corresponde a la fracción soluble obtenida tras filtrar o centrifugar la muestra 48 horas después de su acidificación.

3.2 GRUPO 2 (G2) Bebidas alcohólicas de baja graduación y derivados, bebidas alcohólicas de alta graduación y bebidas refrescantes.

Dilución de la muestra previa a su dosificación en el equipo de medida

Se diluirá 1 mL de muestra en 20 g de una solución de ácido nítrico entre el 0,5-5% (se pueden aplicar otras diluciones, siempre que se demuestre, mediante estudios de adiciones, que el efecto matriz es aceptable). La muestra se toma con pipetas de plástico desechables o con micropipetas.

En el caso de muestras con gas, dependiendo de la dilución aplicada, puede ser necesario realizar una desgasificación previa, por ejemplo, poniendo la muestra en un baño ultrasonidos durante, aproximadamente, 30 minutos, o agitando con una mosca magnética durante un tiempo de 30 a 45 minutos.

La determinación de As y Se en bebidas alcohólicas mediante ICP-MS suele presentar efecto de matriz, debido al aumento de la ionización de estos elementos en el plasma producida por el alcohol presente la muestra. Este efecto matriz puede depender del equipo instrumental y de la potencia del plasma. En el punto 4.1 se presentan distintas soluciones para este problema.

3.3 GRUPO 3 (G3) Alimentos de alto contenido en humedad (>50%), GRUPO 4 (G4) Alimentos de bajo contenido en humedad (≤50%) y GRUPO 6 (G6) Piensos.

NOTA: en el G3 y G4 se incluyen materias primas para alimentación animal.

Se realiza una digestión de la muestra previa a la cuantificación en el equipo instrumental. La preparación de las muestras se puede efectuar por digestión ácida en microondas o placas calefactoras o por vía seca (cenizas). Según el tipo de muestras, se pesan o se toman volúmenes de alícuotas diferentes.

3.3.1 Digestión en microondas:

En muestras del grupo 3 (G3) (Alimentos de alto contenido en humedad (>50%)), se pesará aproximadamente 0,5 - 1 g de muestra y, en muestras del grupo (G4) (Alimentos de bajo contenido en humedad (≤50%)) y del grupo 6 (Pienso), se pesarán aproximadamente 0.5 g de muestra. Si se observan fenómenos de

sobrepresión, como por ejemplo en aceites y grasas, se puede pesar menor cantidad (0.30 g).

Para las muestras de leche líquida o con una alta proporción de agua, se puede pesar más cantidad, por ejemplo 2 ó 3 g de muestra.

A continuación se añaden, aproximadamente, 10 mL de ácido nítrico al 20% y 1 ó 2 mL de H₂O₂ (ó 5 ml de ácido nítrico al 40% y 0.5 mL de H₂O₂, en microondas con vasos de reacción que admitan volúmenes menores). Si la digestión es completa sin el uso de H₂O₂ (matrices con poca grasa y/o mucha humedad), se puede omitir su uso. Tras media hora de espera, o el tiempo necesario para que cese cualquier efervescencia o reacción visible (en algunas muestras de piensos puede ser adecuado esperar hasta 3 horas), se introducen los tubos en el microondas para su digestión. Para la mineralización de la materia orgánica se utiliza un microondas en el que se someten las muestras a altas presiones y temperaturas en vasos cerrados.

Una vez añadidos los reactivos de ataque a la muestra, cuando se utilizan vasos de reacción con menor capacidad y fondo estrecho, para asegurar el contacto de los reactivos de ataque con la muestra, se recomienda agitar los vasos de reacción en un vortex durante unos segundos.

Una vez digeridas las muestras se transfieren a frascos de polipropileno de 50 mL y se llevan a 30 g de peso con agua destilada (se pueden llevar a otro peso final si resulta más conveniente). Si la digestión no fuese completa (si se observan gotas de grasa flotando en el digerido o un cerco en el vaso del microondas), habrá que aplicar una digestión más agresiva (subiendo la temperatura y tiempo de digestión o aumentando la proporción de ácido) o pesar menor cantidad de muestra, ya que una digestión incompleta puede dar resultados incorrectos.

Las diluciones finales de las muestras se pueden preparar por volumetría o gravimetría.

Las muestras para la determinación **de estaño** se preparan utilizando los mismos procedimientos de digestión indicados anteriormente, pero sin añadir H₂O₂ y añadiendo entre 1 y 2 mL de ácido clorhídrico, para evitar procesos de precipitación. La concentración de ácidos en los patrones deberá ser similar a la de las muestras.

Cuando se analicen elementos con tendencia a presentar efecto memoria, como el Fe, Ni, Hg, As o Zn, es recomendable que, en el ciclo de limpieza de los vasos de ataque del microondas, se utilice siempre, además de las solución de digestión habitual, entre 0.2 y 0.5 mL de ácido clorhídrico.

Las diluciones y las pesadas de la muestra, así como los volúmenes de ácido indicados son orientativos, ya que pueden depender del tipo de microondas y de la instrumentación elegida. En general, las preparaciones de las muestras son estables, al menos, durante 15 días en condiciones de refrigeración. Para comprobar la estabilidad o establecer una estabilidad se puede proceder a analizar una muestra el día de su preparación y repetir el análisis tras unos días, comprobado que los resultados no varían más que el límite establecido para la reproducibilidad intralaboratorio.

NOTA: En el apartado 4 de este documento se detallan métodos específicos para el análisis de **yodo** o de elementos que forman óxidos refractarios, como el **Ti** y el **Al**.

3.3.2 Digestión en bloque calefactor (a modo de ejemplo, se expone el siguiente proceso):

Para llevar a cabo la digestión se pesan, aproximadamente, 0.50 g de las muestras en los tubos de digestión, se añaden 4 ml de HNO₃ concentrado, 2 ml de H₂O₂ y 0.5 ml de HCl.

Seguidamente, se colocan los tubos en el digestor, se cubren con vidrios de reloj y se programa la digestión. Un ejemplo de rampa para alimentos será subir la temperatura hasta 110°C durante 40 minutos y mantener esa temperatura unas 2 horas.

Una vez finalizado el proceso, en los mismos tubos de digestión, se enrasa la muestra con agua tipo I al volumen deseado.

En muestras con baja humedad (< 50%), para evitar la formación de espumas, el H₂O₂ se añadirá cuando se haya alcanzado la temperatura de 110°C.

En el caso que la muestra no se haya digerido completamente (se observen sólidos), se añadirán 2 ml de ácido nítrico concentrado y se repetirá la secuencia. También es posible aumentar la concentración de reactivos o aumentar la temperatura hasta 120-130°C (siempre que no se vaya a determinar Hg). Si una vez repetido el proceso o modificado el método, no se completa la digestión (puede suceder en muestras con alto contenido en grasa, como los aceites, o alto contenido en azúcares), se aplicará un método de digestión alternativo como, por ejemplo, por microondas.

Dependiendo del tipo de muestra, para conseguir mejores límites de cuantificación, se puede pesar mayor cantidad de muestra, hasta 3 o 5 g. En ese caso, puede ser necesario aumentar la cantidad de HNO₃ o de H₂O₂ para conseguir digestión completa.

Cuando se analice Hg, para evitar pérdidas por volatilización, la temperatura no debe superar los 110°C

3.3.3 Vía seca (a modo de ejemplo, se expone el siguiente proceso):

Este tipo de digestión no se recomienda para la cuantificación por ICP-MS. Si se cuantifica con técnicas menos sensibles, como espectroscopia atómica, pueden necesitarse mayores pesos de muestra para llegar a los límites de cuantificación requeridos. En este caso, puede ser necesario una digestión por vía seca.

Para los 3 grupos (G3, G4 y G6) se pesa una cantidad de muestra suficiente para obtener como mínimo 1 gramo de muestra seca (variará en función del contenido en humedad). Las muestras deben pesarse en cápsulas o vasos de vidrio.

Si se quiere determinar arsénico y/o estaño, se debe añadir nitrato de magnesio para evitar pérdidas por volatilización. Además, acelera la calcinación produciendo cenizas

más esponjosas. Se debe añadir suficiente agua destilada para conseguir una consistencia pastosa. Mezclar y evaporar hasta sequedad en estufa de aire.

Seguidamente, se quema la muestra con una lámpara de infrarrojo (o en su defecto sobre placa calefactora o introducirla directamente en mufla con salida de humos) y se introduce en una mufla a $250^{\circ}\text{C}\pm 25^{\circ}\text{C}$. Se aumentará la temperatura progresivamente, a razón de $50^{\circ}\text{C}/\text{hora}$, hasta $450^{\circ}\text{C}\pm 25^{\circ}\text{C}$. Se continuará la mineralización hasta obtención de cenizas grises. Finalmente, se añadirá 1 mL de ácido nítrico y aproximadamente 2 mL de agua destilada para el blanqueo de las cenizas. Se repetirá el proceso hasta la obtención de cenizas blancas.

Para la determinación de arsénico en muestras con un contenido en cloruros mayor a 200ppm, es necesario mantener las condiciones de oxidación de forma constante en el tiempo, ya que se pueden producir pérdidas por volatilización en forma de tricloruro. Para ello, se añade un exceso de ácido nítrico y solo se quema la muestra cuando los cloruros se han eliminado en forma de nitrosil cloruro, por lo que además de añadir nitrato de magnesio se debe adicionar 20 mL de ácido nítrico. Posteriormente, calentar en una placa eléctrica a reflujo durante 30 minutos. Quitar el vidrio de reloj y llevar a sequedad, introduciendo la muestra en la mufla y proceder como se ha descrito anteriormente.

En el caso de arsénico y del estaño, las cenizas se disuelven en ácido clorhídrico 6N.

Para la determinación de mercurio, debido a su alta volatilidad, se aconseja preparar siempre por digestión en microondas o en bloque calefactores como los descritos en el punto 3.3.2.

3.4 GRUPO 5 (G5) Sal

Para el análisis de Cu, As, Cd y Pb en sal se pesan 0,25 g de muestra y se diluye hasta 50g con ácido nítrico al 3%. En las muestras de salmuera, se hará una dilución de acuerdo a su contenido en ClNa, de manera que la concentración final de sal en la muestra diluida corresponda a 0.5%. (Ej. Si la muestra de salmuera tiene un 12.5% de Cl Na, se diluirá 1:25).

Para el análisis de yodo en sal, se pesan 0.25 g de muestra y llevar hasta 50g con TMAH al 1%.

Para el análisis de As en muestras de sal, además de la celda de colisión con un flujo de He de 4.5ml/min, para eliminar la interferencia poliatómica de ArCl (75) sobre el As, se introduce la ecuación de corrección: $-3.127*\text{Se}77+2.54*\text{Se}82$.

Si el equipo de medida dispone de una tecnología específica de dilución de la matriz mediante aerosol para muestras con altos sólidos disueltos, la dilución puede ser menor (la mínima que permita la solubilidad de la sal).

NOTA: Para la mayoría de los elementos químicos, se recomienda que el material utilizado para la preparación de muestras y patrones sea polipropileno.

4. ASPECTOS ESPECÍFICOS A TENER EN CUENTA EN EL ANÁLISIS DE DETERMINADOS ELEMENTOS QUÍMICOS

4.1 ARSÉNICO Y SELENIO MEDIANTE ICP-MS

Arsénico

El As es un elemento químico monoisotópico, de masa atómica 75 y potencial de ionización 9,79 ev. Se ioniza en torno al 50% en el plasma, lo que supone un porcentaje de ionización bajo comparado con la mayoría de los elementos que se miden habitualmente en el control de alimentos y piensos.

Puede presentar interferencias, tanto espectrales, como de matriz.

Para eliminar las interferencias espectrales, se suelen usar patrones internos que se puede añadir en línea, utilizando un sistema de tubos en "T" a la entrada del nebulizador.

Los patrones internos más habituales en la medida de As son: ^{69}Ga , ^{74}Ge , ^{89}Y , ^{103}Rh , ^{121}Sb y ^{130}Te .

Interferencias espectrales

Son debidas a la presencia de un átomo (ión) o molécula que tiene la misma relación masa/carga que el analito que queremos determinar.

Isobáricas, elementos que tienen isotopos con la misma masa

Poliatómicas, son debidas a la formación de especies de dos o más átomos que tienen la misma m/z que nuestros analitos

Para el As, es muy común la interferencia de $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ que se forma entre los cloruros presentes en los alimentos y piensos y el argón del plasma. Al ser una interferencia espectral, es aditiva, y no se detecta estudiando la recuperación en muestras con adición artificial de As.

Para eliminarla, hay diferentes soluciones:

- HR ICP-MS (equipos de alta resolución).
- Uso de ecuaciones de corrección.
- Uso de celdas de colisión (CCT) / Reacción (DRC).

Equipos de alta resolución: al distinguir entre varios decimales en las masas atómicas, el ArCl (de masa 74.9313) no interferirá en la masa del As (74.9216). Estos equipos son poco comunes en LCO.

Uso de ecuaciones de corrección:

Se utiliza la siguiente ecuación que corrige las interferencias de Cl para concentraciones de Cl de, por lo menos, 0.1%.

$$I(75\text{As}) = I(m/z = 75) - 3.217 [I(77\text{Se}) - 0.874 I(82\text{Se})]$$

La ecuación es muy efectiva en concentraciones de cloro en solución inferiores al 0.1%, pero tiene el inconveniente de que, en muestras con altas concentraciones de sulfatos puede estar presente una molécula de masa 82 ($^{34}\text{S}(^{16}\text{O})_3^+$)* que interferiría en la ecuación, haciendo que la concentración se sobreestime.

**En vegetales el azufre es un macronutriente, durante digestión se libera formando SO_2 . En la digestión en microondas, el sistema es cerrado y parte del SO_2 generado queda en disolución en forma de ácido sulfuroso (H_2SO_3), provocando la formación de la especie ($^{34}\text{S}(^{16}\text{O})_3^+$) en el plasma.*

Uso de celdas de colisión (CCT) / Reacción (DRC):

Tecnología de Celda de Reacción Dinámica (DRC)

Se puede utilizar como gas reactivo H_2 para eliminar la interferencia u O_2 para generar una especie con el analito y desplazarlo a una masa libre de la interferencia.

Tecnología de Celda de Colisión (CCT)

Se utiliza un gas inerte, normalmente He, en un flujo entre 3 y 4.5 ml/minuto junto con Discriminación de Energía Cinética (KED) que elimina, aplicando una diferencia de entre 2 y 5 V.

Interferencias de matriz

Este tipo de interferencias, normalmente, provocan que se produzca una variación en la ionización de los elementos o en el transporte de los mismos en el espectrómetro respecto a los patrones de calibración. Al no ser aditivas, se detectan en la recuperación de muestras adicionadas artificialmente.

En la medida de As mediante ICP-MS, se produce una interferencia de matriz debida a la presencia de carbono en las soluciones de las muestras digeridas o diluidas. La concentración de carbono dependerá de la eficiencia de la digestión, de la dilución aplicada, del tipo de muestra, de la presencia de carbonatos que no se eliminen en el tratamiento de muestras, etc... El carbono provoca un aumento de la ionización del As en el plasma, haciendo que se sobreestime su concentración.

Para eliminar esta interferencia hay distintas opciones:

Reducción de la concentración de carbono:

Para lograrlo, se puede realizar una digestión más agresiva, aumentando la proporción de ácido, de H_2O_2 (no más de 2mL), la temperatura y aumentar la dilución de la muestra. En muchos casos, sobre todo en muestras de grasas o aceites, esta medida no será suficiente.

Añadir isopropanol o ácido acético junto con el estándar interno:

Al añadir un compuesto de carbono junto con el estándar interno, tanto a las muestras como a los patrones, se enmascarará el efecto de la presencia de residuos de carbono en las muestras. Además, como este compuesto de añade tanto a las

muestras como a los patrones de calibración, aumentará la sensibilidad para el As y, por tanto, su límite de cuantificación.

La concentración efectiva de estos compuestos para corregir las interferencias de carbono suele ser la equivalente a añadir un 2% en volumen: volumen a las soluciones las muestras. Si el estándar interno se añade en línea, habrá que tener en cuenta el diámetro interno del tubo de entrada del patrón para calcular la concentración de isopropanol que debe tener el estándar interno para conseguir una concentración del 2% en muestras y patrones. Para conocer el factor de dilución de la solución que se aspira mediante el tubo de entrada del patrón interno, existen calculadoras automáticas disponibles en internet (suministradas por casa comerciales de fabricantes de accesorios de ICP), que proporcionan el factor de dilución en función del diámetro interno de los tubos de entrada de muestra y patrón interno.



Uso de telurio como patrón interno:

El uso de ^{130}Te como patrón interno en la medida de As puede corregir, en muchos, casos los efectos de matriz de los residuos de carbono.

La efectividad de cualquiera de estas tres medidas se debe comprobar estudiando la recuperación en muestras con adiciones artificiales de As.

Selenio

La determinación de Se mediante ICP-MS, aunque en menor medida, también puede verse afectada por la interferencia de matriz producida por la presencia de residuos de carbono en las soluciones de las muestras. Si se obtienen recuperaciones

superiores a las admitidas, esta interferencia se puede eliminar con cualquiera de los sistemas descritos para el As.

La determinación de As y Se en bebidas alcohólicas

La determinación de As y Se en bebidas alcohólicas mediante ICP-MS suele presentar un efecto de matriz debido al alcohol presente en la muestra, que produce un aumento de la ionización de estos elementos en el plasma. Este efecto matriz puede depender del equipo instrumental y de la potencia del plasma.

Para corregir este efecto de matriz hay diferentes soluciones. A modo de ejemplo:

Aplicar la dilución de la muestra que se describe a continuación: En un tubo Falcon de 50 mL, se introducen 0,50 mL de la bebida, se añaden 3 mL de ácido nítrico concentrado, se deja reaccionar durante una hora como mínimo. Posteriormente se lleva a peso final de unos 30 g con agua purificada tipo I.

Tal y como se ha descrito anteriormente en este mismo apartado, añadir isopropanol o ácido acético junto con el estándar interno o utilizar ^{130}Te como patrón interno para la medida de As y Se.

4.2. ALUMINIO

Las muestras para la determinación de aluminio se preparan utilizando los mismos procedimientos de digestión indicados anteriormente, pero sin H_2O_2 ni HCl . Para conseguir una extracción completa del elemento (especialmente en muestras vegetales con concentraciones de aluminio superiores a 100 ppm), se recomienda tener en cuenta los siguientes puntos contemplados en las normas UNE-EN 17264 y EN 17265:2019

- Pesar, como máximo, 0.5g de muestra.
- Las muestras secas o liofilizadas deben humedecerse con 2.5mL agua (durante al menos 30 minutos), agitando cada 10 min. Si es necesario, usar vortex.
- La temperatura de digestión tiene que ser mayor o igual 200°C. Se recomienda llegar a los 240°C.
- El tiempo de digestión, una vez alcanzada la temperatura máxima, debe ser, al menos, de 20 minutos.

En algunos productos, para la extracción del aluminio total, puede ser necesario el uso de HF. Si bien, siguiendo los métodos oficiales (UNE-EN 17264 y EN 17265:2019) no se usaría este reactivo, el laboratorio puede considerar necesario hacerlo, dependiendo del objetivo del análisis. Por este motivo, a modo de ejemplo, se describe un método de extracción de aluminio total en alimentos y piensos utilizando este ácido:

Se pesará 1g de muestra en productos del grupo 3 y 0.5 g en los grupos 4 y 6. Seguidamente, añadir 3 mL de HNO_3 , 0.2 mL de HF y 6 mL H_2O desionizada tipo1

(para vasos de reacción de menor capacidad, ajustar proporcionalmente los volúmenes). La muestra se digerirá con un programa habitual a 200°C y, una vez digerida y enfriada, se transferirá a tubos de polipropileno de 50mL y se enrasará con agua, al volumen o peso deseado (entre 30 y 50g).

Las digestiones con HF en el microondas deben llevarse a cabo en vasos de teflón, nunca de cuarzo, ya que este reactivo puede atacarlos. Sin embargo, debido a que la concentración de HF es muy baja una vez diluida la muestra, no es necesario utilizar accesorios resistentes a este ácido en los equipos de medida.

NOTA: para el uso adecuado del HF, dirigirse a la ficha técnica de seguridad del producto. Se debe tener especial precaución y evitar el contacto con la piel, ya que es altamente corrosivo.

4.3. YODO

Las muestras para la determinación de yodo suelen requerir una extracción alcalina. La razón es que, a pH bajo, el yoduro se oxida fácilmente a yodo molecular, lo que puede provocar pérdidas por su volatilidad y, además, tiende a adherirse a las superficies de los recipientes y tubos produciendo efecto memoria. Para evitar esto, en el análisis de yodo es frecuente el uso de digestiones alcalinas que evitan la oxidación de yoduro a yodo molecular o la formación de HI.

A continuación, se propone un procedimiento basado en la norma UNE-EN 15111 y UNE-EN 17050. En productos del grupo 3, pesar 1g de muestra, y en los grupos 4 y 6, pesar 0.5 g. Añadir 2 ml de TMAH al 25% y 8 ml de agua tipo I (o 2 ml de TMAH al 25% y 4 ml de agua tipo I, si se digieren en vasos de reacción con menor capacidad). La temperatura de extracción puede ser inferior que en las digestiones utilizadas en otros elementos (entre 120-180°C es suficiente). Una vez finalizada la digestión, tras el enfriamiento de las muestras, se diluyen con agua tipo 1 a 30g en frascos de polipropileno de 50 ml. Tras la dilución se centrifugan a unas 5000 rpm durante 10 minutos o el tiempo necesario para tener un sobrenadante sin sólidos disueltos. Para la medida, se tomara el sobrenadante. Si la concentración de yodo es muy alta (por ejemplo en algas), serán necesario hacer dilución del sobrenadante en TMAH al 1%.

Se debe tener en cuenta que el yodo es un elemento que presenta efecto memoria. Para reducirlo, se recomienda:

Lavar el equipo con una solución diluida de TMAH durante, aproximadamente, 1 hora antes de la calibración.

Para las muestras que se prevé que puedan tener altas concentraciones de yodo, por ejemplo algas (la concentración de yodo puede variar entre 1 y 5000 ppm), hacer diluciones altas y, si es necesario, leer con diluciones menores posteriormente.

Hacer rectas de distinto rango según la matriz para evitar analizar patrones de concentración alta, que producen efecto memoria, cuando se quieren determinar concentraciones bajas.

La concentración de reactivos en los patrones deberá ser similar a la de las muestras.

NOTA: *si el yodo se determina mediante ICP-MS y se utiliza rodio como patrón interno, este deberá diluirse en agua, ya que no es estable en TMAH. En medio alcalino, precipita en forma de hidróxido.*

METODO ALTERNATIVO YODO (método sólo apto para microondas, en un bloque de digestión se perdería el yodo por evaporación).

Pesar como máximo, 0,50 de muestra homogeneizada en un tubo de microondas. Añadir 3 ml de ácido nítrico concentrado, 5 ml de H₂O, 0,5 ml de ácido clorhídrico concentrado y 2 ml de agua oxigenada 33% (m/v). Se aplica el siguiente programa de microondas:

Para alimentos de alto contenido en humedad ($\geq 50\%$)

Etapa 1: 3 minutos hasta 90^aC

Etapa 2: 3 minutos hasta 150^aC

Etapa 3: 3 minutos hasta 190^aC

Etapa 4: 15 minutos mantenimiento a 190^aC

Etapa 5: Enfriamiento

Para alimentos de bajo contenido en humedad (<50%)

Etapa 1: 4 minutos hasta 90^aC

Etapa 2: 2 minutos mantenimiento a 90^aC

Etapa 3: 3 minutos hasta 120^aC

Etapa 4: 3 minutos mantenimiento a 120^aC

Etapa 5: 3 minutos hasta 150^aC

Etapa 6: 3 minutos mantenimiento a 150^aC

Etapa 7: 3 minutos hasta 190^aC

Etapa 8: 25 minutos mantenimiento a 190^aC

Etapa 9: Enfriamiento

Una vez enfriados los vasos, se abre lentamente para evitar proyecciones de vapores nitrosos y se llevan las disoluciones obtenidas a 50 ml con H₂O tipo I. Seguidamente, las soluciones se diluyen 1:2 (por ejemplo, 5 ml de muestra y 10 ml de solución de cuantificación) con la siguiente solución de cuantificación de yodo:

Solución Cuantificación de yodo. Se prepara en bote de PFA de la siguiente manera:

REACTIVO	Concentración	Cantidad 1L	Cantidad 0.5 L
1-Butanol	1 %	10 g	5 g
EDTA	0.1 %	1 g	0.5 g
NH ₄ OH	4%	40 g	20 g

Esta dilución se realizará en cuanto se recojan las muestras del microondas. Las muestras así preparadas pueden aguantar 3 días hasta realizar la medida.

Una vez diluidas las muestras se medirá el pH de cada una de las muestras. En caso de pH ácido, se añadirán 150 µl de NH₄OH.

En el caso de tener que diluir las muestras, porque la concentración de analito esté por encima del rango lineal, la dilución se realizará con la solución blanco (solución de cuantificación de Yodo y H₂O 2:1).

Los patrones se prepararán, igualmente, en una solución de cuantificación de Yodo y H₂O 2:1.

4.4 ASPECTOS A TENER EN CUENTA EN EL ANÁLISIS DE TITANIO

El titanio se analiza en muestras de alimentos en las que se ha utilizado como aditivo en forma de TiO₂. Su extracción requiere el uso de HF. A continuación, se describe brevemente el método:

- En los vasos de ataque, pesar una cantidad apropiada de muestra, dependiendo de su contenido de humedad.
- Añadir 3mL de ácido nítrico diluido 1:2 en agua y 1 mL HF concentrado
- Reposar 5 minutos.
- Cerrar los vasos y digerir en el microondas. Tener en cuenta que, posiblemente, debido al bajo volumen de reactivos, no sea posible usar sonda de temperatura. Si el quipo utiliza sonda de temperatura, utilizar un método de control de potencia-tiempo.
- Atemperar.
- Abrir los vasos y añadir 0,18 g ácido bórico y 5 mL de ácido nítrico diluido 1:2 en agua.
- Digestión en microondas habitual.
- Atemperar y llevar a volumen/peso final con agua.

Las digestiones con HF en el microondas deben llevarse a cabo en vasos de teflón, nunca de cuarzo, ya que este reactivo puede atacarlos. Sin embargo, debido a que la

concentración de HF es muy baja una vez diluida la muestra, no es necesario utilizar accesorios resistentes a este ácido en los equipos de medida.

NOTA: *para el uso adecuado del HF, dirigirse a la ficha técnica de seguridad del producto. Se debe tener especial precaución y evitar el contacto con la piel, ya que es altamente corrosivo.*

4.5. ASPECTOS A TENER EN CUENTA EN EL ANÁLISIS DE MERCURIO

El mercurio es un elemento muy volátil, lo que provoca su adsorción sobre las paredes de recipientes, coloides o partículas y da lugar a efecto memoria.

A concentraciones bajas, niveles de trazas, los compuestos de Hg no son muy estables en disoluciones acuosas. Para mejorar la estabilidad, se recomienda el uso de soluciones de 2 ml HCl/L en HNO₃ 3%. 1 ppb Hg en esta solución es estable, por lo menos, 5 semanas.

Las soluciones y patrones de Hg también son estables en soluciones de HCl al 3%, (preparadas diluyendo 30 ml de HCl de una concentración mínima del 30% en 1L de agua desionizada).

Igualmente, se recomienda añadir 2 ml HCl/L al líquido de lavado en los equipos y a las soluciones de limpieza del material y recipientes.

Otras recomendaciones para las soluciones de mercurio son:

Almacenar en tubos de vidrio y en la oscuridad.

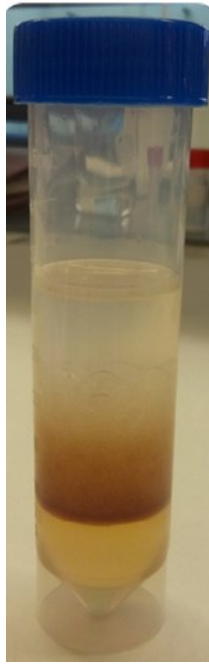
Cuando se cuantifique con analizador elemental de Hg, utilizar navecillas de cuarzo para muestras líquidas.

4.6. ASPECTOS A TENER EN CUENTA EN EL ANÁLISIS DE MERCURIO ORGÁNICO SEGÚN LA NORMA UNE-EN 17266:2019

Preparación de muestras

En la aplicación del método para la determinación de metil-mercurio según la norma UNE-EN 17266:2019 (o basado en la misma), se han observado dificultades durante la primera extracción líquido-líquido, al no lograr una separación adecuada de las fases para ciertas matrices gelatinosas (i.e. bacalao). A continuación, se presenta una modificación como solución a este problema.

En la primera extracción Líquido-líquido, al agitar vigorosamente la mezcla muestra/HBr/Tolueno, en función del contenido de colágeno de la muestra, es posible que se produzca un fenómeno de emulsión intenso, de manera que no sea posible una correcta separación de las fases acuosa y orgánica (ver Imagen). Con el objeto de romper esta emulsión, se procederá como se describe a continuación:



Introducir el tubo Falcon en un baño termostatzado a 75°C durante un máximo de 10 minutos (tiempos superiores pueden provocar la deformación del propio tubo). Transcurrido este tiempo, muy probablemente la emulsión desaparecerá completamente, obteniendo una fase orgánica (fase superior) transparente y una interfase nítida, lo que permitirá la correcta separación del Tolueno. En caso de que persista parte de la emulsión, volver a centrifugar a 8000 rpm durante 5 minutos a 25°C. Este procedimiento garantiza que no aparezca la emulsión durante la segunda extracción de Tolueno.

Alternativamente al tratamiento térmico y con el objeto de romper la emulsión, se puede golpear el tubo de centrifuga contra la mesa varias veces y centrifugar a 8000 rpm durante 5 minutos a 25°C (ante fenómenos de emulsión intensos, este procedimiento difícilmente permitirá obtener una correcta separación de las fases). También se puede dejar reposar el tubo Falcon durante varias horas (hasta 24 h si fuera necesario), hasta que la emulsión desaparezca y permita la correcta separación de las fases.

NOTA 1: La temperatura de descomposición de la gelatina generada depende de las características del colágeno presente en la muestra. La composición/cantidad de colágeno presente puede variar en función del tipo de animal (inter-individuo) o del tejido de procedencia (intra-individuo). La gelatina formada se descompone aproximadamente a 60-80°C. Cada laboratorio debería comprobar la resistencia a la temperatura sus tubos Falcon y optimizar el tiempo y temperatura más adecuados para eliminar la gelatina. El tratamiento térmico únicamente se aplicará a aquellas muestras que presenten episodios de emulsión intensa. El tiempo de exposición

térmica se adecuará a la descomposición de la emulsión obtenida, siendo siempre inferior al tiempo máximo establecido por el laboratorio.

NOTA 2: En los analizadores elementales de mercurio con amalgama, cuando se analizan muestras diluidas en cisteína, es recomendable analizar toda la serie seguida, evitando intercalar análisis de navecilla vacía, muestras sólidas o preparadas en un medio distinto (sin cisteína). Se ha observado que al intercalar en la serie analítica muestras sólidas o navecillas vacías, se obtienen valores incoherentes durante los análisis posteriores. En caso de que el equipo haya estado en reposo un periodo de tiempo durante el que hubiera podido acumular mercurio ambiental, se aconseja realizar los blancos de cisteína necesarios para asegurar la limpieza instrumental requerida en el analizador.

Utilización de los extractos para cuantificar el mercurio orgánico mediante ICP-MS

La norma UNE-EN 17266:2019 describe un método de extracción de mercurio orgánico y cuantificación mediante analizador elemental. Sin embargo, los extractos de mercurio orgánico se pueden utilizar también para la cuantificación de este analito utilizando ICP-MS. Para ello:

Se toma el extracto de mercurio orgánico en cisteína clorhidrato al 1%, obtenido según la norma UNE-EN17266:2019. Se pipetea 1 mL de la solución en cisteína y se diluye a 5 mL con solución ácida (la utilizada habitualmente, por ejemplo nítrico al 3%) para su posterior análisis por ICP-MS. Los patrones de calibración deberán tener la misma proporción de sales que los extractos (0,2% de L-cisteína + 0,25% de sulfato de sodio + 0,16% de acetato de sodio). Se recomienda utilizar Bi ó Ir como patrón interno.

4.7. MEDIDA DE As INORGÁNICO CON EXTRACCIÓN BASADA EN UNE-EN 16802:2016 Y CUANTIFICACIÓN MEDIANTE SPE-ICP-MS SIN ACOMPLAMIENTOS

Una vez obtenido y filtrado el extracto según el método indicado en la norma UNE-EN 16802, se deben seguir los siguientes pasos:

- Ajustar pH del extracto: 2,5 mL extracto filtrado + 2,5 mL agua + 0,7 mL NaOH 0,1 M. Ajustar a pH 6,0-7,0 (tiras pH) con amoníaco diluido 1/3. Anotar todos los volúmenes añadidos para conocer el volumen final (hemos tomado 2,5 mL y lo hemos llevado finalmente a X). Si hay turbidez, filtrar por 0,45 µm.
- Acondicionar el cartucho SPE intercambio aniónico STRATA, pasando 5 mL de agua.
- Cargar en el cartucho SPE 5 mL del extracto de la muestra a la que se ha ajustado el pH. Descartar lo que eluye (la separación SPE es siempre aprox a 1-2 gotas por segundo)

- Cargar 3 mL de ácido acético 0,5 M. Descartar totalmente el eluido (si es necesario, pasando un poco de aire final, no importa se seque un poco el SPE).
- Cargar 5,0 mL de nítrico 0,4 M y recogerlo en un vial.
- Analizar el As total de ese vial con el método habitual. Corresponderá al arsénico inorgánico. La concentración habitual en este tipo de muestras en dicho vial final será aproximadamente entre 0,2- 4 µg/L

5. ASPECTOS A TENER EN CUENTA EN EL USO DE PATRONES INTERNOS

Cuando se establecen los criterios de aceptación de los controles de calidad interno, se indicará una variabilidad del patrón interno a lo largo de una serie: Esta variabilidad estará basada en los resultados de la validación y puede ser más amplia para productos con un mayor efecto matriz, como son las grasas. Aunque depende de muchos factores como el equipo, la preparación de muestras, el tipo de matriz, la dilución, un rango habitual es una desviación de $\pm 30\%$ respecto a la intensidad obtenida para el patrón interno en el blanco o punto cero de la curva de calibración.

De no cumplirse el criterio establecido y dependiendo del motivo de la variación del patrón interno, se pueden adoptar las siguientes medidas:

La variación se debe a la deriva instrumental cuando, sea esta creciente o decreciente, afecta por igual tanto a las muestras como a los controles que se miden cada diez muestras y al final de la serie.

Se debe al efecto matriz si la variabilidad del patrón interno afecta únicamente a las muestras.

Si se debe a una deriva instrumental:

- Si la deriva es a la baja, al final de la secuencia se comprueba el patrón más bajo para confirmar que no hay pérdida de sensibilidad y para asegurar el límite de cuantificación.

Si se produce por efecto matriz:

- Se da por válida la corrección del patrón interno si la recuperación es correcta en muestras adicionadas de la matriz afectada. La adición debe tener una concentración próxima al límite de cuantificación o similar a la concentración del elemento presente en la muestra. Si no hubiera una muestra adicionada, se realiza una adición sobre el extracto de muestra a una concentración adecuada (concentración próxima al límite de cuantificación o similar a la concentración del elemento presente en la muestra). El resultado del análisis se considera válido si la recuperación es correcta de acuerdo a los requisitos preestablecidos.

Si la recuperación no es correcta tenemos dos opciones:

1. Diluir la muestra.
2. Si la muestra está cerca o por debajo del límite de cuantificación, no se puede diluir. En ese caso habrá que estudiar y modificar el método para esa matriz y los elementos afectados.

3. BIBLIOGRAFÍA

- Entidad Nacional de Acreditación ENAC: NT-55 “Laboratorios de referencia de la UE y nacionales dentro del sistema de acreditación de laboratorios agroalimentarios”

- Reglamento (UE) 2017/625 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de marzo de 2017, relativo a los controles y otras actividades oficiales realizados para garantizar la aplicación de la legislación sobre alimentos y piensos, y de las normas sobre salud y bienestar de los animales, sanidad vegetal y productos fitosanitarios, y por el que se modifican los Reglamentos (CE) nº 999/2001, (CE) nº 396/2005, (CE) nº 1069/2009, (CE) nº 1107/2009, (UE) nº 1151/2012, (UE) nº 652/2014, (UE) 2016/429 y (UE) 2016/2031 del Parlamento Europeo y del Consejo, los Reglamentos (CE) nº 1/2005 y (CE) nº 1099/2009 del Consejo, y las Directivas 98/58/CE, 1999/74/CE, 2007/43/CE, 2008/119/CE y 2008/120/CE del Consejo, y por el que se derogan los Reglamentos (CE) nº 854/2004 y (CE) nº 882/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo, las Directivas 89/608/CEE, 89/662/CEE, 90/425/CEE, 91/496/CEE, 96/23/CE, 96/93/CE y 97/78/CE del Consejo y la Decisión 92/438/CEE del Consejo (Reglamento sobre controles oficiales).

- Decisión de Ejecución (UE) 2016/1365 de la Comisión de 9 de agosto de 2016, por la que se modifica la Decisión 98/536/CE en lo que respecta a la lista de laboratorios nacionales de referencia para la detección de residuos en animales vivos y sus productos.

- Determinación de yodo en piensos y leches mediante ICP-MS. Iberolab. R. Magán¹, M. Mirat², M^a José Cerezo³

ANEXO

UNE-EN 16801:2016 Productos alimenticios. Determinación de elementos y sus especies químicas. Determinación de metilmercurio mediante GC-ICPMS con dilución isotópica en productos de origen marino.

UNE-EN 16802:2016 Productos alimenticios. Determinación de elementos y sus especies químicas. Determinación de arsénico inorgánico en productos alimenticios de origen marino y vegetal mediante HPLC de intercambio aniónico – ICP – MS

UNE-EN 17266:2019 Productos alimenticios. Determinación de elementos y sus especies químicas. Determinación de mercurio orgánico en pescado y marisco mediante análisis elemental de mercurio.

UNE-EN 17264:2019 Productos alimenticios. Determinación de elementos y sus especies químicas. Determinación de aluminio mediante espectrometría de masas de plasma con acoplamiento inductivo (ICP-MS).

UNE-EN 15111:2007 Productos alimenticios. Determinación de elementos traza. Determinación del contenido de yodo por ICP-MS (espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo).

EN 15517:2008 Productos alimenticios. Determinación de elementos traza. Determinación de arsénico inorgánico en algas por espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros (HGAAS).

EN 14083:2003 Productos alimenticios. Determinación de elementos traza. Determinación de plomo, cadmio y molibdeno mediante espectrometría de absorción atómica en horno de grafito (GFEEA) tras digestión a presión.

EN 15505:2008 Productos alimenticios. Determinación de elementos traza. Determinación de sodio, magnesio y calcio por espectrometría de absorción atómica de llama (AAS) tras digestión en microondas.

UNE-EN EN 17265:2019 Productos alimenticios. Determinación de elementos y sus especies químicas. Determinación de aluminio mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

UNE-EN EN 14332:2004 Productos alimenticios. Determinación de elementos traza. Determinación de arsénico en alimentos de origen marino por espectrometría de absorción atómica en horno de grafito (GFAAS) tras digestión por microondas.

UNE-EN EN 16943:2017 Productos alimenticios. Determinación de calcio, cobre, hierro, magnesio, manganeso, fósforo, potasio, sodio, azufre y zinc mediante ICP-OES.

UNE-EN EN 14084:2003 Productos alimenticios. Determinación de elementos traza. Determinación de plomo, cadmio, cinc, cobre y hierro mediante espectrometría de absorción atómica (EAA) tras digestión en microondas.

UNE-EN 13806:2002 Productos alimenticios. Determinación de elementos traza. Determinación de mercurio por espectrometría de absorción atómica con vapor frío (CVAAS) tras digestión bajo presión.

UNE-EN 15763:2009 Productos alimenticios. Determinación de elementos traza. Determinación de arsénico, cadmio, mercurio y plomo en productos alimenticios mediante espectrometría de masa de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) tras digestión bajo presión.

UNE-EN 14546:2005 Productos alimenticios. Determinación de elementos traza. Determinación de arsénico total por espectrometría de absorción atómica (HGAAS) por generación de hidruros tras digestión por vía seca.

CEN/TS 16731:2014 Foodstuffs - Determination of hydride-reactive arsenic compounds in rice by atomic absorption spectrometry (Hydride-AAS) following acid extraction; German version CEN/TS 16731:2014

UNE-EN 15764:2009 Productos alimenticios. Determinación de estaño mediante espectrometría de absorción atómica en horno de grafito y llama (FAAS y GFAAS) tras digestión a presión.

UNE-EN 13805:2014 Productos alimenticios. Determinación de elementos traza. Digestión bajo presión.

UNE-EN 15765:2009 Productos alimenticios. Determinación de estaño mediante espectrometría de masa de plasma inductivamente acoplada (ICP-MS) tras digestión a presión.

UNE-EN 13804:2013 Productos alimenticios. Determinación de elementos y sus especies químicas. Consideraciones generales y requisitos específicos.

UNE-EN 14627:2005 Productos alimenticios. Determinación de elementos traza. Determinación de arsénico total y de selenio mediante generación de hidruros y espectrometría de absorción atómica (HGAAS) tras digestión a presión.

UNE-EN 17053:2018 Alimentos para animales. Métodos de muestreo y análisis. Determinación de elementos traza, metales pesados y otros elementos en los alimentos para animales por ICP-MS (multimétodo).

UNE-EN 17374:2020 Alimentos para animales. Métodos de toma de muestras y análisis. Determinación de arsénico inorgánico en alimentos para animales mediante HPLC de intercambio aniónico-ICP-MS.

UNE-EN 16206:2012 Alimentos para animales. Determinación de arsénico mediante espectrometría de absorción atómica con generación de hidruro (HGAAS) tras digestión a presión por microondas (extracción con ácido nítrico al 65% y peróxido de hidrógeno al 30%).

UNE-EN 16277:2012 Alimentos para animales. Determinación de mercurio mediante espectrometría de absorción atómica con vapor frío (CVAAS) tras digestión a presión con microondas (extracción con ácido nítrico al 65% y peróxido de hidrógeno al 30%).

UNE-EN 16279:2012 Alimentos para animales. Determinación del contenido de fluoruro tras tratamiento con ácido clorhídrico mediante método de electrodo sensible a los iones (ISE).

UNE-EN 16278:2012 Alimentos para animales. Determinación de arsénico inorgánico mediante generación de hidruro por espectrometría de absorción atómica (HG-AAS) tras extracción por microondas y separación mediante extracción en fase sólida (SPE).

CEN/TS 17174:2018 Animal feeding stuffs: Methods of sampling and analysis - Performance criteria for single laboratory validated and ring-trial validated methods of analysis for the determination of heavy metals

UNE-EN 17050:2017 Alimentos para animales. Métodos de muestreo y análisis. Determinación del yodo en la alimentación animal mediante ICP-MS.

UNE-EN 15550:2017 Alimentos para animales. Métodos de muestreo y análisis. Determinación de cadmio y plomo por espectrometría de absorción atómica en horno de grafito (GF-AAS) tras digestión a presión.

UNE-EN 15621:2017 Alimentos para animales. Métodos de muestreo y análisis. Determinación del calcio, sodio, fósforo, magnesio, potasio, azufre, hierro, zinc, cobre, manganeso y cobalto tras digestión bajo presión mediante ICP-AES.

UNE-EN 15510:2017 Alimentos para animales. Métodos de muestreo y análisis. Determinación del contenido de calcio, sodio, fósforo, magnesio, potasio, hierro, zinc, cobre, manganeso, cobalto, molibdeno y plomo por ICP-AES.

UNE-EN 16159:2012 Alimentos para animales. Determinación de selenio por espectrometría de absorción atómica con generación de hidruro (HGAAS) tras digestión con microondas (extracción con ácido nítrico al 65% y peróxido de hidrógeno al 30%).

Madrid, 01 de abril de 2022