ESTUDIO CUALITATIVO DEL CONTENIDO DE METALES EN MUESTRAS DE MIEL MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER

CAROLINA CHACÍN PEÑALOZA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2010

ESTUDIO CUALITATIVO DEL CONTENIDO DE METALES EN MUESTRAS DE MIEL MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER

CAROLINA CHACÍN PEÑALOZA

Trabajo de grado para optar al título de
Físico

Director
RAFAEL CABANZO HERNÁNDEZ
Físico, MSc

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2010

AGRADECIMIENTOS

A mis padres por todo lo que me han regalado

A los profesores Rafael Cabanzo y Enrique Mejía por acogerme en el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular y por todo el conocimiento que me han transmitido y en especial al profesor Rafael por ser guía en este proyecto

Al Profesor Jader Guerrero por su colaboración en la divulgación de este proyecto

A todos los compañeros físicos y químicos del Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular

A todos mis compañeros físicos Alexandra, Sheryl, Juan Carlos, Wilson, Ana María, Jimy, Vladimir, Diego Nicolás, Karol, Claudia Marcela, Martha Isabel, Laura, Luz Dary, Laura Ximena, Elber, Gerson, Christian, Alfredo, Víctor, Liliana, Johanna, Ingrid, Oswaldo, Martín, Fabián, Pedro, Rafael, Ányela y sobre todo a Mauricio

CONTENIDO

Pág

1. INTRODUCCIÓN 13

2. MARCO TEÓRICO 15

2.1 ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER 15

2.1.1 LIBS como técnica de análisis de composición elemental 16

2.1.2 Ventajas de la espectroscopia de plasma inducido por láser 17

2.1.3 Plasma inducido por láser en medios acuosos 17

2.2 COMPOSICIÓN ELEMENTAL DE LA MIEL 19

2.2.1 Elementos menores 19

2.2.2 Elementos traza 19

2.2.3 Elementos tóxicos 20

2.2.4 Técnicas químicas y espectroscópicas empleadas para determinar la composición elemental de la miel 20

2.3 APLICACIONES DEL ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN ELEMENTAL DE LA MIEL 22

2.3.1 La composición elemental de la miel como indicador de su origen botánico 22

2.3.2 La miel como indicador de contaminación ambiental 22

2.3.3 La miel como indicador de malos hábitos de apicultura 23

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL 24

3.1 EQUIPOS Y MONTAJES 24

3.2 MUESTRAS DE ESTUDIO 26

3.3 ADECUACIÓN DE PARÁMETROS EXPERIMENTALES 26

3.3.1 Elección del portamuestra 26

3.3.2 Efectos del splash y ondas de choque 27

3.4 TRATAMIENTO DE LOS ESPECTROS 27

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 28

4.1 ANÁLISIS DE VARIACIÓN DE INTENSIDADES DE LÍNEAS ESPECTRALES 28

4.1.1 Análisis de variación de intensidad de la línea espectral de potasio debido a fluctuaciones en energía del pulso láser 28

4.1.2 Análisis de variación de la relación de intensidad de las líneas espectrales de potasio debido al efecto de llenado de la cubeta 29

4.2 ANÁLISIS CUALITATIVO ELEMENTAL 31
4.2.1 Referencias de líneas de analíticas de los elementos detectados en la miel 31
4.2.2 Análisis cualitativo de la muestra de miel Nº10 32
4.2.3 Análisis cualitativo elemental de las demás muestras de miel 37

5. CONCLUSIONES 40

6. RECOMENDACIONES 41

7. BIBLIOGRAFÍA 42

8. ANEXOS 45

LISTA DE TABLAS

Pág

Tabla 1. Líneas analíticas de los diferentes elementos metálicos detectados en la miel reportadas en la literatura **31**

Tabla 2. Líneas analíticas de los diferentes elementos metálicos detectados en las muestras de miel analizadas mediante la técnica LIBS **38**

Tabla 3. Elementos observados en las muestras de miel comercial **38**

LISTA DE FIGURAS

Pág

Figura 1. Montaje experimental para la técnica LIBS 25

Figura 2. Fotografía de la muestra ubicada en el montaje experimental de LIBS 26

Figura 3.Variación de la intensidad de la línea de K (769,896 nm) debido a fluctuaciones en la energía del pulso láser en la muestra Nº10 28

Figura 4. Variación de la intensidad de la línea de K (769,896 nm) por efecto del llenado de la cubeta con la muestra Nº10 29

Figura 5. Variación de la relación de intensidad de [K/O] por efecto del llenado de la cubeta con la muestra 10 29

Figura 6. Espectro de la muestra de miel Nº10 correspondiente a la ventana 240 33

Figura 7. Espectro de la muestra de vidrio correspondiente a la ventana 240 33

Figura 8. Espectro de la muestra de miel Nº10 correspondiente a la ventana 280 34

Figura 9. Espectro de la muestra de manganeso en la ventana 280 34

Figura 10. Espectro de la muestra de miel Nº10 correspondiente a ventana 400 35

Figura 11. Espectro de la muestra de miel Nº10 correspondiente a ventana 420 35

Figura 12. Espectro de la muestra de miel Nº10 correspondiente a ventana 590 36

Figura 13. Espectro de la muestra de miel Nº10 correspondiente a ventana 770 36

LISTA DE ANEXOS

	Pág
A.1 Espectros de la muestra de miel Nº1	**45**
A.2 Espectros de la muestra de miel Nº2	**51**
A.3 Espectros de la muestra de miel Nº3	**57**
A.4 Espectros de la muestra de miel Nº4	**63**
A.5 Espectros de la muestra de miel Nº5	**69**
A.6 Espectros de la muestra de miel Nº6	**75**
A.7 Espectros de la muestra de miel Nº7	**81**
A.8 Espectros de la muestra de miel Nº8	**87**
A.9 Espectros de la muestra de miel Nº9	**93**
A.10 Espectros de la muestra de miel Nº10	**99**

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO CUALITATIVO DEL CONTENIDO METÁLICO EN MUESTRAS DE MIEL MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER*

AUTOR: CHACÍN PEÑALOZA, Carolina

PALABRAS CLAVES: miel, espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS), contenido metálico, contaminación ambiental**

DESCRIPCIÓN:

La miel es un alimento que contiene varios metales. La mayoría de los metales provienen del suelo y del néctar de las flores con las cuales se elabora la miel. La polución ambiental y otras fuentes de contaminación introducidas por el hombre incrementan la presencia de elementos peligrosos para la salud. Elementos como Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb y Zn contaminan la miel y disminuyen la calidad de la misma. En nuestro país no hay legislación respecto a los niveles de trazas permitidos de estos elementos.

Se han utilizado diversas técnicas de espectroscopia atómica de absorción y emisión para el análisis del contenido metálico de la miel. En este estudio se implementó por primera vez la técnica de espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS) para el análisis cualitativo del contenido metálico de muestras de miel. Esta técnica espectroscópica presenta la ventaja de ser rápida y económica ya que requiere de poco procesamiento de la muestra.

El Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular de la Universidad Industrial de Santander ha desarrollado un sistema experimental para utilizar esta técnica en diferentes materiales de interés tecnológico en estado sólido y líquido. En este estudio se presenta un primer análisis elemental cualitativo de diferentes muestras de miel de abejas comerciales, mediante dicha técnica.

* Trabajo de grado para optar al título de Físico.

** Director: Rafael Cabanzo Hernández, MSc. Escuela de Física, Facultad de Ciencias.

ABSTRACT

TITLE: QUALITATIVE STUDY OF METAL CONTENT IN HONEY SAMPLES BY LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY*

AUTHOR: CHACÍN PEÑALOZA, Carolina

KEYWORDS: honey, laser induced breakdown spectroscopy, metal content, environmental pollution.**

DESCRIPTION:

Honey has contents of many metals. Most of these metals came from soil and flower nectar used in honey production. Environmental pollution and other pollution sources introduced by man increase the presence of dangerous components. Elements like Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn pollutes honey and decreases its quality. In our country there is no legislation about allowed trace levels of these elements.

Many emission and absorption spectroscopic techniques have been used for the analysis of honey metal content. In this study, for the first time, the Laser induced Breakdown Spectroscopy technique has been implemented for the qualitative analysis of honey metal content. This technique has the advantage of being fast and economic, because it almost doesn´t need sample preparation.

The Atomic and Molecular Spectroscopy Laboratory of the Industrial University of Santander have been developed an experimental system to use this technique in many materials of technological interest, in solid and liquid state. In this study we present an elemental qualitative analysis of many trade honey samples by this technique.

* Paperwork required to obtain Physist title

** Director: Rafael Cabanzo Hernández, MSc. Physics School, Science Faculty

1. INTRODUCCIÓN

La miel es un alimento producido por las abejas a partir del néctar de las flores y que está compuesta principalmente por carbohidratos y en una menor proporción por proteínas, vitaminas y minerales. En la miel también están presentes varios metales a nivel de trazas. La mayor cantidad de éstos se deriva de las plantas productoras del néctar así como del suelo en donde dichas plantas se encuentran. Sin embargo, también es necesario tener en cuenta la contaminación ambiental y la legitimidad de las prácticas de procesamiento de la miel como fuentes que incrementan el contenido metálico de la misma, más específicamente el contenido de elementos tales como Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb y Zn, los cuales pueden afectar adversamente la salud del consumidor y por ende, la calidad y seguridad de la miel.

Entre las principales técnicas espectroscópicas implementadas para el análisis de la composición elemental de la miel se encuentra la espectroscopia de absorción atómica (AAS), la espectroscopia de emisión atómica con plasma generado por acoplamiento inductivo (ICP-AES) y la espectrometría de masas de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS). Todas estas técnicas presentan la desventaja de tener que realizar un tratamiento preliminar de la muestra que se quiere analizar, lo que a su vez aumenta el riesgo de contaminación. Por otra parte, la técnica de espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS) ha demostrado ser una herramienta eficaz en el estudio elemental de trazas en diferentes muestras en estado sólido, líquido y gaseoso; ya que permite la determinación de todos los elementos sin necesidad de preparación de la muestra y sin importar si dicha muestra es conductora o no conductora. Cabe resaltar el hecho de que no se cuenta con esta última ventaja en las técnicas de espectroscopia de absorción atómica.

La necesidad de analizar la composición elemental de la miel surge del propósito de hacer una clasificación de la miel según su origen botánico y geográfico. Los países de la Unión Europea exigen a los apicultores especificar el origen floral, características organolépticas, propiedades fisicoquímicas y origen geográfico de la miel que suministran al mercado. Esta práctica asegura el control de la calidad de la miel en beneficio de la salud del consumidor.

En este estudio, por primera vez, se implementó y adecuó la técnica LIBS para el análisis cualitativo de la composición elemental de la miel, con la finalidad de realizar un análisis comparativo entre diferentes muestras comerciales.

El Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular de la Universidad Industrial de Santander ha desarrollado un sistema experimental para utilizar la técnica LIBS en diferentes materiales de interés tecnológico en estado sólido, líquido y gaseoso. En este estudio se presentan los primeros resultados de esta técnica en el análisis cualitativo de contenido metálico en muestras de miel encontradas en el comercio y que para efectos de este trabajo solo serán identificadas mediante códigos.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER

Históricamente, la espectroscopia de emisión atómica requería la atomización y excitación mediante llama, arco eléctrico y chispa eléctrica. Sin embargo, actualmente las fuentes de plasma se han convertido en las más importantes y más ampliamente utilizadas en espectroscopia de emisión óptica.

Entre las principales ventajas de las fuentes de plasma se encuentra, en primer lugar, una menor interferencia entre las líneas espectrales de los diferentes elementos (consecuencia directa de las temperaturas más elevadas). En segundo lugar, se obtienen buenos espectros de emisión para la mayoría de los elementos bajo las mismas condiciones de excitación; en consecuencia, se pueden registrar simultáneamente espectros para docenas de elementos. Las fuentes de llama tienen la desventaja de que las condiciones óptimas de excitación varían mucho de un elemento a otro, es decir que se necesitan altas temperaturas para la excitación de unos y temperaturas bajas para la excitación de otros elementos. Como consecuencia de lo anterior, esta característica de las fuentes de plasma es especialmente importante en el análisis multielemental. Otra ventaja de las fuentes de plasma es que permiten determinar elementos no metálicos como el cloro, bromo, iodo y azufre.

Primero se desarrollaron tres fuentes de plasma, cada una con un tipo de plasma de alta temperatura: plasma de acoplamiento inductivo (ICP), plasma de corriente continua (DCP) y plasma inducido por microondas (MIP). Más recientemente surgió la técnica LIBS junto con una nueva forma de producir plasma [SKOOG, 2001].

La técnica espectroscópica LIBS (siglas en inglés de Laser Induced Breakdown Spectroscopy) combina la generación de un plasma (al hacer interactuar una muestra con un haz láser de alta intensidad) con la espectroscopia de emisión atómica. Es una técnica de análisis elemental basada en el estudio de las emisiones de un plasma. El sistema que permite analizar y clasificar la radiación es el espectrógrafo, el cual consta de un sistema óptico para recolectar y dirigir la radiación hacia la rendija de entrada de

un sistema de dispersión el cual se encarga de separar la radiación en sus diferentes longitudes de onda [KENNEDY, HAMMER; 1997].

2.1.1 LIBS como técnica de análisis de composición elemental

El análisis cualitativo en espectroscopia consiste en la identificación de una línea o grupo de líneas espectrales características de un elemento. La línea espectral se origina a partir de transiciones entre niveles de energía de átomos o iones, con una longitud de onda específica. Para establecer el método analítico, se requiere el conocimiento y calibración de las líneas características de cada especie atómica o iónica. Para la identificación se usa como criterio la longitud de onda y, como sistema de referencia de calibración se usa el espectro del hierro. Finalmente, se escogen las líneas analíticas de cada elemento según lo descrito en el párrafo anterior, y éstas sirven de referencia para identificar la presencia de cualquier elemento en la muestra que se quiere analizar.

En el análisis cualitativo el problema más común que se presenta es el solapamiento espectral, así como también pueden presentarse interferencias por la presencia de bandas moleculares (originadas ya sea del medio circundante o de compuestos moleculares dentro de la muestra a analizar). Este problema se puede corregir de dos maneras: seleccionando líneas analíticas que no se encuentren interferidas, o mejorando la resolución del sistema instrumental.

Los factores que afectan precisión y exactitud del análisis elemental mediante la técnica LIBS son los siguientes:

- La homogeneidad de la muestra, ya que sólo una pequeña cantidad de material se analiza.
- Condiciones atmosféricas.
- Propiedades del láser: fluctuaciones en la energía por pulso, longitud de onda, ancho temporal del pulso.
- Propiedades mecánicas, como la preparación de la muestra, las rugosidades que presenta la superficie pueden cambiar la distancia focal del lente a la muestra, o

afectar el área del haz que se focaliza sobre la muestra, variando la irradiancia [JAIMES, 2005].

2.1.2 Ventajas de la espectroscopia de plasma inducido por láser

La técnica LIBS se caracteriza por su eficiencia en la determinación de trazas en muestras que están en cualquiera de los tres estados de agregación de la materia (sólido, líquido y gaseoso) mediante el estudio del plasma que se genera sobre la superficie de la muestra al focalizar un haz láser de alta potencia. Las ventajas que ofrece la técnica LIBS sobre otras técnicas espectroscópicas son:

- Puede aplicarse en muestras conductoras y no conductoras, ya que el láser actúa como fuente de excitación para cualquier material, lo que no ocurre con otras fuentes de excitación como por ejemplo los electrodos.
- No es necesaria la preparación de muestras, con lo cual se prescinde de procesos químicos que implican el riesgo de contaminación de la muestra.
- Es una técnica netamente óptica, por lo que sólo se requiere el acceso óptico al material para realizar el análisis, con lo cual es posible ejecutarla a gran distancia y en cualquier tipo de atmósfera.
- Puede considerarse no destructiva ya que el volumen de muestra afectado por el láser se encuentra en el rango de 10^{-8}-10^{-5} cm^3, dependiendo del material, la longitud de onda y ancho del pulso del láser, en el caso de sólidos. Cuando se aplica en fluidos, la masa evaporada es despreciable y el volumen analizado se renueva constantemente, por lo que tiene aun menos importancia.
- En principio se pueden determinar todos los elementos dependiendo del límite de detección [JAIMES, 2005].

2.1.3 Plasma inducido por láser en medios acuosos

Se ha aplicado ampliamente la técnica LIBS en muestras sólidas y gaseosas, con la ventaja de que este tipo de muestras han sido estudiadas detalladamente en las áreas de Física del Estado Sólido y Física Estadística de Gases, respectivamente. El estudio de muestras líquidas conlleva la dificultad de que este estado de la materia no está aún tan

bien descrito como los otros dos. Además de esto, el medio líquido da lugar a fenómenos que no se presentan en ninguno de los otros dos casos.

La interacción del haz láser con un medio líquido da lugar a la generación de ondas de choque, ya que esa cantidad de energía vaporiza una parte de la muestra de tal manera que se crean burbujas que se expanden en la superficie del líquido y por lo tanto generan ondulaciones en el mismo. También se presenta lo que se conoce como efecto de "splash", el cual consiste en la formación de una nube de vapor que al interactuar con el haz de alta intensidad opaca las emisiones del plasma.

Se ha reportado que los principales ajustes que se pueden hacer para evitar el efecto de ondas de choque (además del efecto de "splash") son:

- Variar la longitud de onda (y por ende la densidad de energía) del haz incidente
- Cambiar el ángulo de incidencia del haz láser respecto a la superficie del líquido
- Variar la posición del enfoque del láser en el líquido (más o menos cerca de la superficie)
- Variar el número de disparos del haz láser sobre la muestra
- Variar la geometría de los elementos ópticos usados.

Los estudios experimentales y teóricos de la técnica LIBS en medios acuosos se han enfocado principalmente en las características y la evolución en el tiempo del plasma resultante y también en los fenómenos de ondas de choque y de "splash" que ocurren subsecuentemente al decaimiento del plasma [KENNEDY, HAMMER; 1997].

2.2 COMPOSICIÓN ELEMENTAL DE LA MIEL

Dependiendo del origen botánico y de la composición química del néctar de las plantas productoras, la miel está compuesta por una mezcla de carbohidratos, incluyendo fructosa (27,3-44,3%), glucosa (22-40,8%), maltosa (2,7-16%), sacarosa (1,5-3%), azúcares pesados (0,1-8,5%), proteínas, aminoácidos, vitaminas y minerales. El contenido de minerales es bajo y representa del 0,1-0,2% de la miel de néctar. La miel de mielada puede llegar a exceder el 1%.[5] En dicho porcentaje de la composición se encuentran los elementos menores, traza y tóxicos, descritos a continuación.

2.2.1 Elementos menores

Los principales elementos presentes en la miel son el potasio, calcio, sodio, magnesio y manganeso. Las cantidades de estos elementos están influenciadas principalmente por la composición del suelo (origen geográfico) y por ende de sus características geoquímicas y geológicas, tales como actividad volcánica e hidrotérmica, condiciones regionales y cambios climáticos en el área habitada por las abejas. Es así como se observa que en las mieles producidas en regiones costeras están influenciadas por la salinidad del mar, la cual incrementa considerablemente las cantidades de sodio y potasio.

El metal más abundante de la miel es el potasio, que oscila entre 45-85% del contenido total de minerales. El segundo más abundante es el sodio, seguido por calcio y magnesio. El cobre, hierro, cinc y manganeso se encuentran presentes en cantidades intermedias [PISANI, PROTANO; 2008].

2.2.2 Elementos traza

Se consideran elementos traza en la miel los metales de aluminio, cadmio, cobalto, cromo, níquel y plomo, principalmente.

Cabe resaltar el hecho de que el contenido mineral de la miel se correlaciona con el color de la misma. Las mieles oscuras y ambarinas contienen mayores cantidades de ciertos metales (hierro y cobre por ejemplo) que las mieles pálidas. El color oscuro de la miel está estrechamente relacionado con el contenido de hierro, plomo y cadmio;

mientras que el color de las mieles pálidas está relacionado con el contenido de aluminio y magnesio [PISANI, PROTANO; 2008].

2.2.3 Elementos tóxicos

La miel, como cualquier producto natural, es susceptible a ser contaminada. Entre los contaminantes del medio ambiente encontrados en la miel se destacan el arsénico, cadmio, cromo, plomo, vanadio, platino y estaño.

Por otra parte, la miel puede contaminarse a partir de malos hábitos del procesamiento de la misma. La naturaleza ácida de la miel incrementa la probabilidad de liberar elementos tales como cromo, plomo y cinc de las herramientas o contenedores metálicos [CAROLI, FORTE; 1999].

2.2.4 Técnicas químicas y espectroscópicas empleadas para determinar la composición elemental de la miel

Las principales técnicas químicas utilizadas son quimiometría, cromatografía, electroforesis capilar, voltamperometría y potenciometría. Se ha reportado la caracterización de muestras de miel provenientes de Córdoba (Argentina) y su correspondiente clasificación según su origen geográfico mediante análisis quimiométrico, teniéndose en cuenta las propiedades químicas de la miel (pH, concentraciones de aminoácidos libres y glucosa) y su perfil de composición elemental (cantidades de cinc y calcio) [BARONI, ARRUA; 2009]. Por otra parte, se ha empleado la cromatografía iónica en la determinación de metales pesados y de transición (principalmente hierro, cobalto, cobre, cadmio, níquel, plomo y cinc), así como de nitratos, sulfatos y oxalatos en muestras de miel [KUJAWSKI, NAMIESNIK; 2008].

Recientemente se ha desarrollado un sistema de electroforesis capilar para la determinación simultánea de cationes presentes en la miel, más que todo potasio, calcio, sodio, magnesio, manganeso, níquel y litio [SUAREZ, HUIDOBRO; 2005]. Por otro lado, cabe resaltar que hace relativamente poco se ha venido utilizando la técnica de voltamperometría de pulso anódico diferencial (DPASV) en la determinación de metales pesados y de transición tales como cobre, cadmio, cinc, plomo, níquel y cobalto

[BULDINI, CAVALLI; 2001]. Finalmente, hace unos cuantos años se adecuó una técnica de análisis potenciométrico para el estudio del contenido metálico de la miel, mediante la reacción electroquímica de electrodeposición de los diferentes cationes presentes en la muestra analizada. Mediante esta técnica se logró determinar el contenido de cinc, cadmio y plomo en muestras de miel comercial [MUÑOZ, PALMERO; 2006].

Mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica de llama (FAAS) se ha estudiado el contenido metálico, siendo así que se han analizado los contenidos de potasio, sodio, calcio, magnesio, estroncio, hierro, cobre, cinc, litio y rubidio. Los resultados del análisis del contenido metálico han sido útiles en la caracterización de la miel según su origen geográfico [LOPEZ, BLANCO; 1999]. También se ha usado la técnica de espectroscopia de absorción atómica electrotérmica (ET-AAS) en la determinación de trazas de aluminio, cadmio, cobalto, cromo, cobre, níquel, plomo, cinc y vanadio, gracias a su alta sensibilidad [HERNANDEZ, FRAGA; 2005].

Actualmente las técnicas más utilizadas en el análisis de la composición elemental de la miel son la espectroscopia de emisión atómica de plasma generado por acoplamiento inductivo (ICP-AES) y la espectrometría de masas de plasma generado por acoplamiento inductivo (ICP-MS). La primera se ha usado en la determinación de plomo, cobre, cadmio, cromo, cobalto, níquel, manganeso y cinc en la miel [IOANNIDOU, ZACHARIADIS; 2005]. La segunda ha sido empleada en el análisis cuantitativo de bario, cobre, plomo y cinc, así como sus respectivas razones isotópicas [PACKER, GINE; 2001].

La espectroscopia de fluorescencia de reflexión total de rayos X (TXRF) es otra técnica alternativa que permite la determinación de potasio, cloro, azufre, fósforo, calcio, manganeso, rubidio, cobre, hierro, níquel, cromo, bromo, titanio, plomo, estroncio y arsénico. Los resultados de los estudios realizados con esta técnica también han sido útiles en la determinación del origen botánico de la miel [GOLOB, DOBERSEK; 2005].

2.3 APLICACIONES DEL ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN ELEMENTAL DE LA MIEL

La necesidad de analizar la composición de la miel surge del propósito de hacer una clasificación de la misma según su origen botánico y geográfico. Los países de la Unión Europea exigen a los apicultores especificar el origen floral, características organolépticas, propiedades fisicoquímicas y origen geográfico de la miel que suministran al mercado. Esta práctica asegura el control de calidad de la miel en beneficio de la salud del consumidor [MADEJCZYK, BARALKIEWICZ; 2008].

2.3.1 La composición elemental de la miel como indicador de su origen botánico

En el trabajo realizado por Pisani y colaboradores, que consistió en hacer un análisis comparativo del contenido de metales de diversas muestras de miel de Siena (Italia) mediante la técnica de ICP-AES, se destacó la influencia de las características geológicas y geoquímicas del lugar de origen la miel en la composición química de la misma, especialmente en el contenido de calcio, sodio y manganeso [PISANI, PROTANO; 2008].

Se ha reproducido este tipo de estudio en diversos lugares del mundo. Es así como Vikas y colaboradores han cuantificado el contenido de metales de diversas muestras de miel de la India con el propósito de establecer la alta dependencia de la composición elemental de la miel con respecto al tipo de flores usadas por las abejas en la producción del néctar [VIKAS, SARKAR; 2003]. Un estudio análogo a este fue llevado a cabo por Tuzen y colaboradores en el departamento de química de la Universidad Erciyes en Turquía [TUZEN, SILICI; 2007].

2.3.2 La miel como indicador de contaminación ambiental

Entre los principales contaminantes, de la miel, provenientes del medio ambiente se encuentran los pesticidas, bacterias, residuos farmacéuticos, acaricidas (usados para control de enfermedades de las abejas), bifenilos policlorinados (PCBs), hidrocarburos poliaromáticos (PAHs) y metales pesados.

De esta manera es posible realizar un monitoreo ambiental de la región geográfica habitada por las abejas productoras de la miel, mediante el análisis del contenido de plomo, cromo y cadmio de la miel, utilizando la técnica de espectroscopia de absorción atómica (AAS) o espectroscopia de emisión atómica con plasma generado por acoplamiento inductivo (ICP-AES) [CONTI, BOTRE; 2001].

2.3.3 La miel como indicador de malos hábitos de apicultura

La miel también es susceptible a ser contaminada por las herramientas y equipos utilizados en el procesamiento de la miel. Debido al contacto con la miel, algunos metales (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Pb, Ni y Zn) pueden liberarse del material del equipo, si dicho material es acero inoxidable, acero galvanizado o aluminio. Los contaminantes metálicos, tales como Cd, Co, Fe Mn y Pb, también pueden ser añadidos mediante las sustancias suministradas para la nutrición de las abejas. Tales características han sido analizadas mediante espectroscopias atómicas de emisión [POHL, 2009].

Caroli y colaboradores han reportado los resultados del análisis de la composición elemental de la miel en diferentes etapas de su producción. Realizaron el análisis de muestras de miel fresca, miel recolectada y sellada, extracto de miel (miel recolectada sometida a centrifugación y filtración) y miel comercial. Las cantidades de As, Cd, Cr, Ni, Pb, Sn y V fueron determinadas por Q-ICP-MS (siglas en inglés de plasma de acoplamiento inductivo acoplado a espectrometría de masas de cuadropolo) y HR-ICP-MS (siglas en inglés de plasma de acoplamiento inductivo acoplado a espectrometría de masas de alta resolución). Las concentraciones de Cu, Mn; Fe y Zn fueron determinadas mediante la técnica de ICP-AES. Se llegó a la conclusión de que las cantidades de cobre no difieren significativamente en las diferentes etapas de producción de la miel. Por otra parte, la cantidad de manganeso es significativamente mayor en la miel fresca, mientras que las concentraciones de Ni, Pb y Sn son mayores en el extracto de miel y en la miel comercial [CAROLI, FORTE; 1999].

Por otra parte, el contenido de agua en la miel está asociado a las condiciones climáticas, técnicas de procesamiento, condiciones de almacenamiento y el grado de madurez de la miel. La conductividad eléctrica de la miel está asociada al contenido de proteínas, ácidos orgánicos y minerales [KNOPP, KIM; 1996].

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Este estudio consistió en analizar el contenido metálico de la miel mediante la técnica espectroscópica LIBS, ya que dicha técnica ha demostrado ser eficaz en el análisis de elementos trazas en múltiples tipos de materiales en estado sólido, líquido y gaseoso. También cabe resaltar el hecho de que esta técnica ha sido ampliamente estudiada en muestras en estado sólido y gaseoso, mientras que hasta hace relativamente poco se implementó para el análisis de muestras en estado líquido. Por esta última razón, fue necesario adecuar el montaje experimental para el análisis de las muestras.

3.1 EQUIPOS Y MONTAJES

Como fuente de excitación se utilizó un láser Nd:YAG pulsado (Quanta Ray, Spectra Physics) con ancho temporal de 8 ns y energía de pulso de aproximadamente 80 mJ y frecuencia de 10 Hz. En vista de que los elementos más abundantes presentes en las mieles son el sodio y el potasio [POHL, 2009], se operó el láser a una longitud de onda de 532 nm, ya que en un estudio previo realizado en el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular se encontró que a esta longitud se obtienen mejores espectros de emisión del sodio y el potasio en muestras líquidas [VILLABONA, 2006].

Con un prisma de Pellin-Broccae se pudo variar el ángulo de inclinación del haz láser respecto a la superficie del líquido. Dicho haz fue enfocado sobre la muestra con una lente convergente de 5 cm de distancia focal. La radiación emitida por el plasma se recolectó mediante una fibra óptica (High Resolution USB Fiber Optic Spectrometer serial number HR4C224MASTER) colocada en las paredes externas de una cubeta de 1x1x4,5 cm, estándar para fluorescencia y que contenía la muestra. La radiación fue llevada a la hendija de un espectrógrafo Ocean Optics (HR4000 CG-UV-NIR) o DK480 de Spectral Products dotado con tres rejillas de difracción. Los espectros fueron adquiridos con un tiempo de integración de 4 segundos. Como sistema de detección se utilizó una cámara CCD de Princeton Instruments, Roper Scientific, RTE/CCD 128-H, de 1024x128 pixeles, con detectores de 25x25 μm. Como en una adquisición dicho sistema detector registra aproximadamente 35,75 nm (la cual se llamará ventana), el registro del espectro para el rango UV-Visible se divide en diferentes sectores centrados en la longitud de onda de la línea de interés. Las ventanas espectrales escogidas fueron

las centradas en las regiones de 240, 280, 320, 340, 370, 400, 420, 440, 590, 630, 670 y 770 nm del rango espectral de interés. En cada ensayo se tomaron tres espectros, los cuales fueron almacenados para posteriormente calcular el promedio y realizar la correspondiente calibración y análisis. A continuación se ilustra el montaje experimental para la técnica LIBS en la siguiente figura:

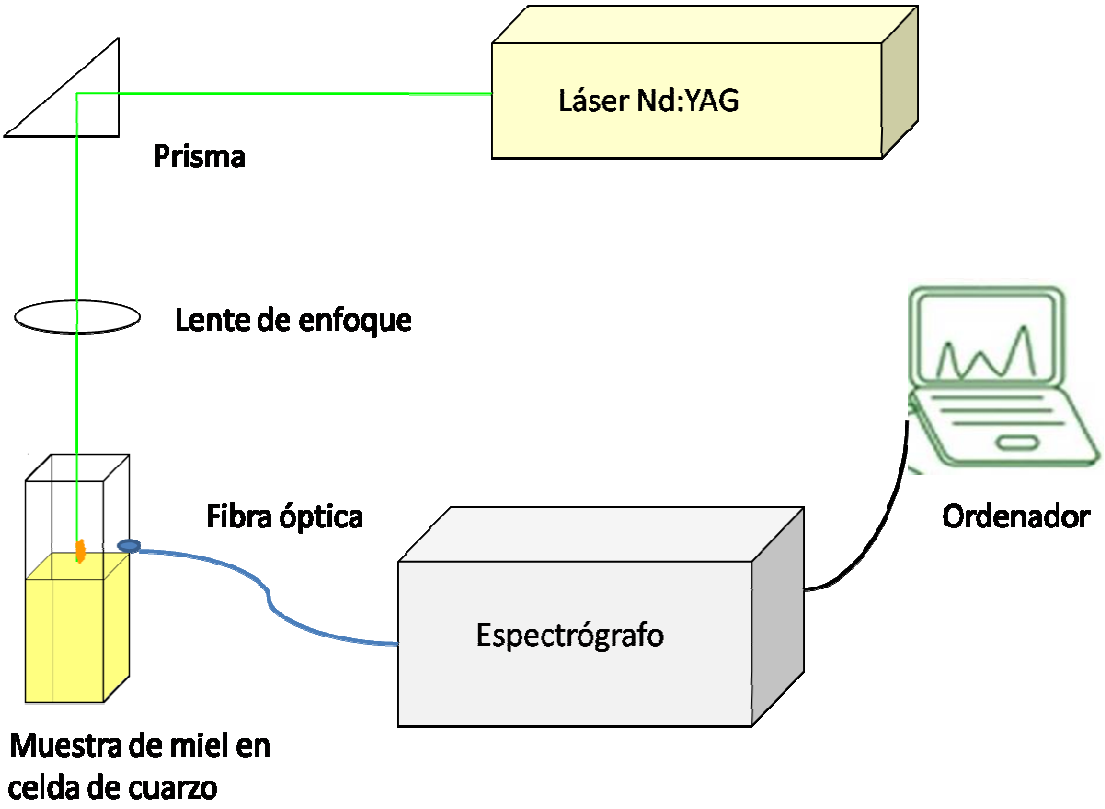

Figura 1. Montaje experimental para la técnica LIBS.

3.2 MUESTRAS DE ESTUDIO

Las muestras analizadas fueron mieles comerciales, en algunos casos se conoce el origen geográfico. Estas muestras se analizaron sin procesamiento adicional y sin tenerse ningún conocimiento sobre la fecha de cosecha ni de los procedimientos de producción de la miel. En total se estudiaron diez muestras de miel comercial.

3.3 ADECUACIÓN DEL MONTAJE Y PARÁMETROS EXPERIMENTALES

3.3.1 Elección del portamuestra

Se escogió como portamuestra una celda de cuarzo de 1 cm^2 de área, ya que con ésta la fibra óptica se puede ubicar a la menor distancia posible del punto donde se enfoca el haz láser y se forma el plasma, por tanto la cantidad de radiación recolectada es mayor en comparación con otros tipos de portamuestra tales como una celda de cuarzo de mayor tamaño o un balón de vidrio de 28 cm^2 de área [VILLABONA, 2006]. En la figura 2 se muestra una fotografía del montaje experimental de la técnica LIBS. Para garantizar que la señal de oxígeno registrado proviene exclusivamente de la muestra, se creó una atmósfera de argón en la región de formación del plasma mediante una aguja.

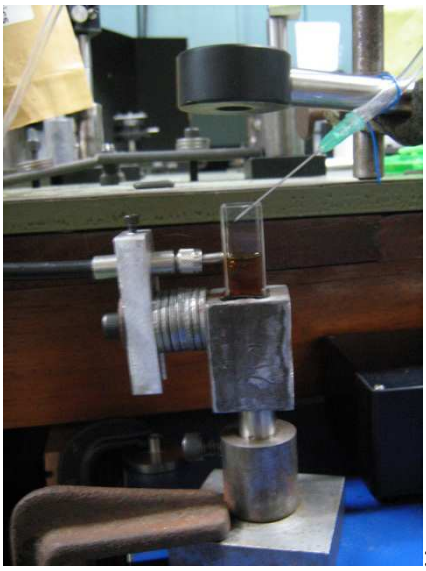 :

Figura 2. Fotografía de la muestra ubicada en el montaje experimental de LIBS.

3.3.2 Efectos del splash y ondas de choque

Al utilizar la técnica espectroscópica LIBS en el estudio de muestras en estado líquido se debe tener en cuenta estos dos efectos. El efecto de ondas de choque se puede considerar despreciable siempre y cuando el plasma generado en la superficie de la muestra presente líneas de emisión. El efecto de "splash" es contrarrestado cubriendo la celda de cuarzo con una ventana de zafiro, de tal forma que se deje una pequeña abertura por donde es liberada la presión que se genera en el sistema al interactuar con la radiación láser [VILLABONA, 2006].

En este caso no fue necesario utilizar la ventana de zafiro, ya que el alto grado de viscosidad de la miel no permitió la aparición de un efecto "splash" apreciable. La obtención de líneas de emisión en los espectros confirmó el hecho de que el efecto de las ondas de choque no fue significativo bajo las condiciones experimentales utilizadas, permitiéndose de esta manera la generación del plasma en la superficie de la muestra y la aparición su correspondiente espectro de emisión.

3.4 TRATAMIENTO DE LOS ESPECTROS

Para cada muestra se tomaron tres mediciones en cada ventana espectral con el fin de observar las variaciones de intensidad de la señal analítica de los elementos de interés y calcular un promedio. Para calibrar la longitud de onda de cada espectro e identificar los elementos de interés, en cada ventana se adquirió un espectro de muestra de carbón mineral. Una vez calibrados los espectros se realizó el análisis cualitativo mediante la identificación de líneas analíticas características de cada elemento en cada ventana espectral.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la sección de anexos se presentan los espectros tomados en las diferentes ventanas espectrales seleccionadas para este estudio de todas las muestras de miel. Cada espectro es el resultado del promedio de 3 espectros tomados en las mediciones de cada ventana espectral para cada una de las diferentes muestras.

4.1 ANÁLISIS DE VARIACIÓN DE INTENSIDADES DE LÍNEAS ESPECTRALES

4.1.1 Análisis de variación de intensidad de la línea espectral de potasio debido a fluctuaciones en energía del pulso láser

La figura 3 ilustra la variación de la intensidad de la línea de potasio en una prueba de cinco espectros tomados en la ventana espectral de 770 nm de la muestra Nº10:

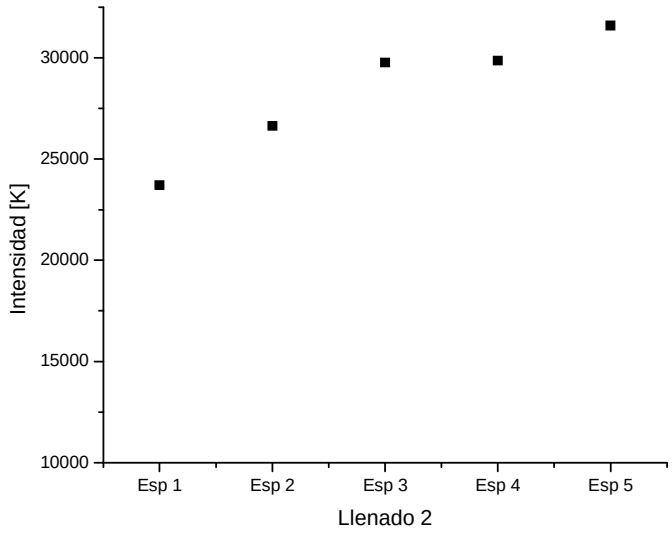

Figura 3. Variación de la intensidad de la línea de K (769,896 nm) debido a fluctuaciones en la energía del pulso láser en la muestra Nº10. Cada punto corresponde al área bajo la curva de la línea de K del espectro adquirido.

A partir de la figura anterior se observa que la intensidad de la línea no varía de manera significativa debido a las fluctuaciones en la energía del pulso láser. Por otra parte, cabe resaltar el hecho de que la intensidad de las líneas espectrales no es tan importante para efectos cualitativos.

4.1.2 Análisis de variación de la relación de intensidad de las líneas espectrales de potasio debido al efecto de llenado de la cubeta

Las figuras 4 y 5 muestran el efecto que tiene la variación del llenado de la celda de cuarzo contenedora de la muestra de miel sobre la intensidad de las líneas de emisión observadas en los espectros tomados en cada una de las cinco mediciones realizadas en la ventana espectral de 770 nm de la muestra Nº10:

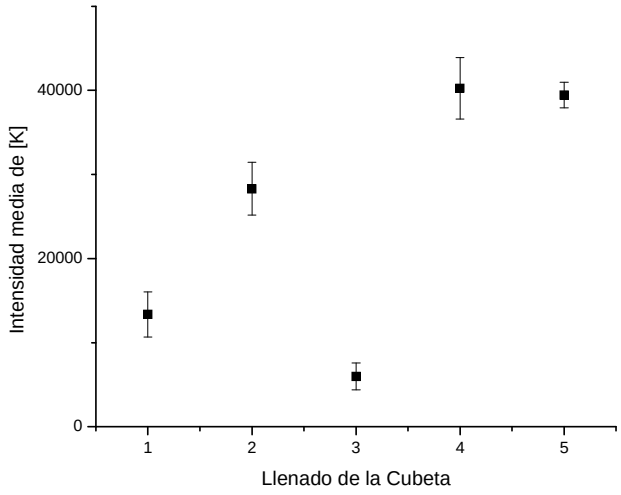

Figura 4. Variación de la intensidad de la línea de K (769,896 nm) por efecto del llenado de la cubeta con la muestra Nº10. Cada punto corresponde al promedio del área bajo la curva de los cinco espectros adquiridos sin cambiar muestra. Como barra de errores se toma la desviación estándar.

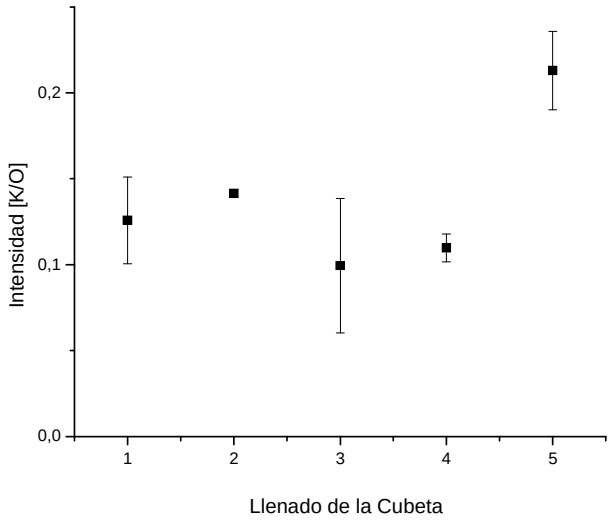

Figura 5. Variación de la relación de intensidad de [K/O] por efecto del llenado de la cubeta con la muestra 10. Como barra de errores se toma la desviación estándar.

De las figuras 4 y 5 se observa que el efecto de llenado de la celda tiene un impacto bastante significativo en la intensidad de las líneas observadas en el espectro. Esto se debe principalmente al hecho de que el llenado de la cubeta determina el nivel a la posición en que queda la superficie de la muestra líquida con respecto a la fibra óptica, de tal forma que dicha posición afecta considerablemente la ubicación de la pluma de plasma y por ende, la cantidad de radiación recolectada por la fibra óptica.

También se observa en la figura 5 que la relación de intensidades entre las líneas espectrales de potasio y oxígeno presenta una menor variación que la correspondiente a las intensidades de las líneas espectrales de potasio de la figura 4. Esto refleja el hecho de que el efecto de llenado de la cubeta tiene un mayor impacto en los valores de intensidad que pueden adquirir las líneas espectrales que en la relación entre dichos valores de intensidades de las diferentes líneas de un mismo espectro.

4.2 ANÁLISIS CUALITATIVO ELEMENTAL

4.2.1 Referencias de líneas de analíticas de los elementos detectados en la miel

Las líneas analíticas reportadas en la literatura que se utilizan en las técnicas espectroscópicas estándar para el análisis del contenido de metales en muestras de miel se listan en la tabla 1 [TERRAB, RECAMALES; 2005].

Elemento	Longitud de onda [nm]	Técnica espectroscópica
Aluminio	396,152	ICP-AES
Arsénico	189,042	ICP-AES
Bario	455,403	ICP-AES
Boro	208,96	ICP-AES
Cadmio	228,802	ICP-AES
Calcio	315,89	ICP-AES
Cinc	334,502	ICP-AES
Cobalto	228,616	ICP-AES
Cromo	267,716	ICP-AES
Cobre	324,75	FAAS
Estroncio	407,771	ICP-AES
Fósforo	255,493	ICP-AES
Hierro	262,167	ICP-AES
Litio	670,784	ICP-AES
Magnesio	382,935	ICP-AES
Manganeso	279,5	ICP-AES
Níquel	221,647	ICP-AES
Plomo	220,353	ICP-AES
Potasio	766,49	ICP-AES
Potasio	404,9	FAAS
Rubidio	780	FAAS
Silicio	212,412	ICP-AES
Sodio	589,92	ICP-AES
Vanadio	311,838	ICP-AES

Tabla 1. Líneas analíticas de los diferentes elementos metálicos detectados en la miel reportadas en la literatura.

Teniendo en cuenta estas líneas analíticas reportadas en la literatura, se escogieron las 12 ventanas espectrales mencionadas en la sección de la metodología experimental para realizar el estudio de las diferentes muestras de miel. Para la CCD y el espectrógrafo disponibles en el montaje, las ventanas espectrales son secciones de aproximadamente 35,75 nm [JAIMES, 2005].

Es así como la ventana espectral de 240 revela la presencia de las líneas espectrales más intensas del silicio (251,61; 252,41 y 252,85 nm), boro (249,68 y 249,77 nm) y arsénico (245,65 y 237,08 nm); mientras que en la ventana de 280 se detectan las líneas más intensas de magnesio (280,27 y 285,21 nm), manganeso (279,48; 279,83 y 280,11), plomo (280,2 y 283,31 nm) y otra línea intensa de silicio (288,16 nm).

Por otra parte, la ventana de 320 muestra la presencia de las líneas más intensas del cobre (324,75 y 327,4 nm) y níquel (300,25 y 305,08 nm). La ventana de 340 abarca las líneas más fuertes del cobalto (340,51; 345,35; 346,58 y 350,23) y más líneas intensas níquel (341,48; 349,3; 351,5; 352,45 nm). La presencia de hierro se confirma en la ventana de 370.

Más adelante en el rango espectral, la ventana de 400 contiene las principales líneas del calcio (393,37 y 396,85 nm), aluminio (394,4 y 396,15 nm), estroncio (407,77 nm), vanadio (411,18 nm) y plomo (405,78 nm). La ventana de 420 incluye las principales líneas del cromo (425,43; 427,48 y 428,97 nm). La ventana de 440 contiene la línea más intensa del bario (455,4 nm). La ventana de 590 muestra la presencia del doblete del sodio, mientras que la ventana de 630 revela la presencia de las líneas más fuertes del cinc (636,23 nm) y cadmio (643,85 nm). Finalmente las ventanas espectrales de 670 y 770 muestran las líneas más intensas del del litio (670,78 nm) y potasio (766,49 nm) respectivamente.

4.2.2 Análisis cualitativo de la muestra de miel Nº10

Se conoce que la muestra de miel Nº10 es proveniente de la región de la Sierra Nevada de Santa Marta, por esta razón se concentró un interés especial en dicha muestra, siendo utilizada para analizar los efectos de variación de la técnica LIBS que se discutirán más adelante, además de realizar su correspondiente análisis cualitativo.

La figura 6 muestra el espectro obtenido en la ventana de 240 nm, en el que se observa la presencia de varias líneas de hierro y platino:

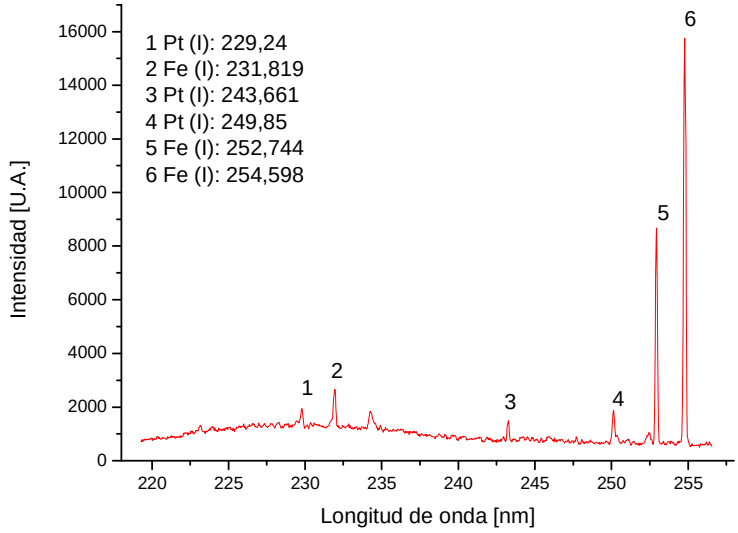

Figura 6. Espectro de la muestra de miel Nº10 correspondiente a la ventana 240.

Se descarta la posibilidad de que la línea espectral número cinco del espectro de la figura 6 sea de silicio, puesto que se tendría que observar el grupo de líneas que se observa en el espectro tomado de una muestra de vidrio. A continuación se ilustra dicho espectro en la figura 7:

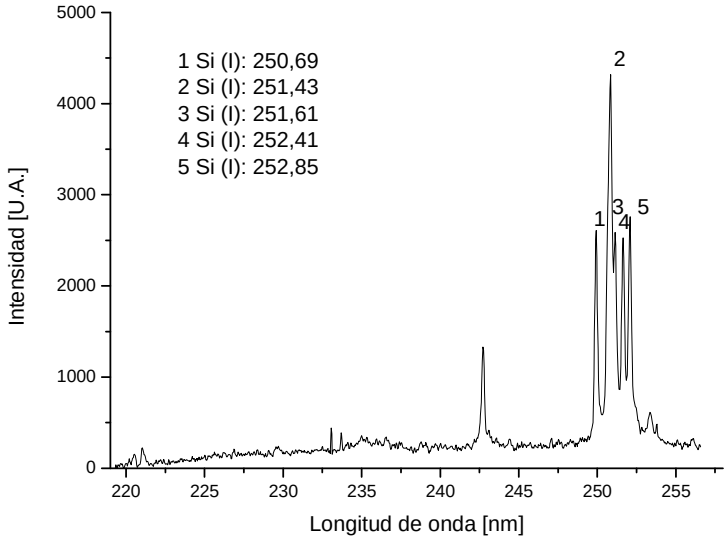

Figura 7. Espectro de la muestra de vidrio correspondiente a la ventana 240.

En la figura 8 se observa el espectro correspondiente a la ventana de 280. Nuevamente se descarta la posibilidad de que la línea espectral número 6 de dicho espectro sea de manganeso, ya que se tendría que ver el grupo de tres líneas (279,48; 279,83 y 280,11 nm) que se observan en el espectro tomado de una muestra de manganeso, el cual se muestra en la figura 9:

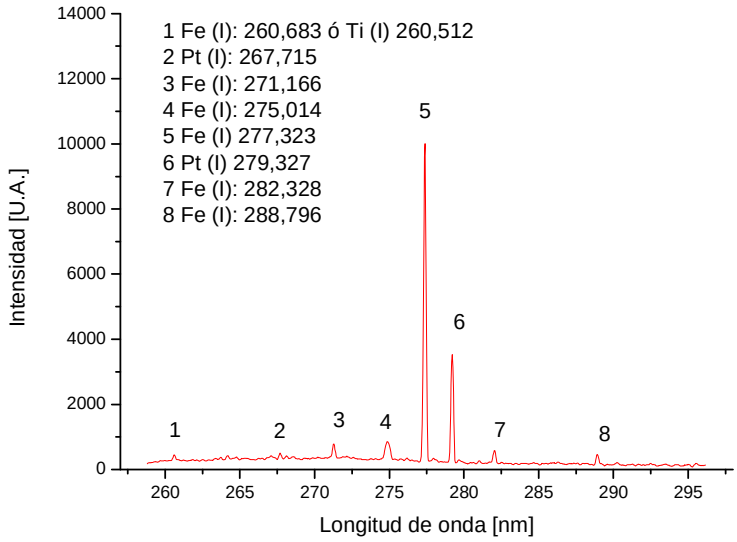

Figura 8. Espectro de la muestra de miel Nº10 correspondiente a la ventana 280.

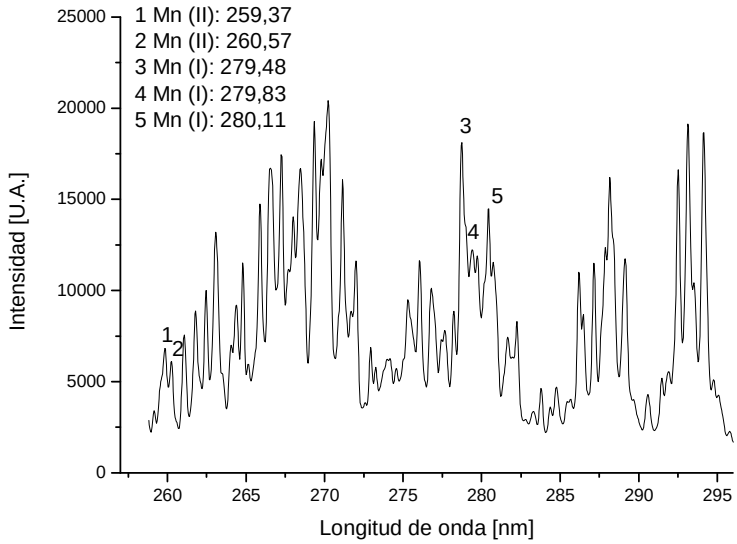

Figura 9. Espectro de la muestra de manganeso correspondiente a la ventana 280.

Tampoco se vieron las dos líneas espectrales más intensas del magnesio en la ventana de 280. Por otra parte, no se observaron las líneas más fuertes del aluminio, cobre y cobalto en la ventana de 320. Tampoco están presentes las líneas del níquel en la

ventana de 340. En la figura 10 se muestra el espectro correspondiente a la ventana de 400:

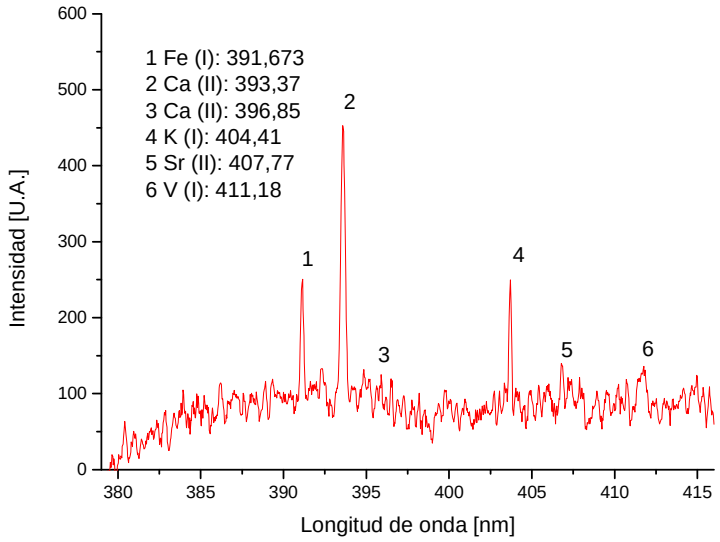

Figura 10. Espectro de la muestra de miel Nº10 correspondiente a la ventana 400.

En la figura 10 se observan las líneas más intensas de calcio, estroncio y vanadio. Cabe resaltar que no está presente la línea más intensa del plomo en 405,78 nm. En la figura 11 se observa el grupo de líneas más fuertes del cromo en el espectro correspondiente a la ventana de 420:

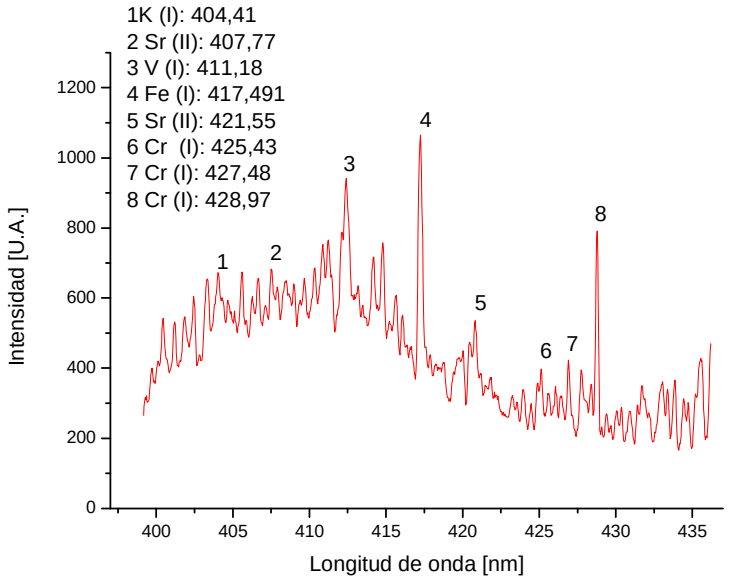

Figura 11. Espectro de la muestra de miel Nº10 correspondiente a la ventana 420.

En la figura 12 se muestra el espectro tomado en la ventana de 590, en el cual se observa la presencia del doblete del sodio:

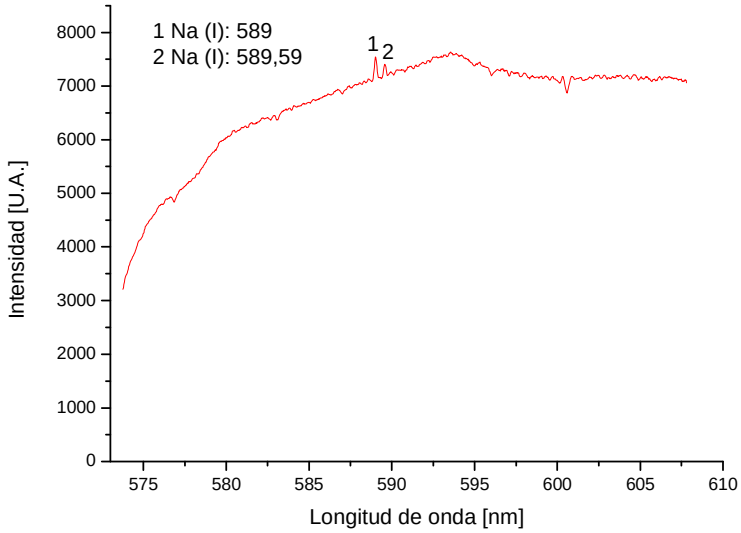

Figura 12. Espectro de la muestra de miel Nº10 correspondiente a la ventana 590.

No se observaron las líneas características del cinc y el cadmio en la ventana de 630, tampoco se vio la línea del litio en la ventana de 670, ambos espectros se incluyen en la sección de anexos. Finalmente, en la figura 13 se observa la presencia del potasio en la ventana de 770:

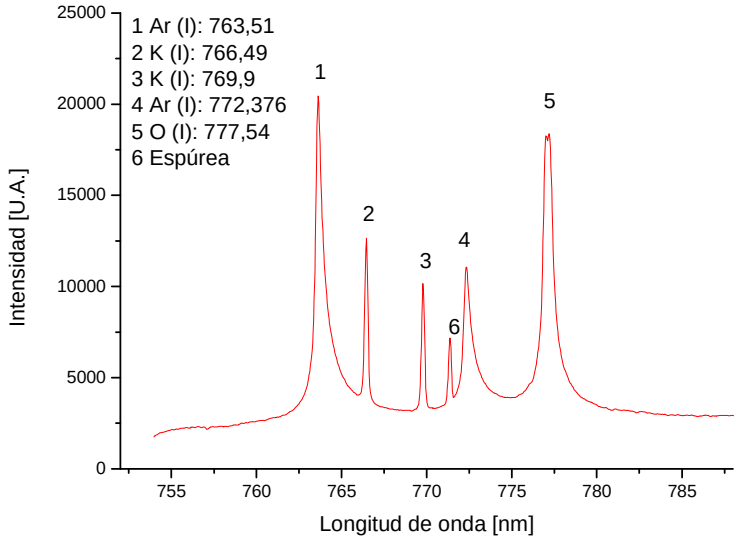

Figura 13. Espectro de la muestra de miel Nº10 correspondiente a la ventana 770. La línea denominada espúrea corresponde a errores periódicos inevitables originados en la rejilla de difracción del espectrógrafo.

4.2.3 Análisis cualitativo elemental de las demás muestras de miel

En todas las muestras de miel estudiadas mediante la técnica espectroscópica LIBS se observaron las líneas de 393,85 nm de calcio, 371,994 nm de hierro, 279,327 nm de platino y 656,28 nm de hidrógeno, reportadas por Lachman y colaboradores mediante la técnica espectroscópica ICP-AES.

En ninguna de las muestras de miel analizadas se encontraron las líneas de 324,75 nm de cobre ni 285,21 nm de magnesio. Tampoco se encontró en ninguna de las muestras el grupo de tres líneas de 279,48; 279,83 y 280,11 nm de manganeso ni el grupo de las tres líneas espectrales del silicio en 251,61; 252,41 y 252,85 nm, respectivamente. No se observaron las líneas fuertes de aluminio en 308,22 y 309,27 nm ni las líneas de cinc y cadmio en 636,23 y 643,85 nm, respectivamente. Cabe resaltar que tampoco se observó la presencia de las líneas intensas de níquel en 341,48; 349,3; 351,5; 352,45 nm ni las líneas más intensas del plomo y arsénico en 405,78 nm y 245,65 nm, respectivamente. Por último, tampoco se encontró el grupo de las líneas más sensibles de cobalto en 340,51; 345,35; 346,58 y 350,23; ni las líneas más de boro en 249,68 y 249,77 nm [LACHMAN, KOLIHOVÁ; 2007].

Adicionalmente, se encontró que la muestra Nº1 contiene una línea de talio en 291,92 nm y una línea de bismuto en 293,782 nm. Las muestras Nº3, Nº5 y Nº10 contienen líneas de estroncio en 407,77 nm. Todas las muestras, excepto la muestra Nº1 contienen la línea de vanadio en 4011,18 nm y el grupo de las tres líneas más intensas de cromo en 425,43; 427,48 y 428,97 nm. Por otra parte, todas las muestras, excepto la muestra Nº10, presentan una línea de titanio en 589,93 nm. La muestra Nº3 contiene la línea más intensa de litio en 670,78 nm. Cabe resaltar que las muestras Nº3 y Nº8 fueron las únicas en las que no se encontraron las líneas de potasio en 766,49 y 769,9 nm. Finalmente, sólo la muestra Nº10 contiene el doblete del sodio en 589 y 589,59 nm.

Los resultados anteriormente descritos se resumen en la tabla 2:

Elemento	Longitud de onda observada en LIBS [nm]	Muestras de miel en las que se detectó la línea de emisión
Calcio (Ca II)	393,96	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10
Potasio (K I)	766,4; 769,81	1,2,4,5,6,7,9,10
Litio (Li I)	670,794	3
Hierro (Fe I)	371,417	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10
Sodio (Na I)	589,01; 589,56	10
Cromo (Cr I)	425,094	2,3,4,5,6,7,8,9,10
Estroncio (Sr II)	407,503	3,5,10
Vanadio (V I)	411,96	2,3,4,5,6,7,8,9,10
Titanio (Ti I)	589,93	1,2,3,4,5,6,7,8,9
Platino (Pt I)	279,178	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10
Talio (Tl I)	291,92	1
Bismuto (Bi I)	293,782	1

Tabla 2. Líneas analíticas de los diferentes elementos metálicos detectados en las muestras de miel analizadas mediante la técnica LIBS.

A continuación se muestra la tabla 3 que resume los elementos detectados en los diferentes espectros tomados, mediante la técnica espectroscópica LIBS, para cada muestra de miel analizada:

	H	*O*	*Ca*	*Fe*	*Pt*	*K*	*Cr*	*Ti*	*V*	*Sr*	*Li*	*Na*	*Tl*	*Bi*
1	X	X	X	X	X	X		X					X	X
2	X	X	X	X	X	X	X	X	X					
3	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X			
4	X	X	X	X	X	X	X	X	X					
5	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X				
6	X	X	X	X	X	X	X	X	X					
7	X	X	X	X	X	X	X	X	X					
8	X	X	X	X	X		X	X	X					
9	X	X	X	X	X	X	X	X	X					
10	X	X	X	X	X	X	X		X	X		X		

Tabla 3. Elementos observados en las muestras de miel comercial.

Cabe resaltar el hecho de que no se detectó plomo, arsénico ni cadmio, los cuales están entre los elementos tóxicos encontrados en las mieles europeas. Por otra parte, tampoco se observó aluminio ni cobre. Finalmente, el único elemento tóxico detectado en las muestras de miel analizadas fue el platino.

5. CONCLUSIONES

En general, las mieles comerciales estudiadas no muestran diferencias significativas en el contenido de elementos trazas. Sólo se encontraron diferencias en el contenido de titanio, estroncio y vanadio, además del hecho de que la muestra Nº3 contiene litio y adicionalmente, la muestra Nº1 contiene talio y bismuto. Por último, cabe resaltar que las muestras Nº3 y Nº8 fueron las únicas que no contenían potasio.

La única miel que contiene sodio es la correspondiente a la muestra Nº10, como se mencionó anteriormente, dicha muestra es proveniente de la región de la Sierra Nevada de Santa Marta, siendo así que su proximidad al mar Caribe incrementa el contenido de sales tales como sodio y potasio con respecto al contenido de los mismos en mieles producidas en regiones del interior del continente.

Teniendo en cuenta los estudios anteriores de análisis de la composición elemental de mieles comerciales europeas, se encontró mediante la identificación de los metales presentes en las muestras de mieles comerciales colombianas, que el ambiente geográfico de las plantas y abejas productoras de dichas mieles está libre de elementos tóxicos tales como plomo, arsénico y cadmio.

Se observó que las fluctuaciones en la energía del pulso láser causan una variación relativamente poco significativa en la intensidad de las líneas espectrales.

Se encontró que el efecto de llenado de la celda portamuestra tiene un impacto significativo en la intensidad de las líneas de miel, ya que este factor determina la posición de la pluma del plasma con respecto a la fibra óptica y por lo tanto se afecta considerablemente la cantidad de radiación recolectada por la misma.

6. RECOMENDACIONES

Se recomienda que en estudios posteriores se realice el análisis cuantitativo de las muestras, mediante otras técnicas, y habilitar de esta manera las comparaciones entre las diferentes mieles comerciales.

También se recomienda repetir el estudio presentado en este trabajo a longitudes de onda de 1064, 355 y 266 nm para evaluar la calidad de los espectros de emisión de los elementos diferentes del potasio y sodio.

Finalmente cabe resaltar la importancia de hacer un análisis simultáneo de las muestras de miel a través de LIBS y la técnica de ICP, para evaluar la calidad de las determinaciones elementales y lograr una validación de la técnica para el análisis elemental en muestras de miel.

7. BIBLIOGRAFÍA

Ajtony, Z; Bencs, L; Haraszi, R; et al. Study on the simultaneous determination of some essential and toxic trace elements in honey by multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry. Talanta 71 (2007) 683-690.

Baroni, M; Arrua, C; Nores, M; et al. Composition of honey from Cordoba (Argentina): Assesment of North/South provenance by chemometrics. Food Chem. 114 (2009) 727-733.

Buldini, P; Cavalli, S; Mevoli, A; et al. Ion chromatographic and voltammetric determination of heavy and transition metals in honey. Food Chem. 73 (2001) 487-495.

Caroli, S; Forte, G; Iamiceli, A; et al. Determination of essential and potentially toxic trace elements in honey by inductively coupled plasma-based techniques. Talanta 50 (1999) 327-336.

Conti, M; Botrè, F. Honeybees and their products as potential bioindicators of heavy metals contamination. Exp. Mon. & Asses. 69 (2001) 267-282.

Golob, T; Dobersek, U; Kump, P; et al. Determination of trace and minor elements in Slovenian honey by total reflection X-ray fluorescence spectroscopy. Food Chem. 91 (2005) 593-600.

Hernández, O; Fraga, J; Jiménez, F; et al. Characterization of honey from the Canary Islands: determination of the mineral content by atomic absorption spectrophotometry. Food Chem 93 (2005) 449-458.

Ioannidou, M; Zachariadis, G; Anthemidis, A. Direct determination of toxic trace metals in honey and sugars using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Talanta 65 (2005) 92-97.

JAIMES, E. Caracterización espectroscópica de aceros mediante la técnica de plasma inducido por láser (LIBS). Tesis UIS, 2005. P 6-9.

Kennedy, P; Hammer, D; Rockwell, B. Laser induced Breaxdown in aqueous media. Prog. Quant. Electr. 21 (1997) 155-248.

Knopp, R; Scherbaum, F; Kim, J; et al. Laser induced breakdown spectroscopy as an analytical tool for the detection of metal ions in aqueous solutions. J. Anal. Chem. 355 (1996) 16-20.

Kujawski, M; Namiesnik, J. Challenges in preparing honey samples for chromatographic determination of contaminants and trace residues. Trends. Anal. Chem. 27 (2008) 785-793.

Lachman, J; Kolihová, D; et al. Analysis of minority honey components: Possible use for the evaluation of honey quality. Food Chem. 101 (2007) 973-979.

López, I; Blanco, P; Viñas, P; et al. Fast determination of calcium, magnesium and zinc in honey using continous flow flame atomic absorption spectrometry. Talanta 49 (1999) 597-602.

Madejczyk, M; Baralkiewicz, D. Characterization of Polish rape and honeydew honey according to their mineral contents using ICP-MS and F-AAS/AES. Anal. Chim. Acta 617 (2008) 11-17.

Muñoz, E; Palmero, S. Determination of heavy metals in honey by potentiometric stripping analysis and using a continous flow methodology. Food Chem. 94 (2006) 478-483.

Packer, P; Giné, M. Analysis of undigested honey samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry with direct injection nebulization (ID-ICP-MS). Spectr. Acta B 56 (2001)69-75.

Pisani, A; Protano, G; Riccobono, F. Minor and trace elements in different honey types produced in Siena County (Italy). Food Chem. 107 (2008) 1553-1560.

Pohl, P. Determination of metal content in honey by atomic absorption and emission spectrometries. Trends. Anal. Chem. 28 (2009) 117-128.

Sana, G; Pilo, M; Piu, P; et al. Determination of heavy metals in honey by anodic stripping voltammetry at microelectrodes. Anal Chim Acta 415 (2000) 165-173.

Suárez, S; Mato, I; Huidobro, J; et al. Capillary zone electrophoresis method for the simultaneous determination of cations in honey. J. Chrom. A 1083 (2005) 193-198.

SKOOG. Principios de Análisis Instrumental. 5ª Ed. Editorial Mc Graw Hill. España, 2001. P 245-260.

Terrab, A; Recamales, A; Heredia, F; et al. Contribution to the study of avocado honeys by their mineral contents using inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Food Chem 92 (2005) 305-309.

Tuzen, M, Sicili, S; et al. Trace elements levels in honeys from different regions of Turkey. Food Chem 103 (2007) 325-330.

Vikas, N; Sarkar, B; et al. Physico-chemical properties and estimation of mineral content in honey produced from different plants in Northern India. J Food Comp & Anal 16 (2003) 613-619.

VILLABONA, J. Estudio elemental en líquidos por espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS). Tesis UIS, 2006. P 34-39.

8. ANEXOS

A.1 Espectros de muestra de miel Nº1

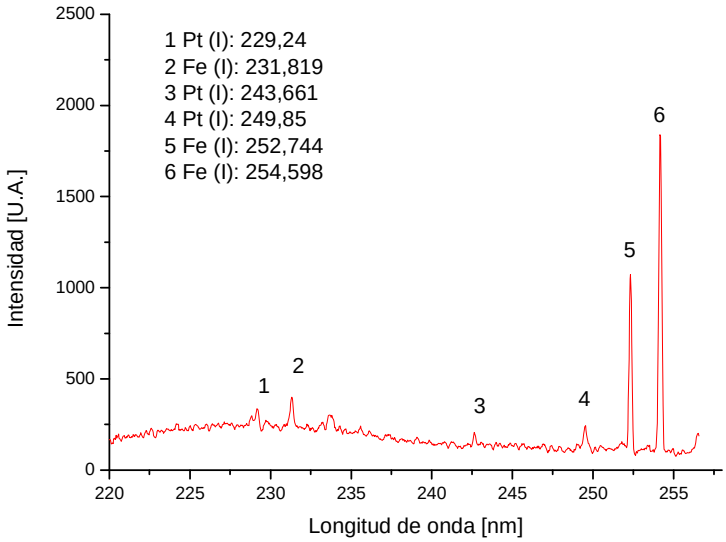

Figura A.1.1 Espectro de la muestra de miel Nº1 correspondiente a la ventana 240

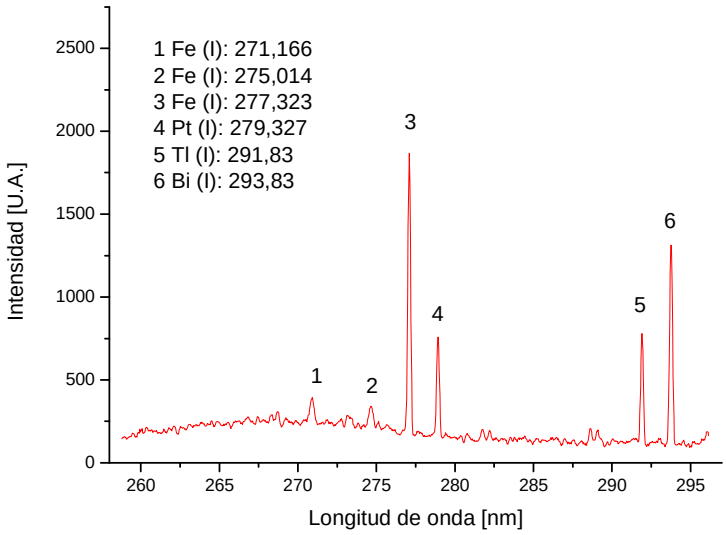

Figura A.1.2 Espectro de la muestra de miel Nº1 correspondiente a la ventana 280

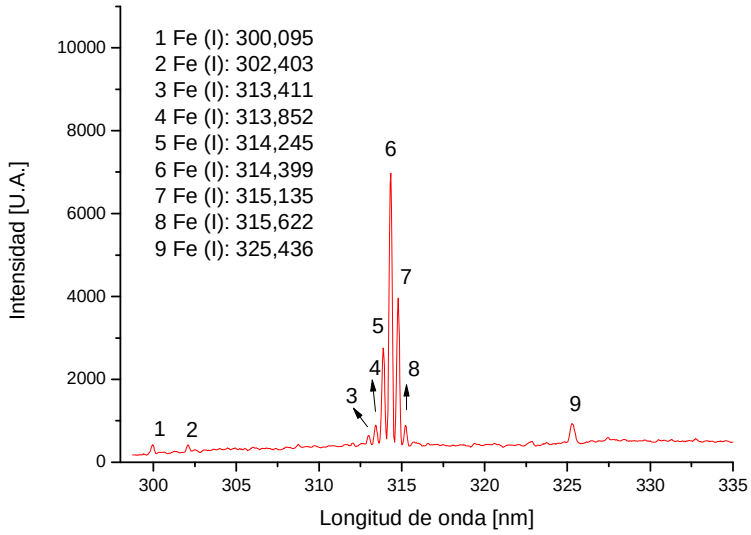

Figura A.1.3. Espectro de la muestra de miel Nº1 correspondiente a la ventana 320

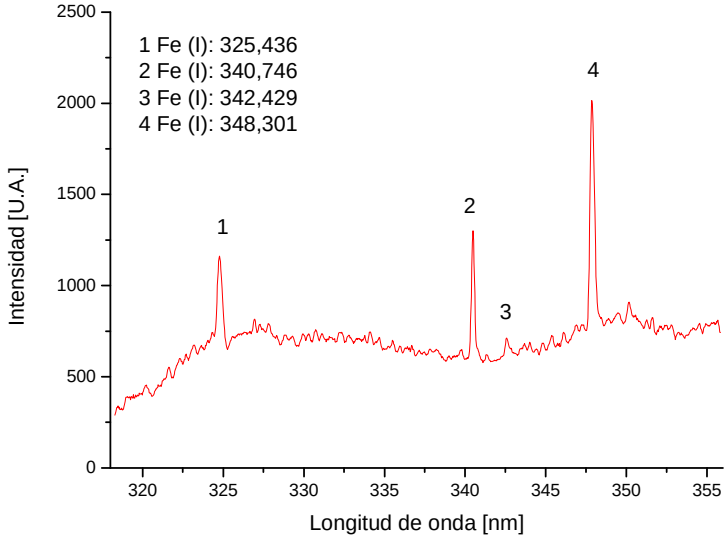

Figura A.1.4. Espectro de la muestra de miel Nº1 correspondiente a la ventana 340

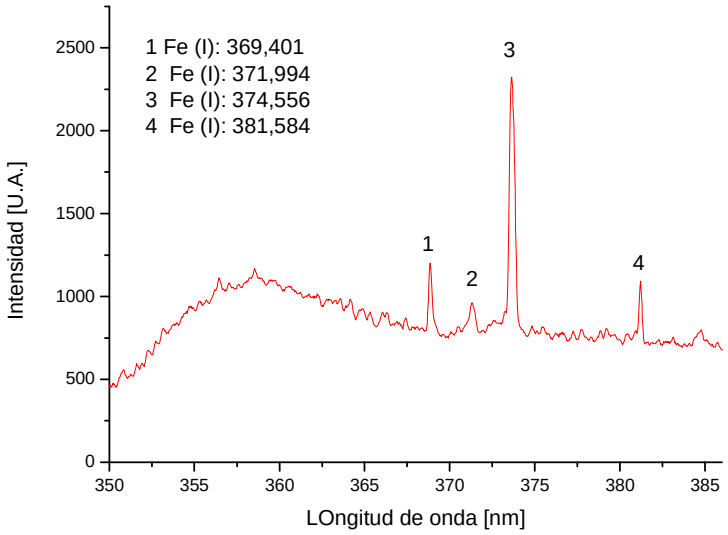

Figura A.1.5. Espectro de la muestra de miel Nº1 correspondiente a la ventana 370

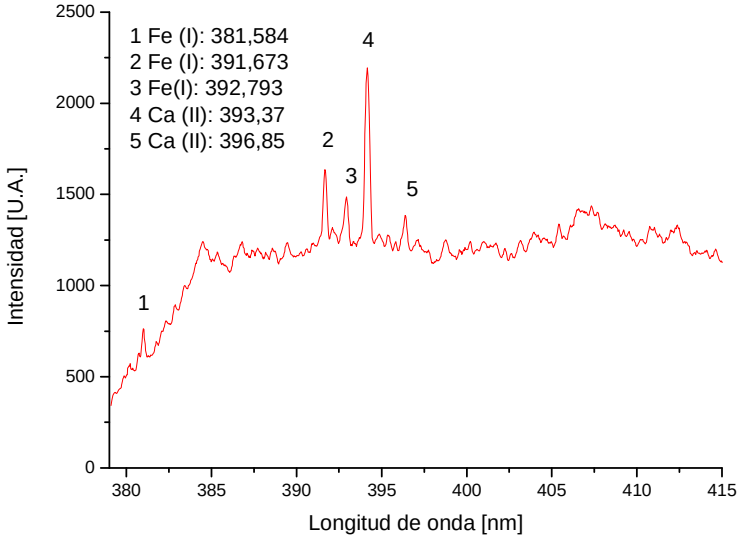

Figura A.1.6. Espectro de la muestra de miel Nº1 correspondiente a la ventana 400

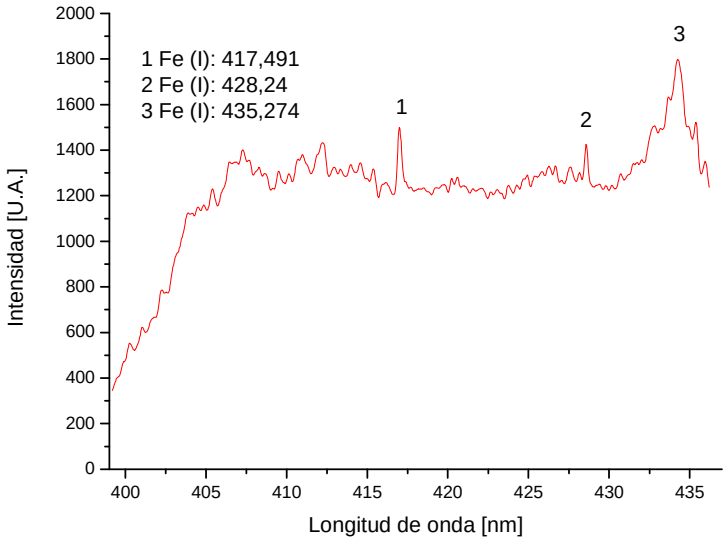

Figura A.1.7. Espectro de la muestra de miel Nº1 correspondiente a la ventana 420

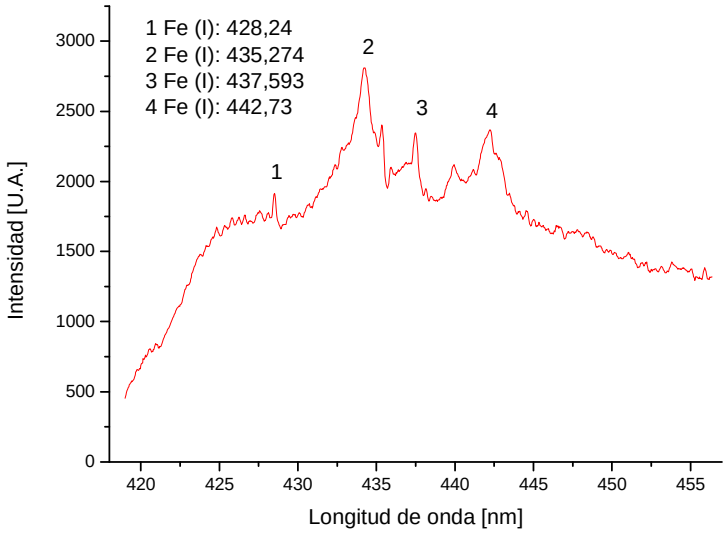

Figura A.1.8. Espectro de la muestra de miel Nº1 correspondiente a la ventana 440

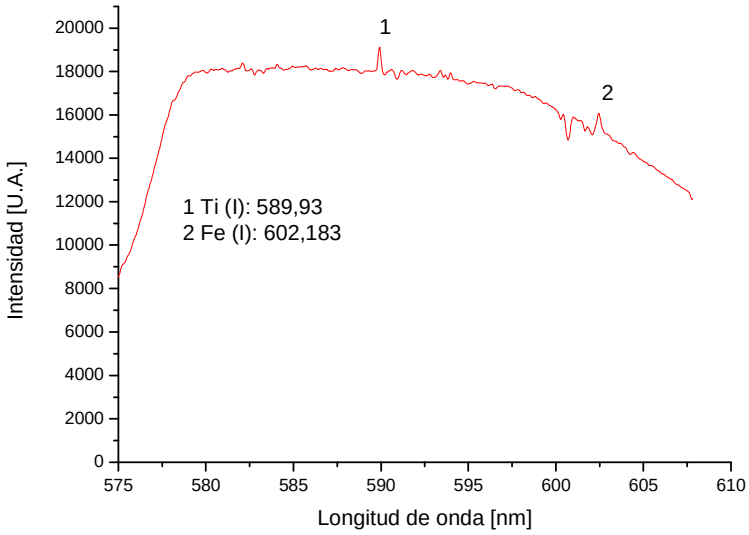

Figura A.1.9. Espectro de la muestra de miel Nº1 correspondiente a la ventana 590

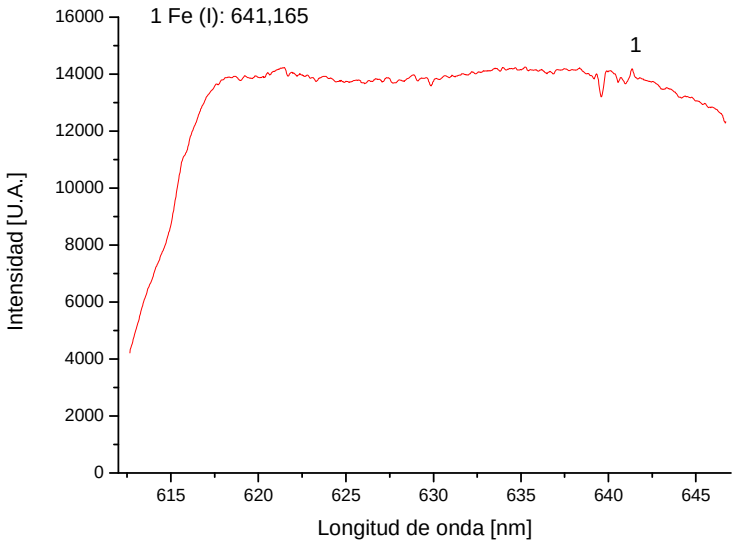

Figura A.1.10. Espectro de la muestra de miel Nº1 correspondiente a la ventana 630

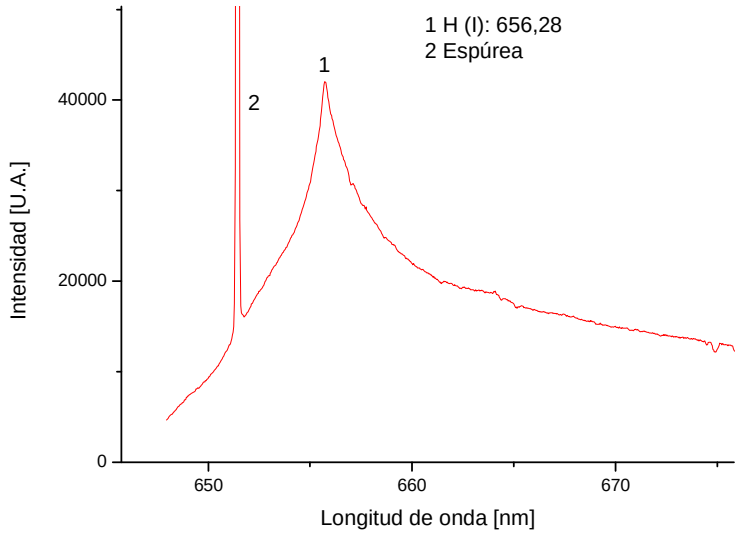

Figura A.1.11. Espectro de la muestra de miel Nº1 correspondiente a la ventana 670

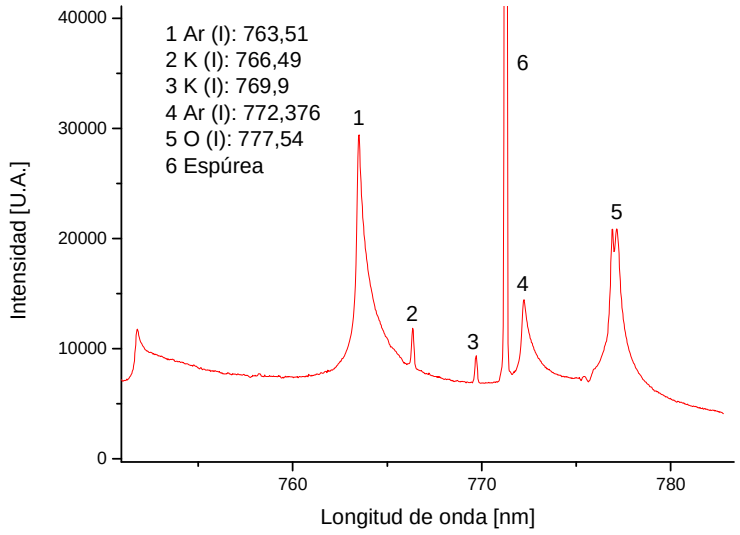

Figura A.1.12 Espectro de la muestra de miel Nº1 correspondiente a la ventana 770

A.2 Espectros de muestra de miel Nº2

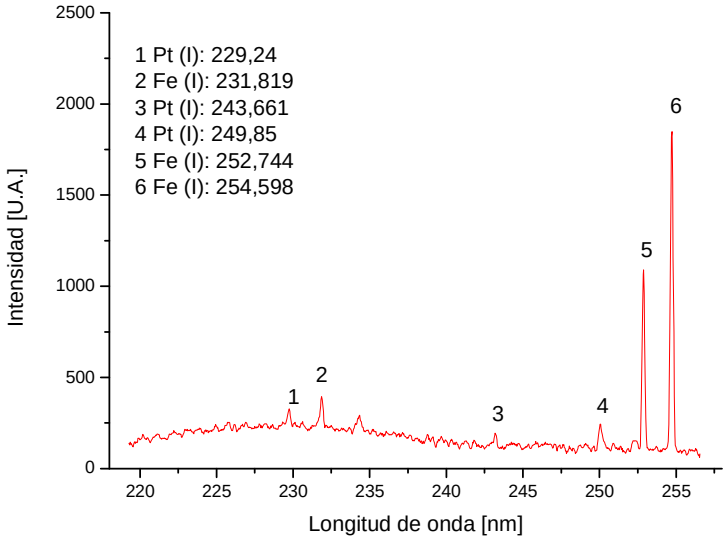

Figura A.2.1 Espectro de la muestra de miel Nº2 correspondiente a la ventana 240

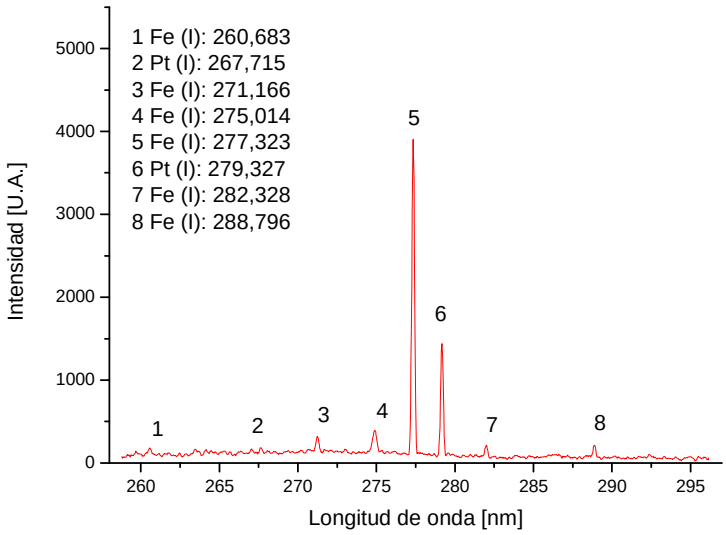

Figura A.2.2 Espectro de la muestra de miel Nº2 correspondiente a la ventana 280

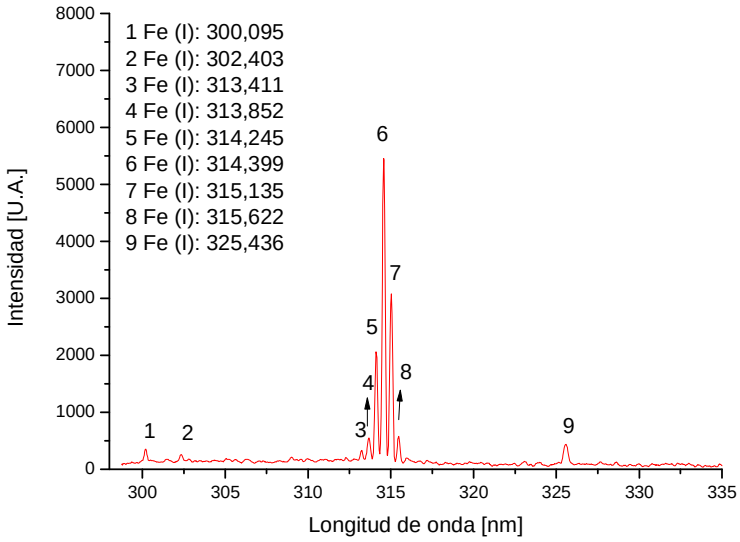

Figura A.2.3 Espectro de la muestra de miel Nº2 correspondiente a la ventana 320

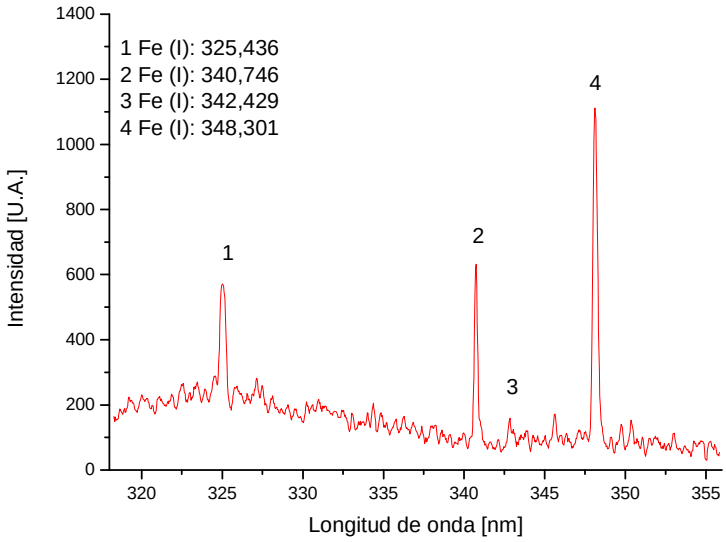

Figura A.2.4 Espectro de la muestra de miel Nº2 correspondiente a la ventana 340

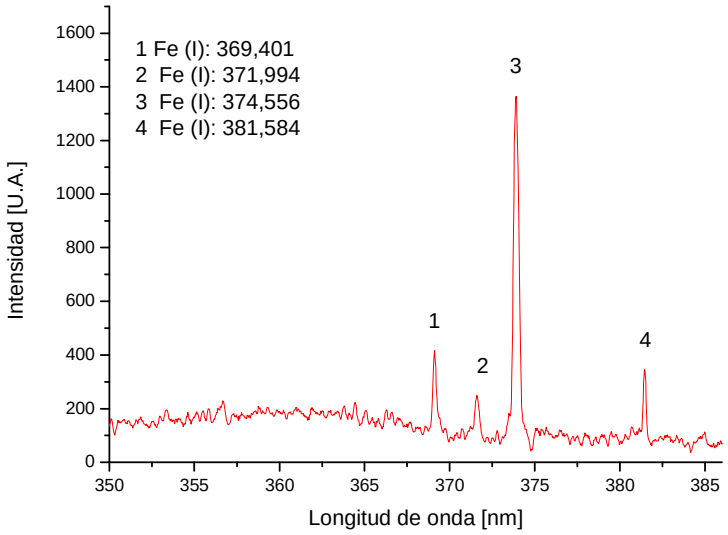

Figura A.2.5 Espectro de la muestra de miel Nº2 correspondiente a la ventana 370

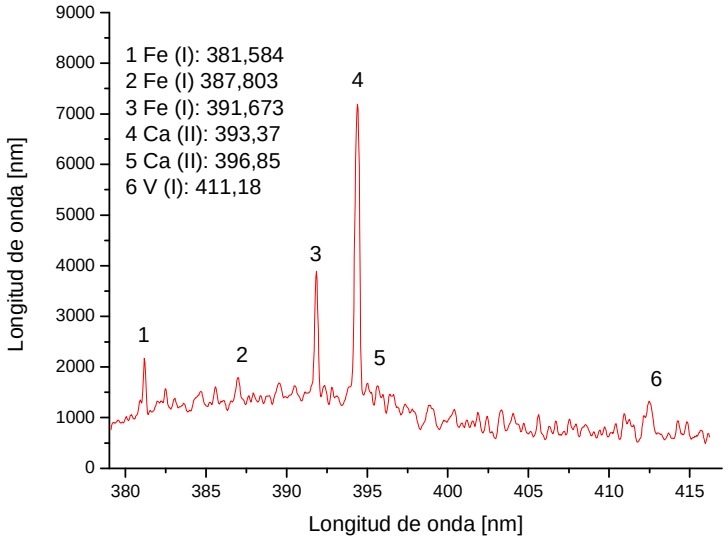

Figura A.2.6 Espectro de la muestra de miel Nº2 correspondiente a la ventana 400

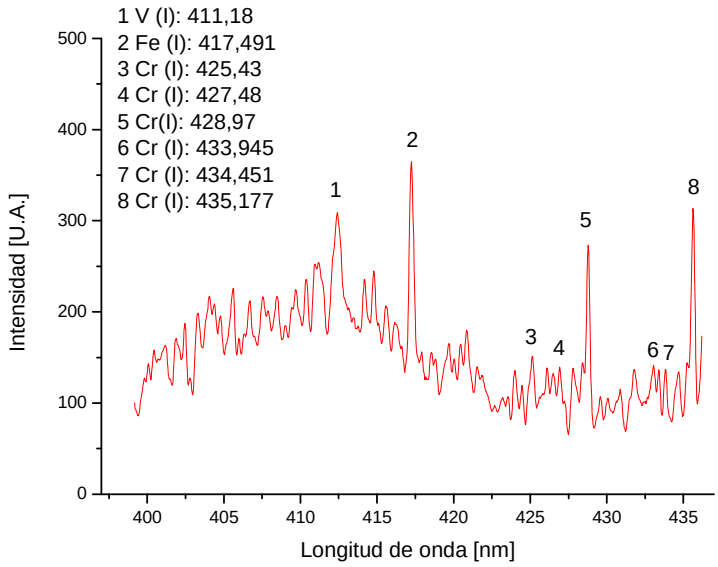

Figura A.2.7 Espectro de la muestra de miel Nº2 correspondiente a la ventana 420

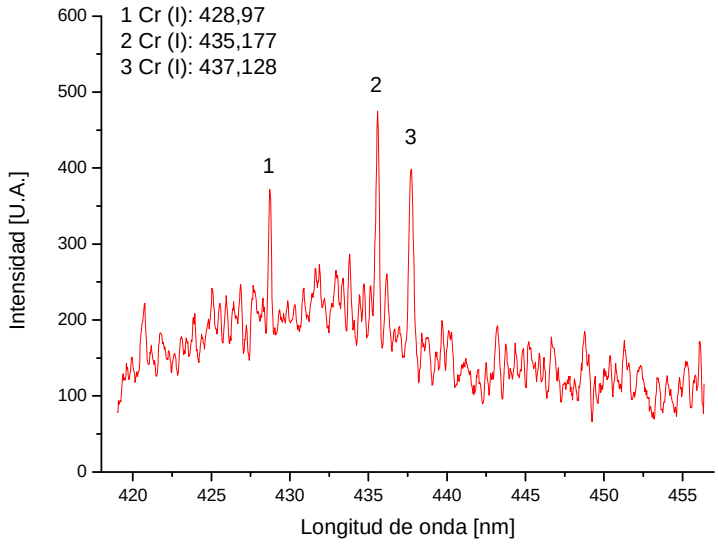

Figura A.2.8 Espectro de la muestra de miel Nº2 correspondiente a la ventana 440

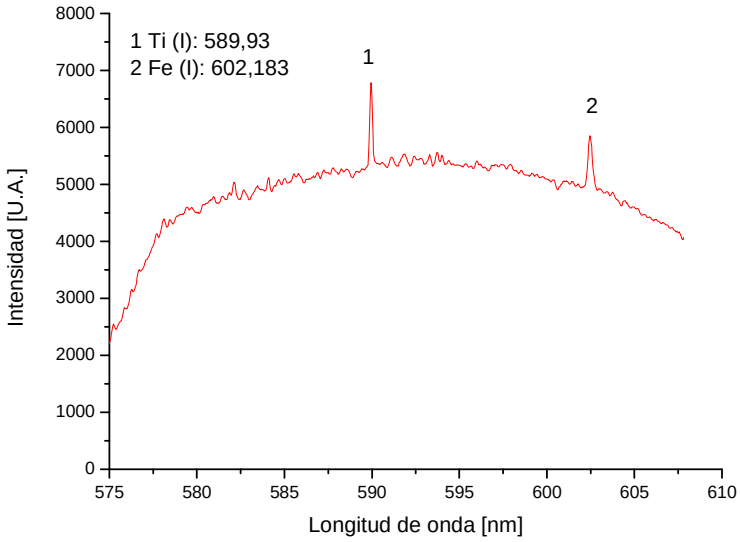

Figura A.2.9 Espectro de la muestra de miel Nº2 correspondiente a la ventana 590

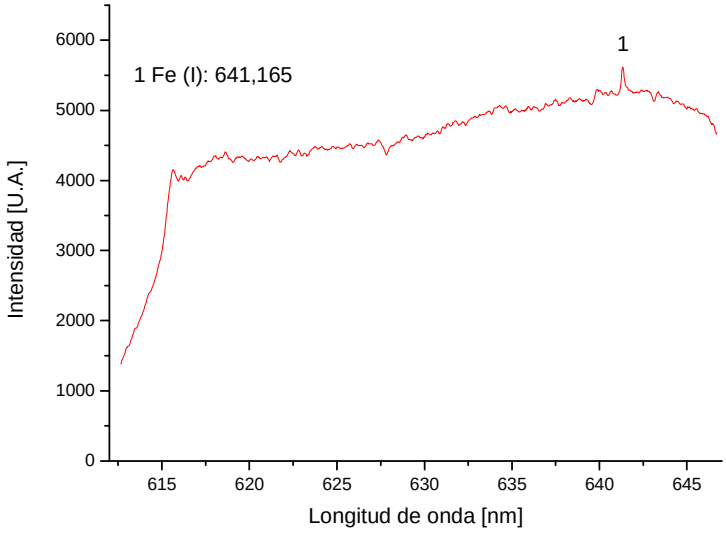

Figura A.2.10 Espectro de la muestra de miel Nº2 correspondiente a la ventana 630

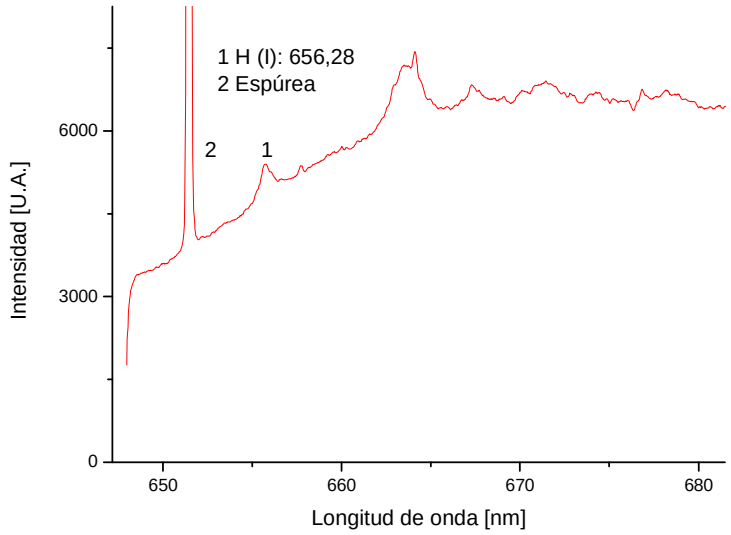

Figura A.2.11 Espectro de la muestra de miel Nº2 correspondiente a la ventana 670

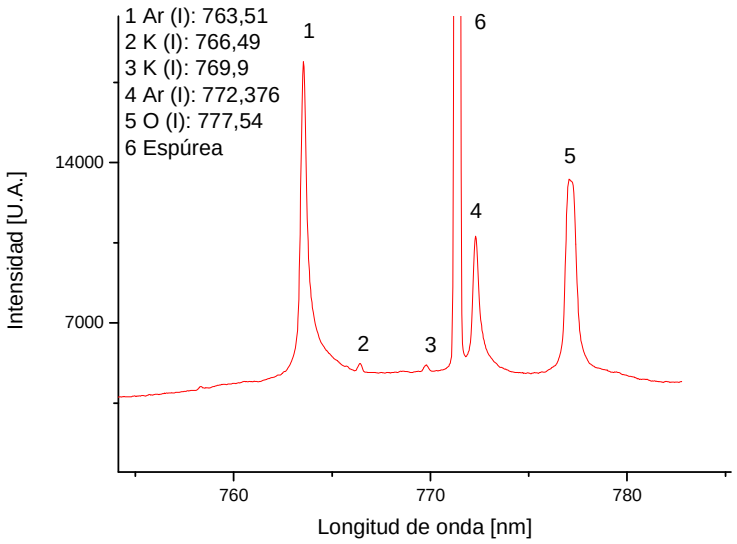

Figura A.2.12 Espectro de la muestra de miel Nº2 correspondiente a la ventana 770

A.3 Espectros de muestra de miel Nº3

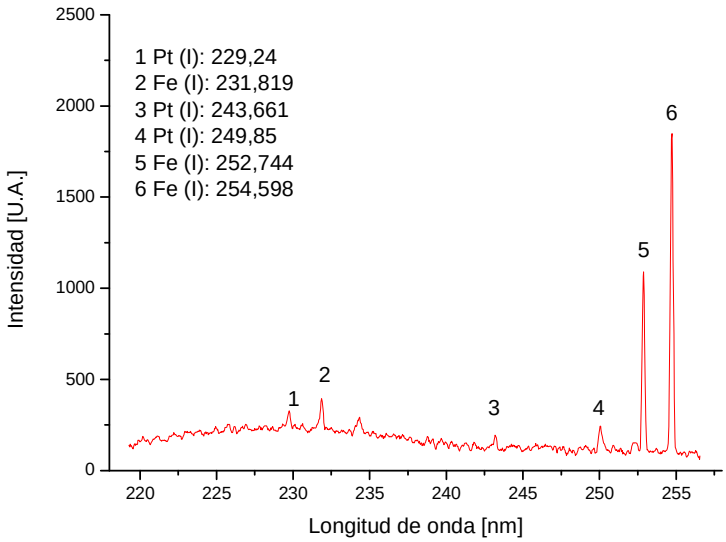

Figura A.3.1 Espectro de la muestra de miel Nº3 correspondiente a la ventana 240

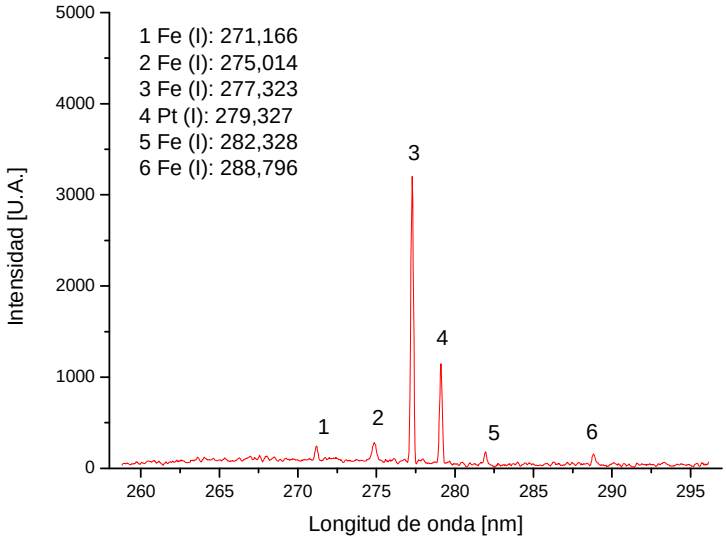

Figura A.3.2 Espectro de la muestra de miel Nº3 correspondiente a la ventana 280

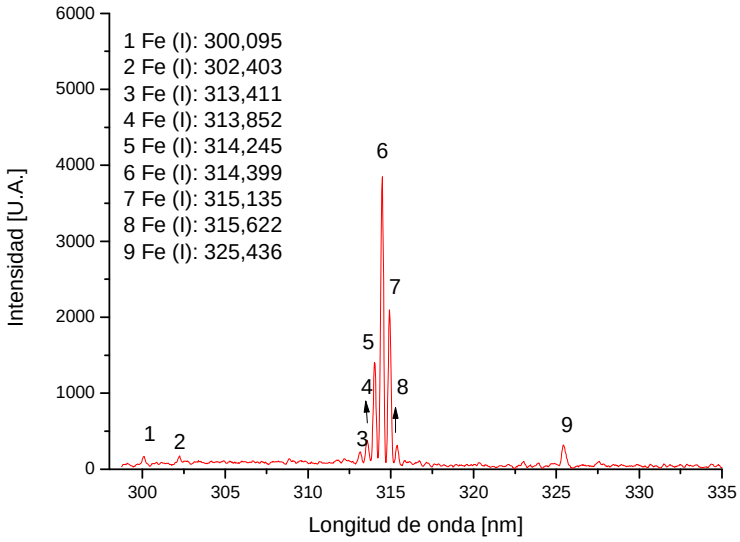

Figura A.3.3 Espectro de la muestra de miel Nº3 correspondiente a la ventana 320

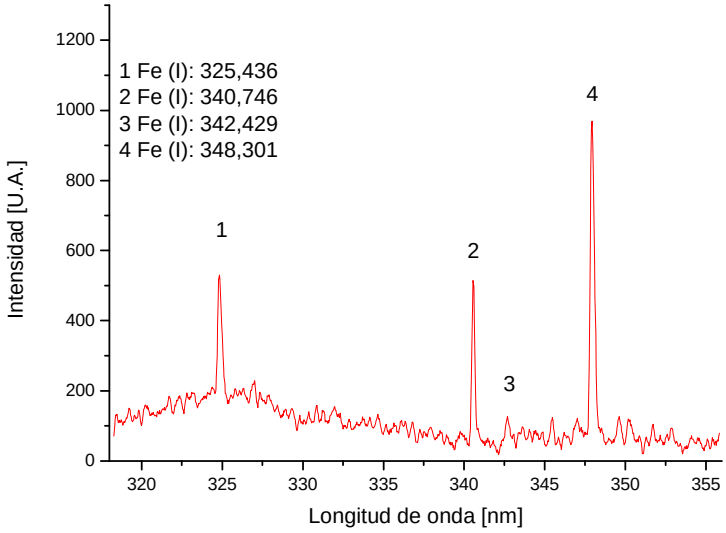

Figura A.3.4 Espectro de la muestra de miel Nº3 correspondiente a la ventana 340

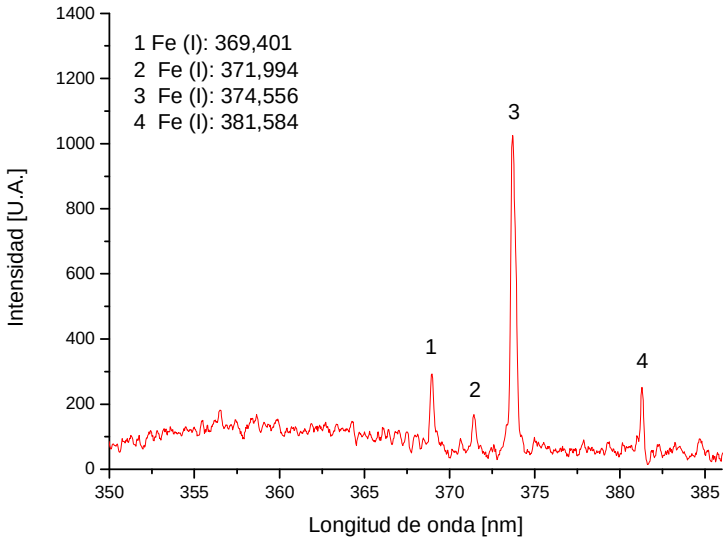

Figura A.3.5 Espectro de la muestra de miel Nº3 correspondiente a la ventana 370

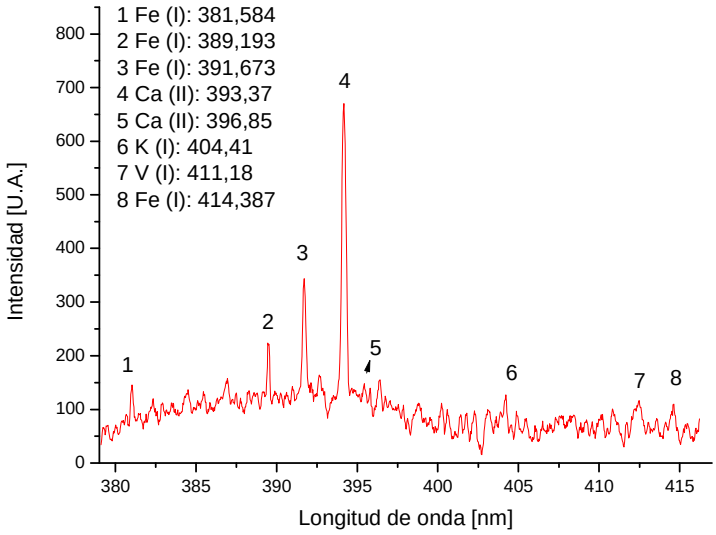

Figura A.3.6 Espectro de la muestra de miel Nº3 correspondiente a la ventana 400

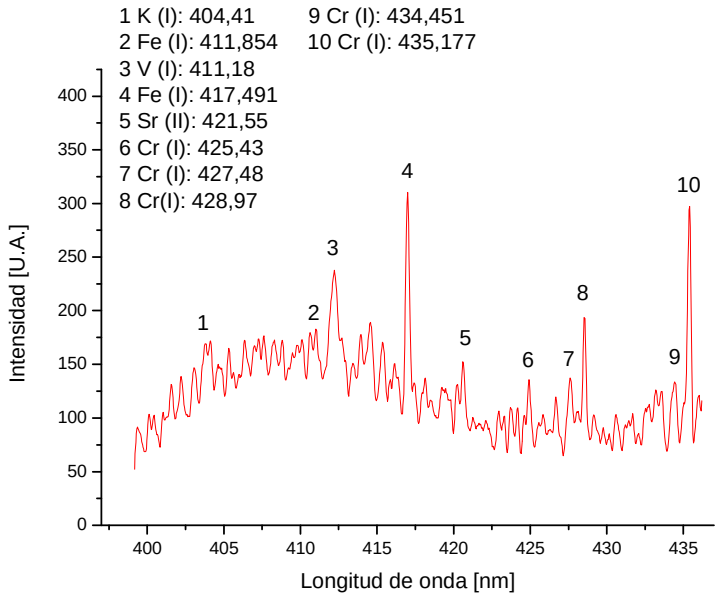

Figura A.3.7 Espectro de la muestra de miel Nº3 correspondiente a la ventana 420

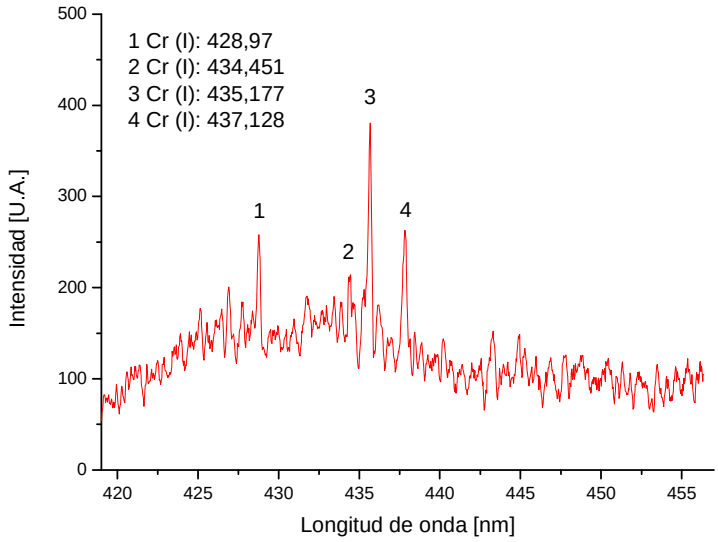

Figura A.3.8 Espectro de la muestra de miel Nº3 correspondiente a la ventana 440

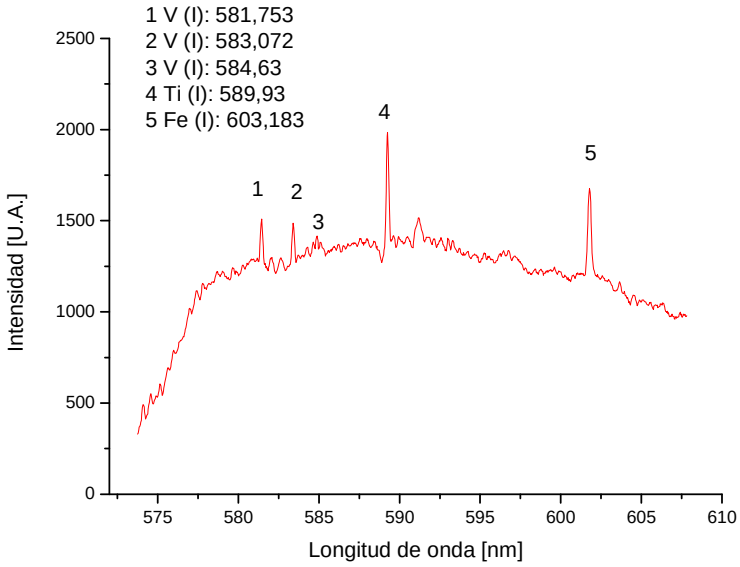

Figura A.3.9 Espectro de la muestra de miel Nº3 correspondiente a la ventana 590

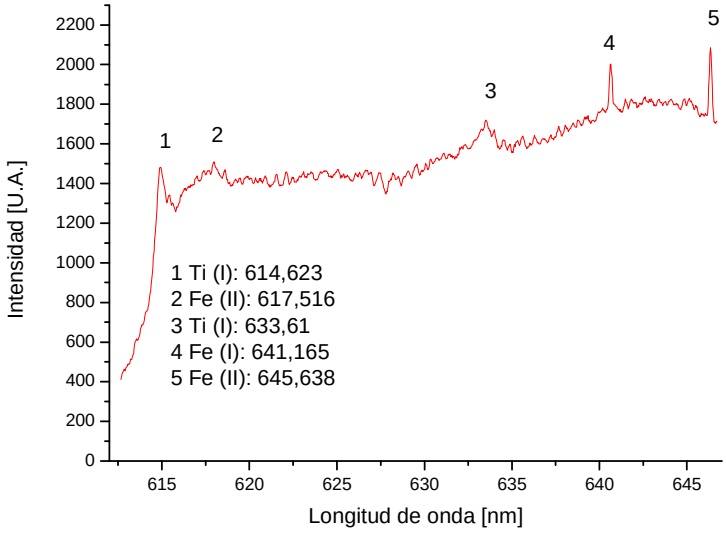

Figura A.3.10 Espectro de la muestra de miel Nº3 correspondiente a la ventana 630

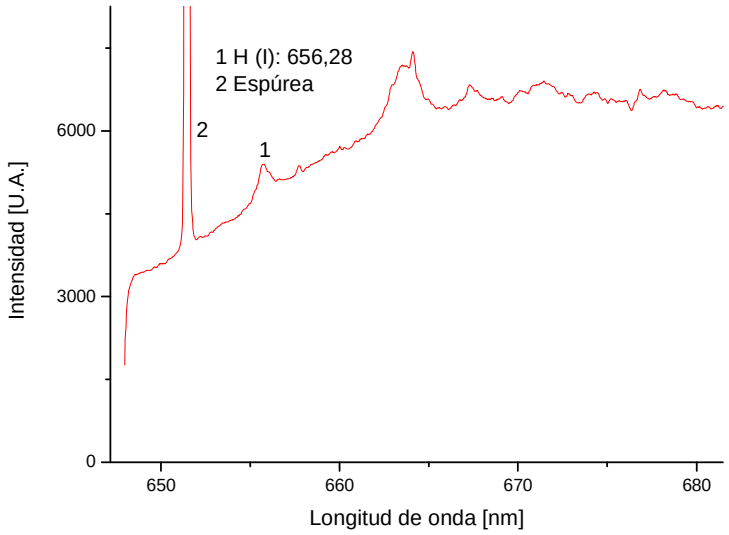

Figura A.3.11 Espectro de la muestra de miel Nº3 correspondiente a la ventana 670

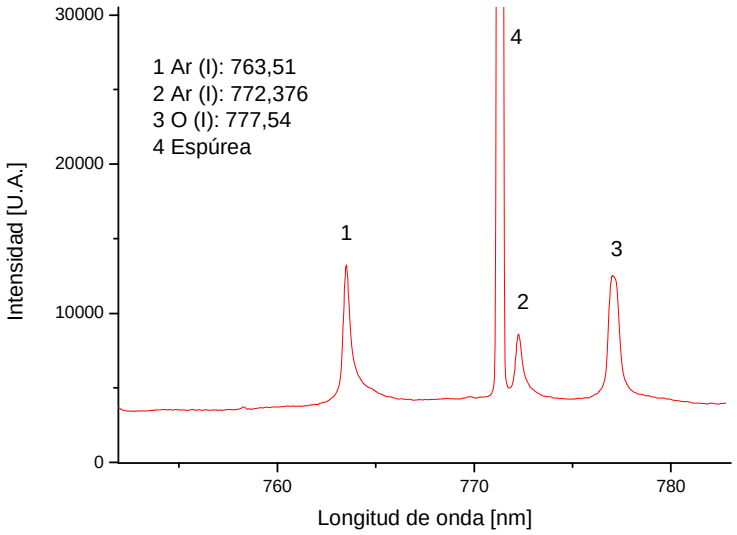

Figura A.3.12 Espectro de la muestra de miel Nº3 correspondiente a la ventana 770

A.4 Espectros de muestra de miel Nº4

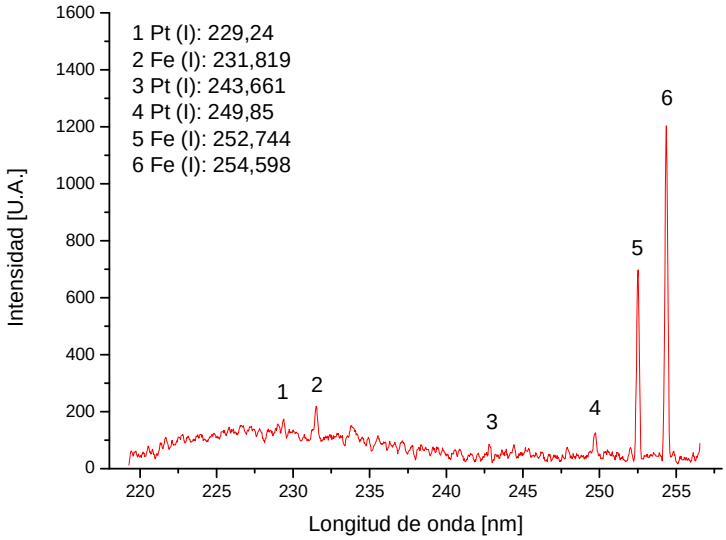

Figura A.4.1 Espectro de la muestra de miel Nº4 correspondiente a la ventana 240

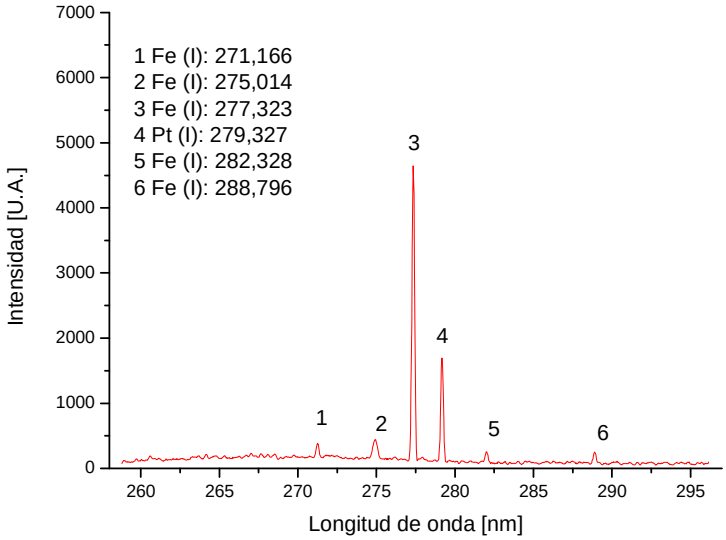

Figura A.4.2 Espectro de la muestra de miel Nº4 correspondiente a la ventana 280

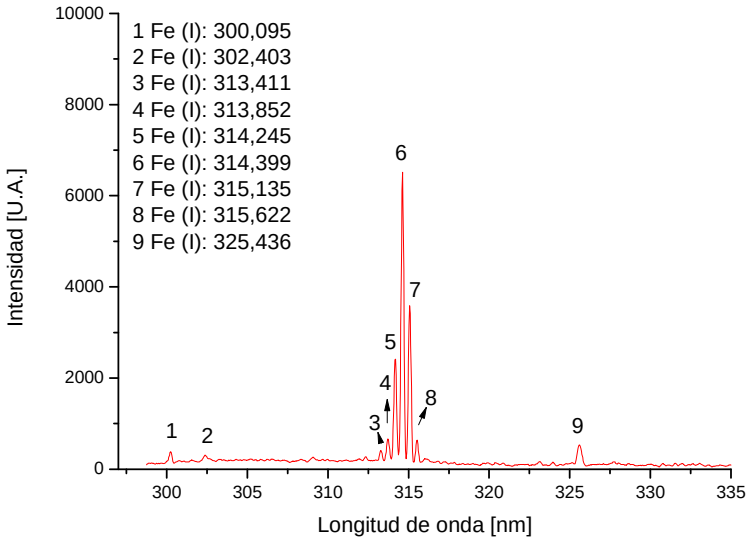

Figura A.4.3 Espectro de la muestra de miel Nº4 correspondiente a la ventana 320

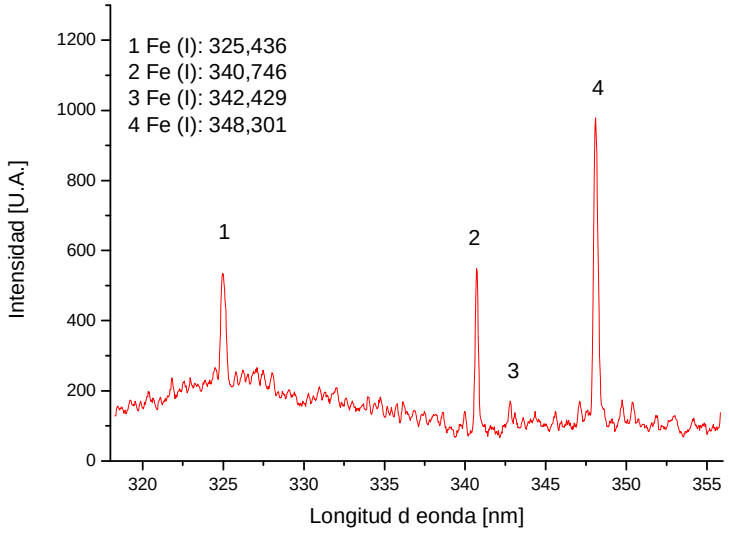

Figura A.4.4 Espectro de la muestra de miel Nº4 correspondiente a la ventana 340

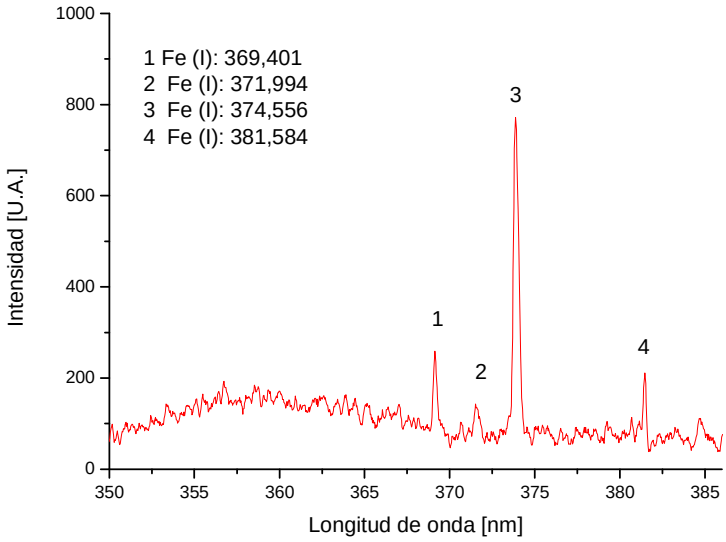

Figura A.4.5 Espectro de la muestra de miel Nº4 correspondiente a la ventana 370

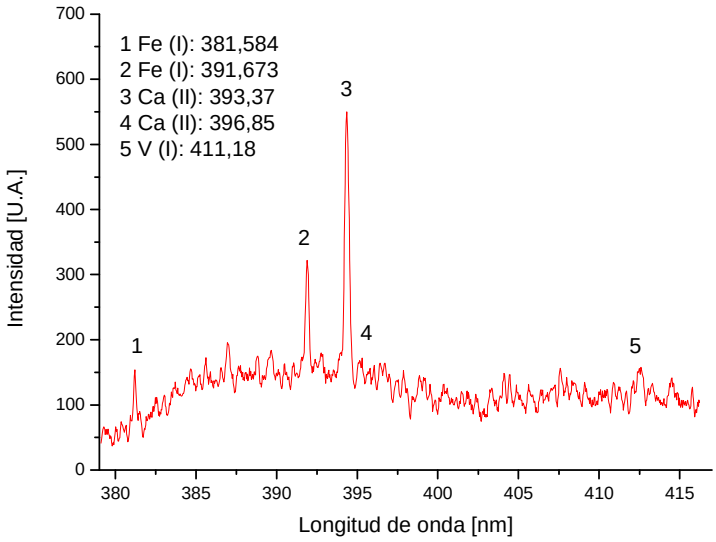

Figura A.4.6 Espectro de la muestra de miel Nº4 correspondiente a la ventana 400

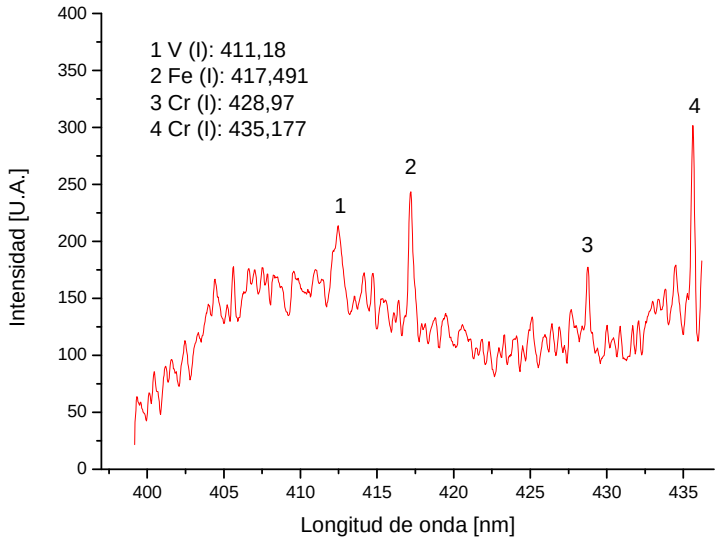

Figura A.4.7 Espectro de la muestra de miel Nº4 correspondiente a la ventana 420

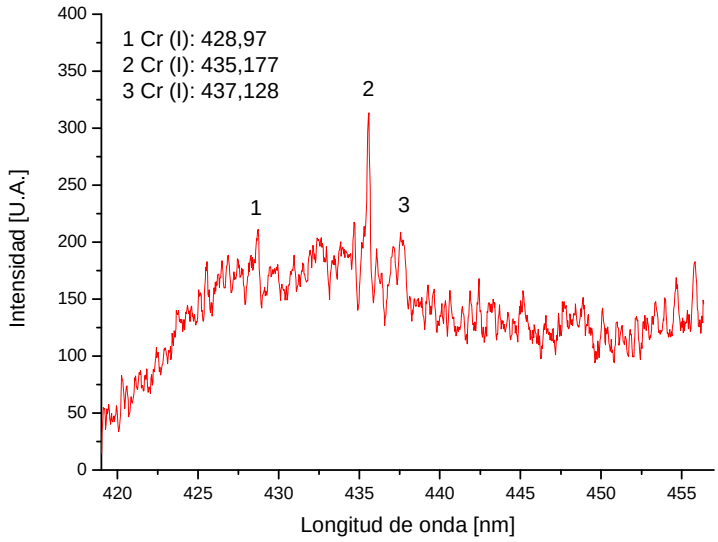

Figura A.4.8 Espectro de la muestra de miel Nº4 correspondiente a la ventana 440

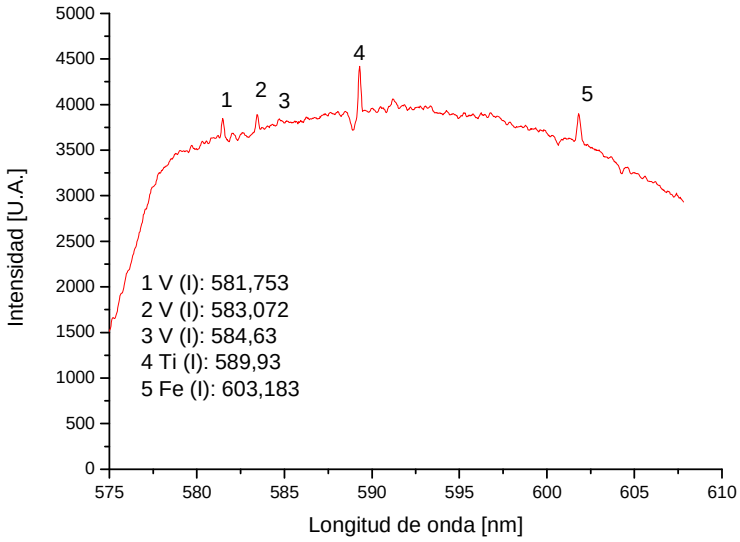

Figura A.4.9 Espectro de la muestra de miel Nº4 correspondiente a la ventana 590

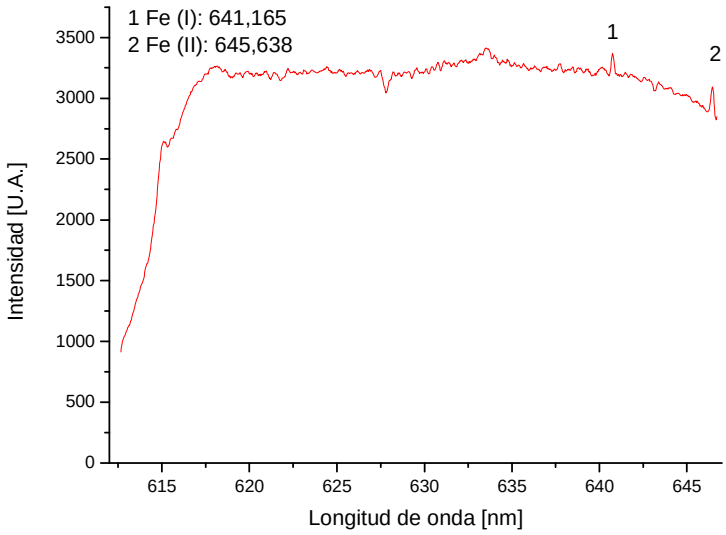

Figura A.4.10 Espectro de la muestra de miel Nº4 correspondiente a la ventana 630

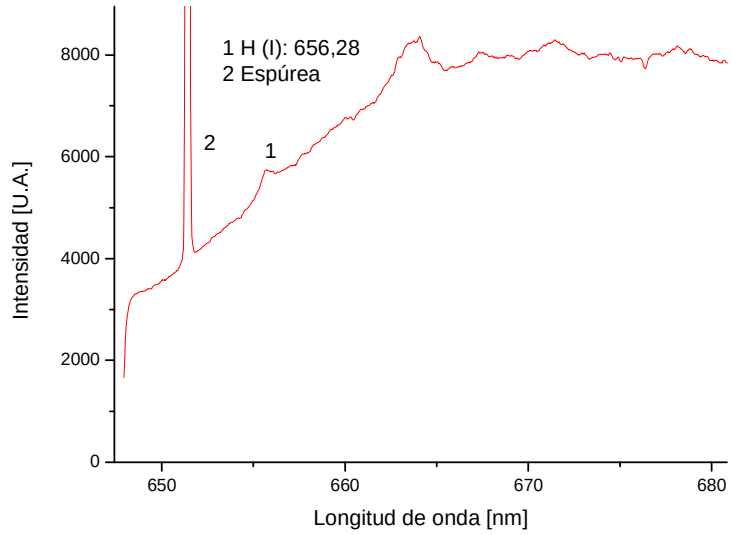

Figura A.4.11 Espectro de la muestra de miel Nº4 correspondiente a la ventana 670

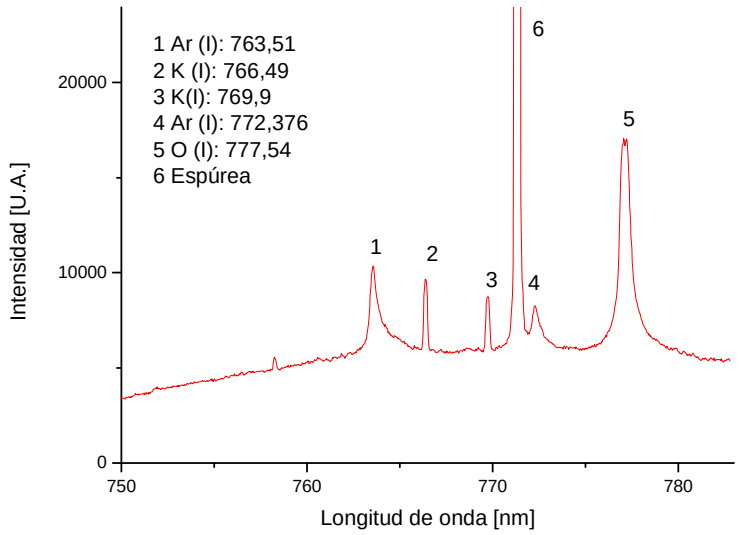

Figura A.4.12 Espectro de la muestra de miel Nº4 correspondiente a la ventana 770

A.5 Espectros de muestra de miel Nº5

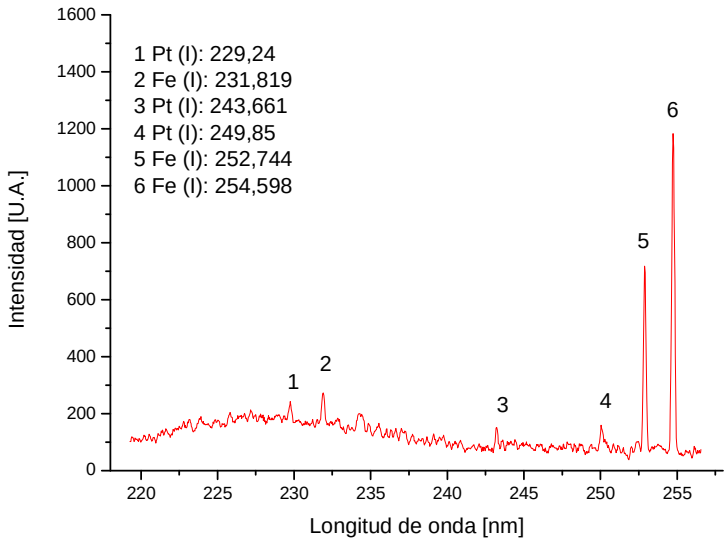

Figura A.5.1 Espectro de la muestra de miel Nº5 correspondiente a la ventana 240

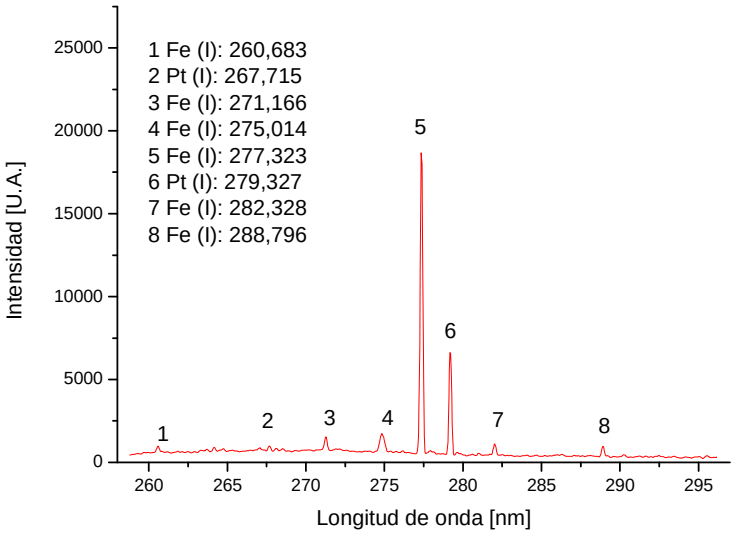

Figura A.5.2 Espectro de la muestra de miel Nº5 correspondiente a la ventana 280

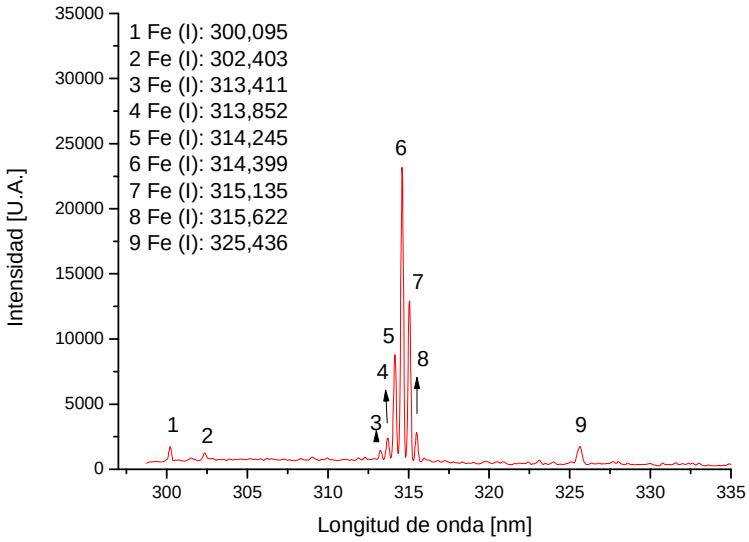

Figura A.5.3 Espectro de la muestra de miel Nº5 correspondiente a la ventana 320

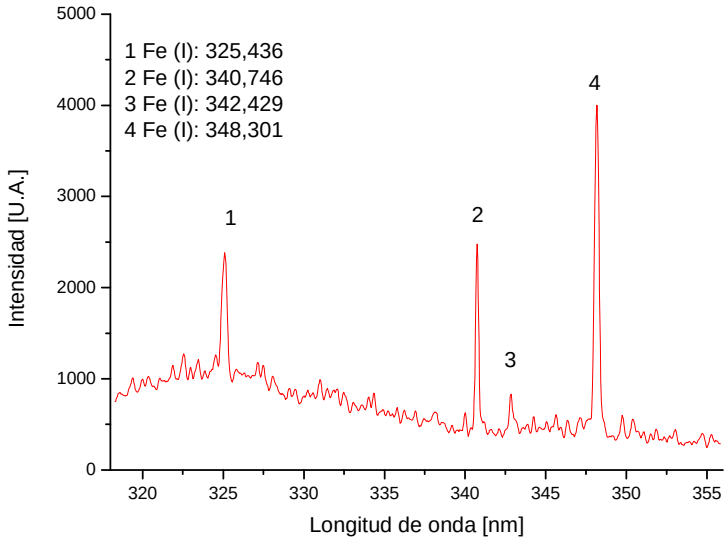

Figura A.5.4 Espectro de la muestra de miel Nº5 correspondiente a la ventana 340

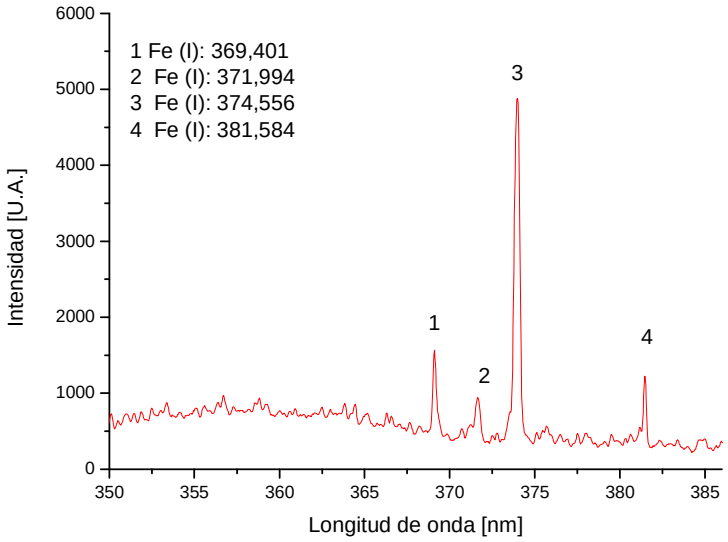

Figura A.5.5 Espectro de la muestra de miel Nº5 correspondiente a la ventana 370

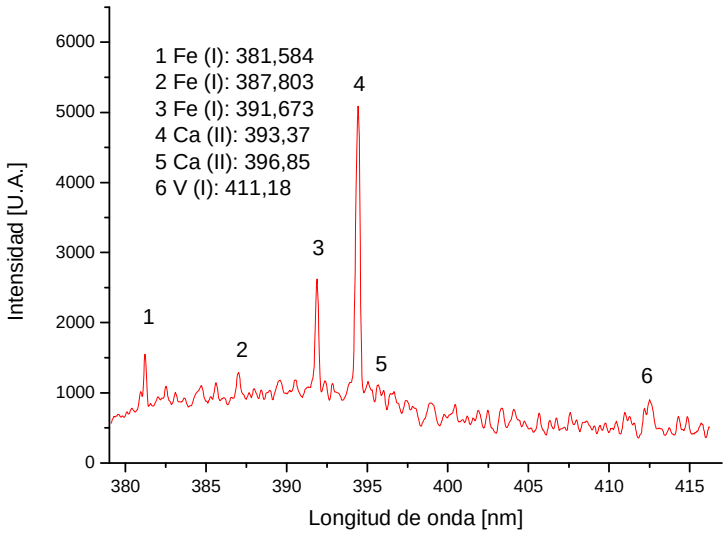

Figura A.5.6 Espectro de la muestra de miel Nº5 correspondiente a la ventana 400

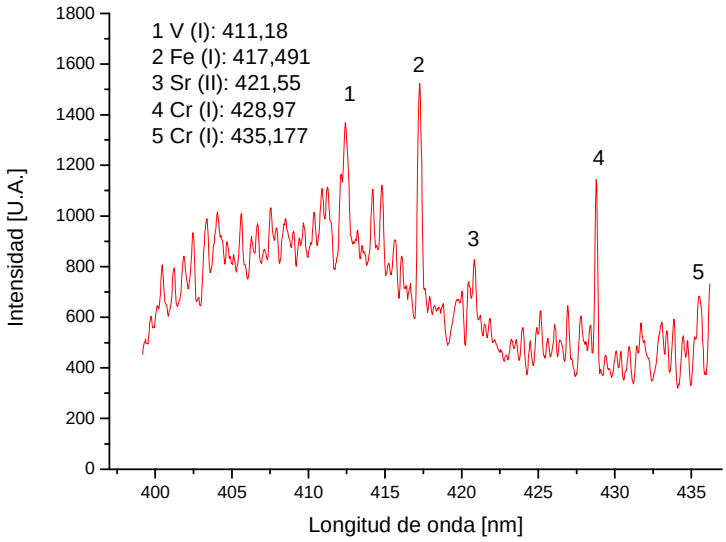

Figura A.5.7 Espectro de la muestra de miel Nº5 correspondiente a la ventana 420

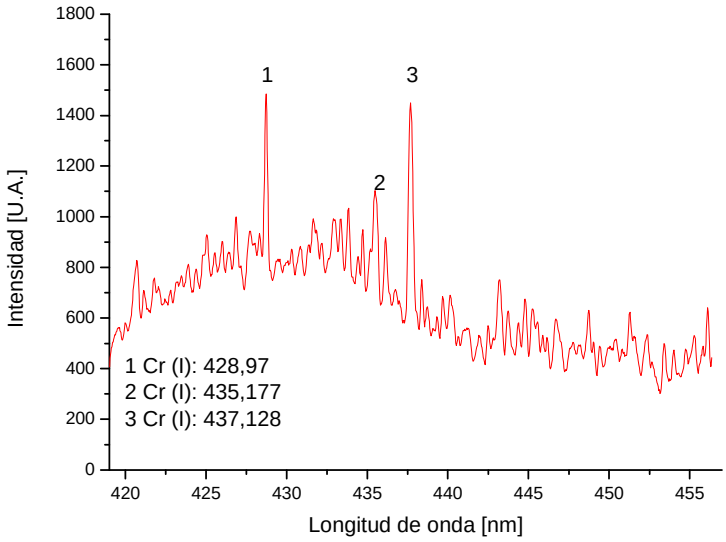

Figura A.5.8 Espectro de la muestra de miel Nº5 correspondiente a la ventana 440

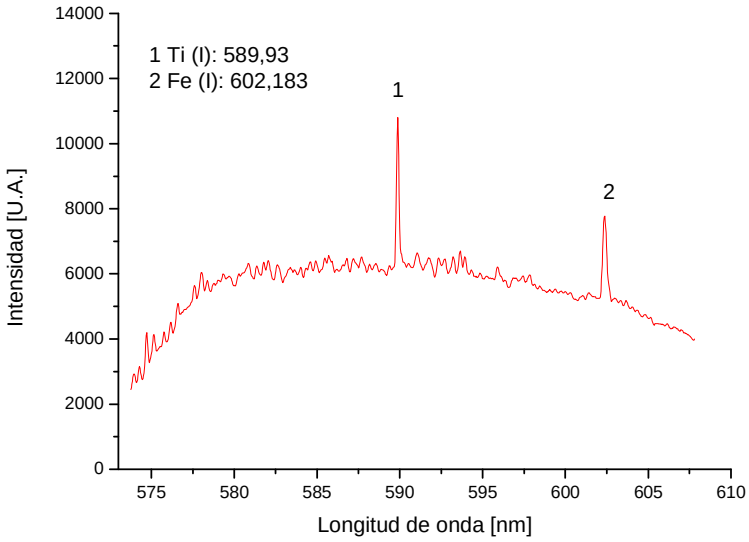

Figura A.5.9 Espectro de la muestra de miel Nº5 correspondiente a la ventana 590

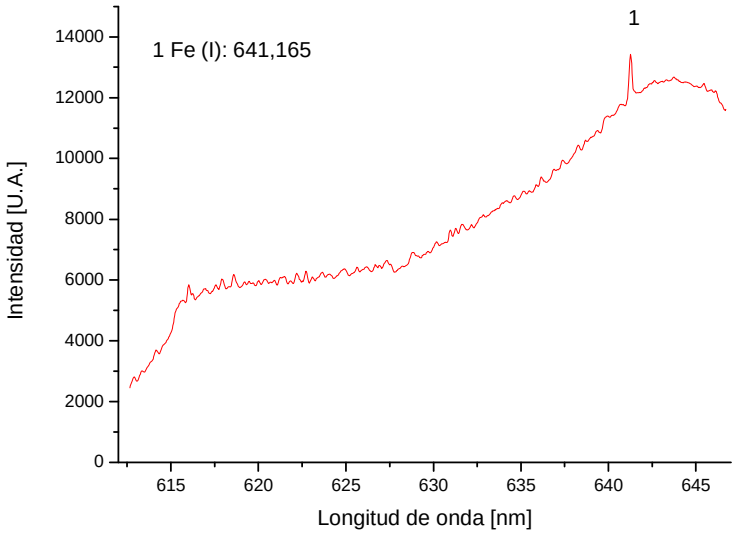

Figura A.5.10 Espectro de la muestra de miel Nº5 correspondiente a la ventana 630

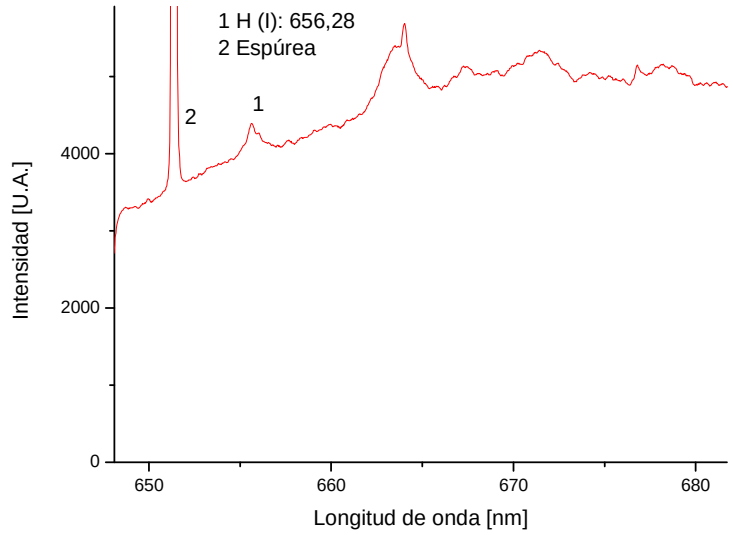

Figura A.5.11 Espectro de la muestra de miel Nº5 correspondiente a la ventana 670

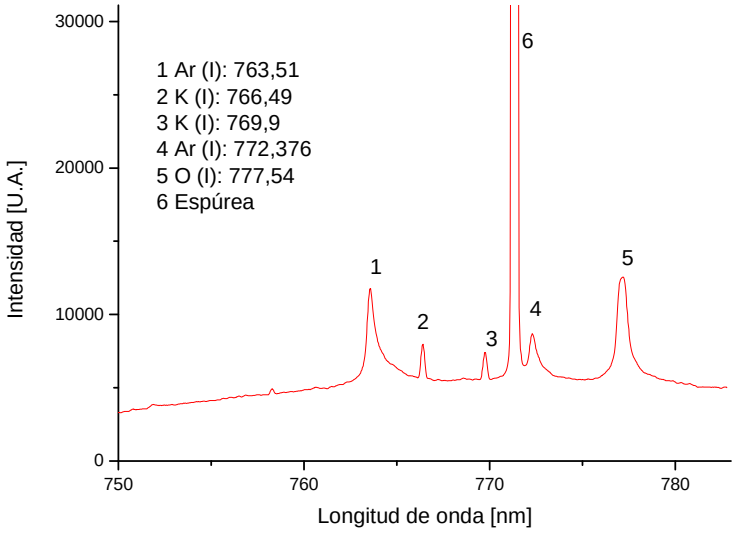

Figura A.5.12 Espectro de la muestra de miel Nº5 correspondiente a la ventana 770

A.6 Espectros de muestra de miel Nº6

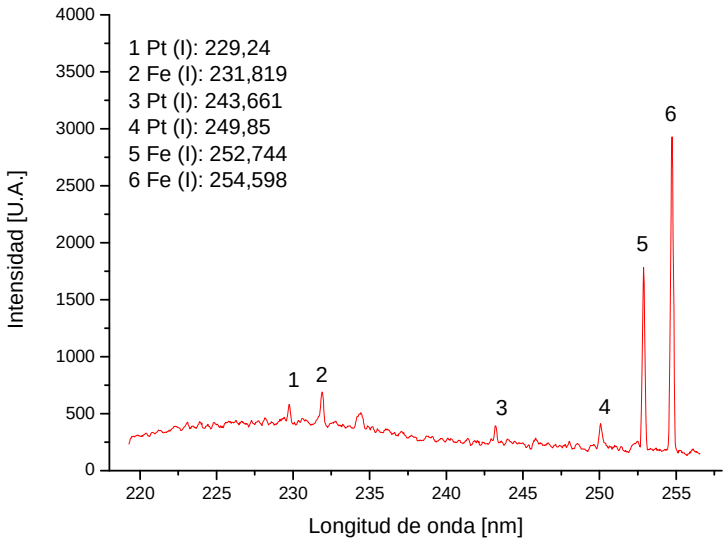

Figura A.6.1 Espectro de la muestra de miel Nº6 correspondiente a la ventana 240

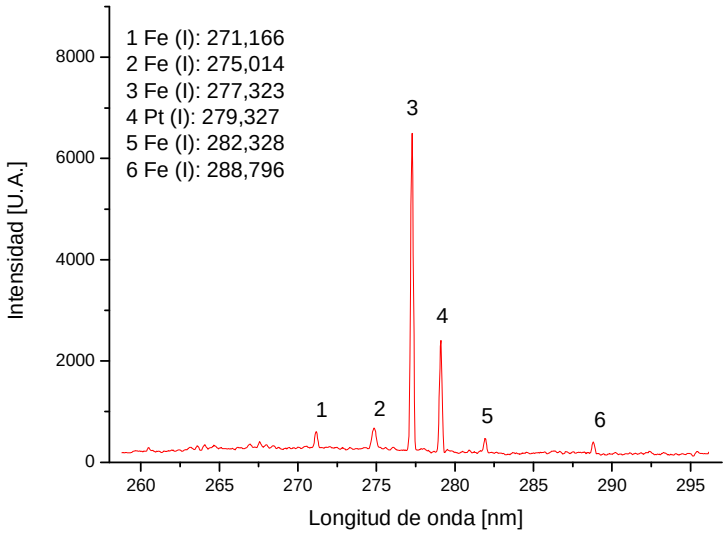

Figura A.6.2 Espectro de la muestra de miel Nº6 correspondiente a la ventana 280

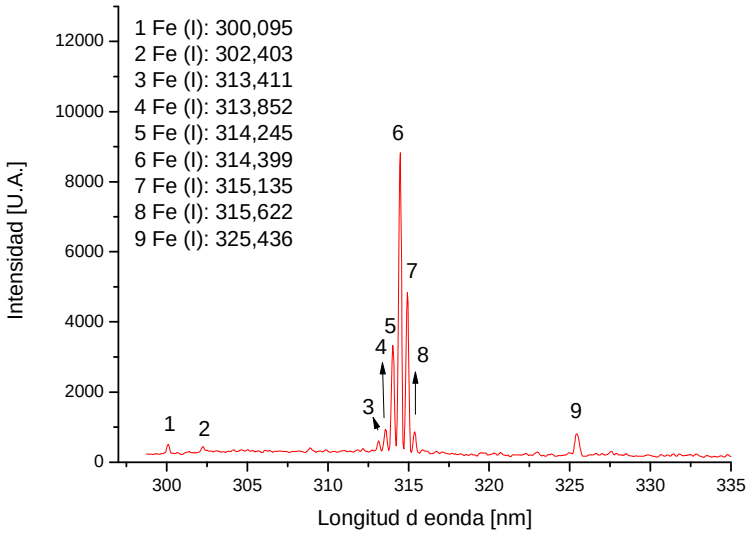

Figura A.6.3 Espectro de la muestra de miel Nº6 correspondiente a la ventana 320

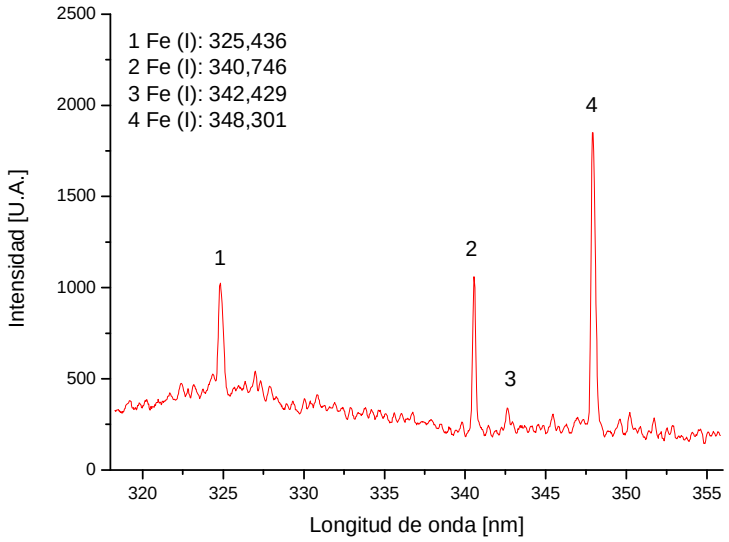

Figura A.6.4 Espectro de la muestra de miel Nº6 correspondiente a la ventana 340

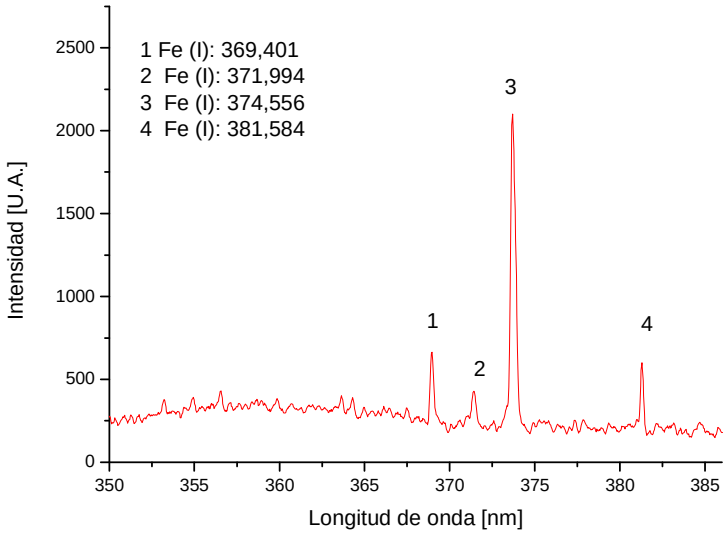

Figura A.6.5 Espectro de la muestra de miel Nº6 correspondiente a la ventana 370

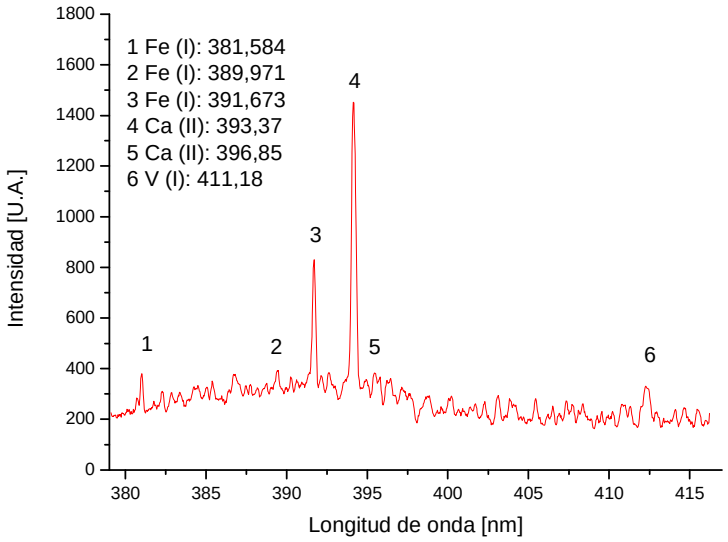

Figura A.6.6 Espectro de la muestra de miel Nº6 correspondiente a la ventana 400

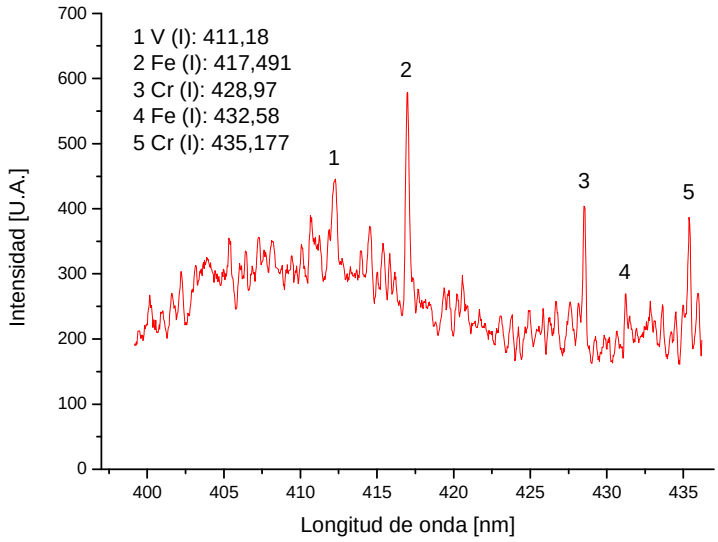

Figura A.6.7 Espectro de la muestra de miel Nº6 correspondiente a la ventana 420

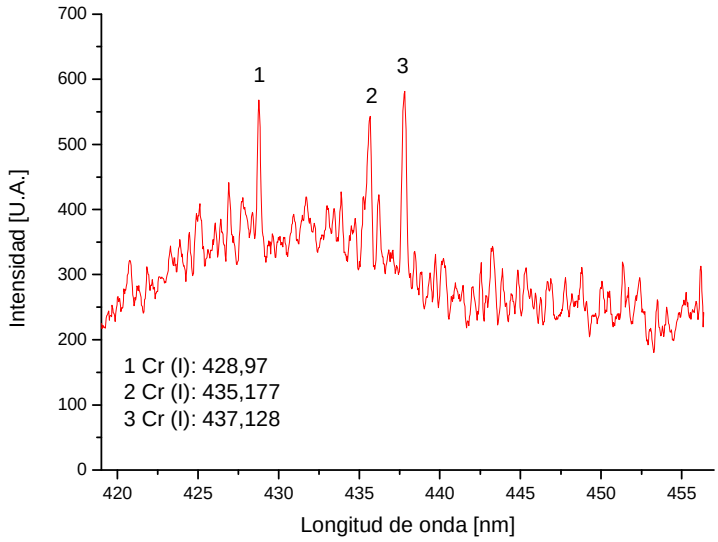

Figura A.6.8 Espectro de la muestra de miel Nº6 correspondiente a la ventana 440

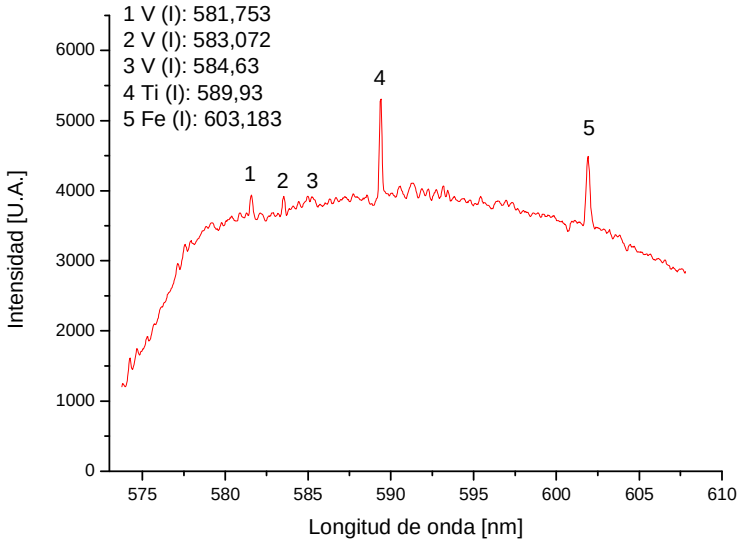

Figura A.6.9 Espectro de la muestra de miel Nº6 correspondiente a la ventana 590

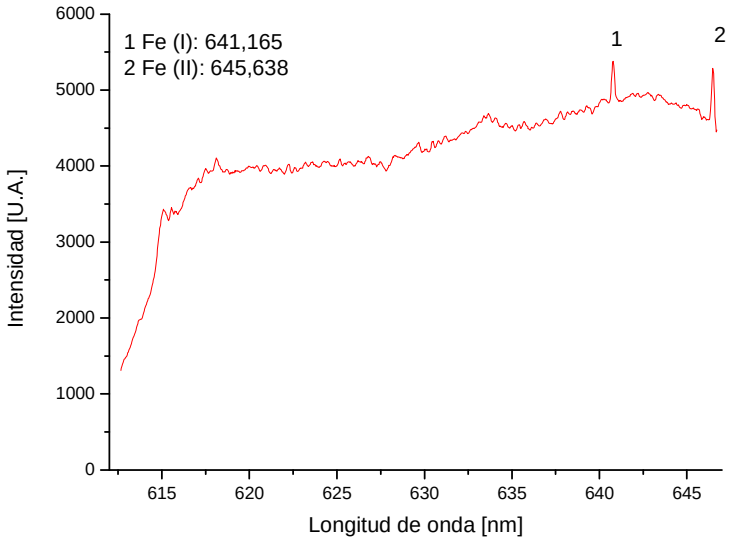

Figura A.6.10 Espectro de la muestra de miel Nº6 correspondiente a la ventana 630

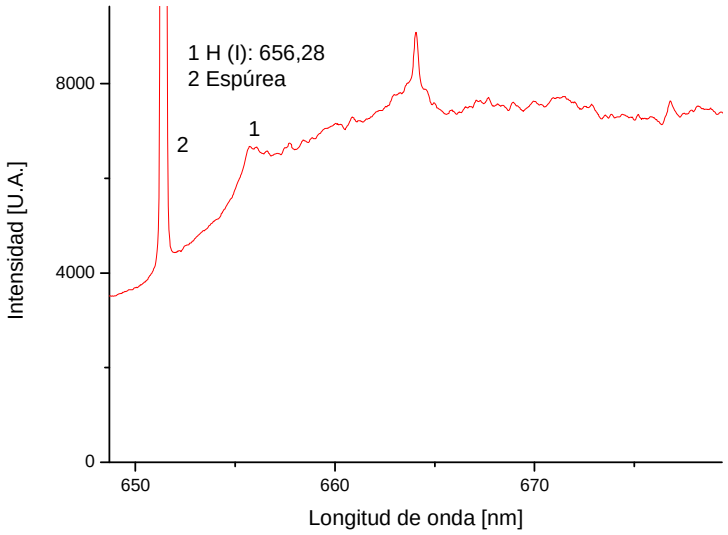

Figura A.6.11 Espectro de la muestra de miel Nº6 correspondiente a la ventana 670

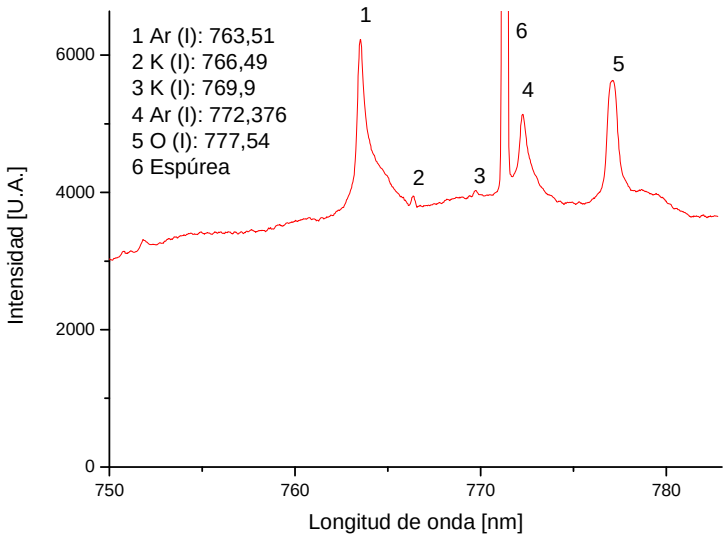

Figura A.6.12 Espectro de la muestra de miel Nº6 correspondiente a la ventana 770

A.7 Espectros de muestra de miel Nº7

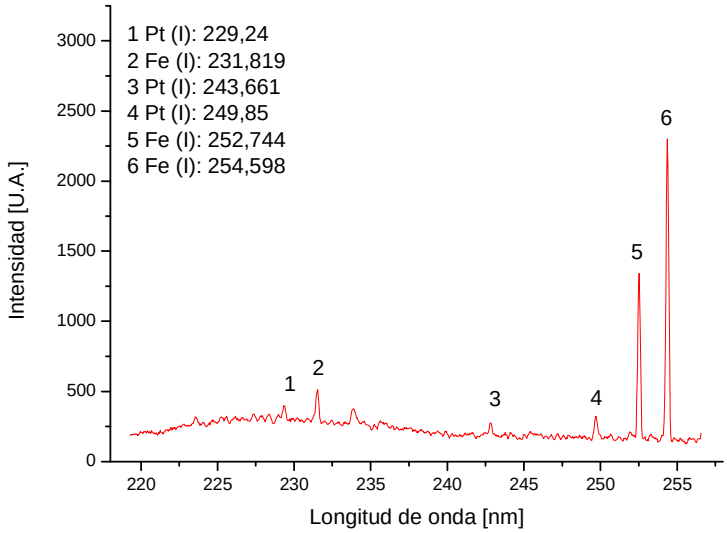

Figura A.7.1 Espectro de la muestra de miel Nº7 correspondiente a la ventana 240

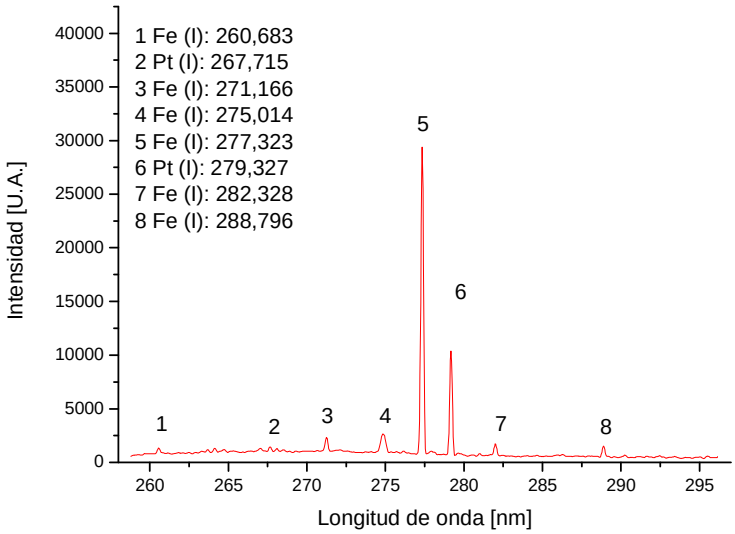

Figura A.7.2 Espectro de la muestra de miel Nº7 correspondiente a la ventana 280

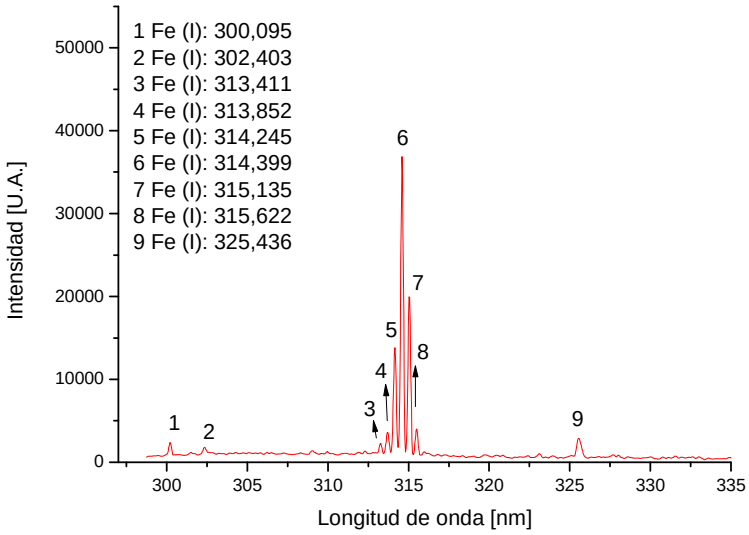

Figura A.7.3 Espectro de la muestra de miel Nº7 correspondiente a la ventana 320

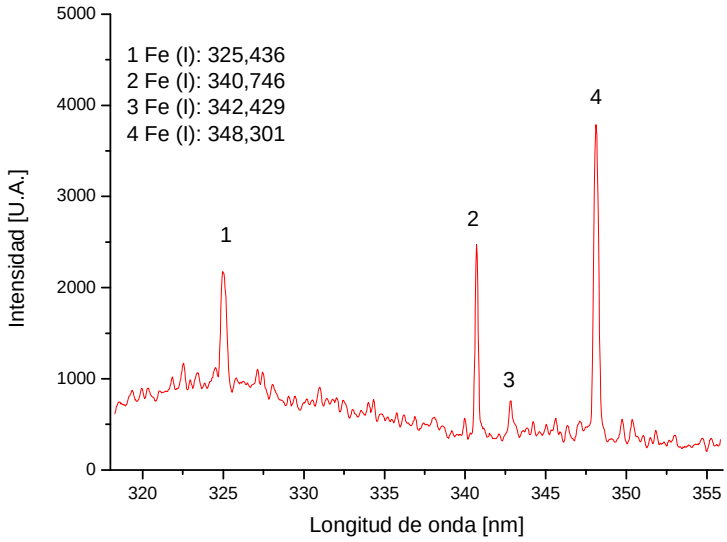

Figura A.7.4 Espectro de la muestra de miel Nº7 correspondiente a la ventana 340

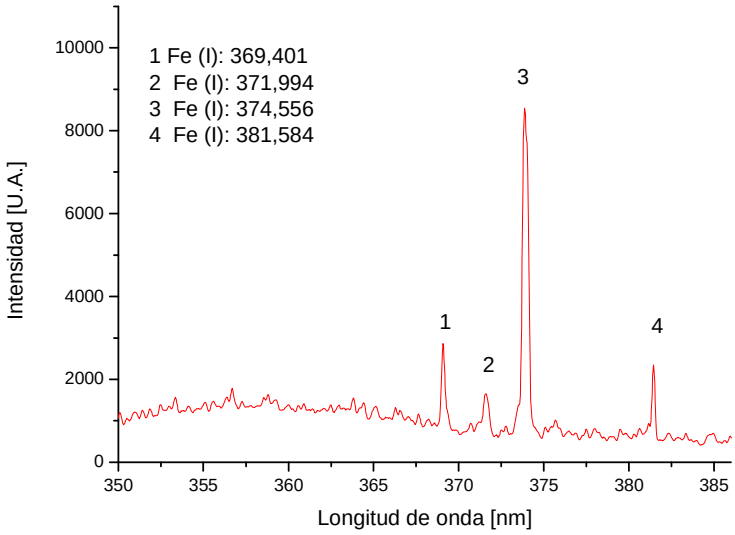

Figura A.7.5 Espectro de la muestra de miel Nº7 correspondiente a la ventana 370

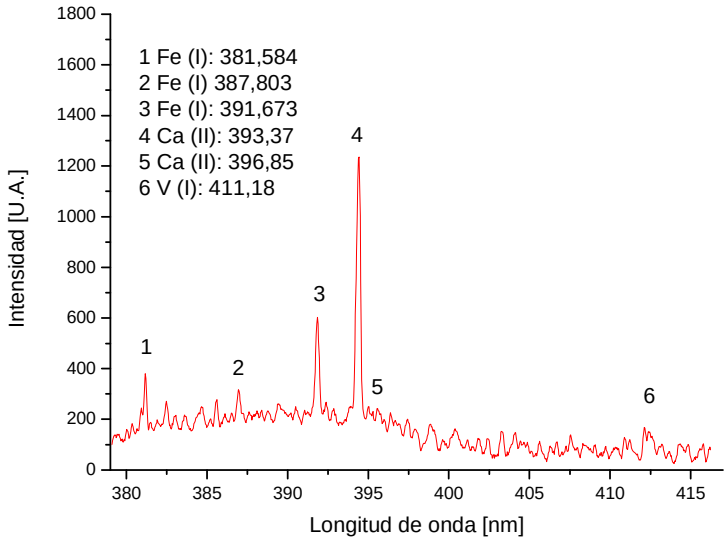

Figura A.7.6 Espectro de la muestra de miel Nº7 correspondiente a la ventana 400

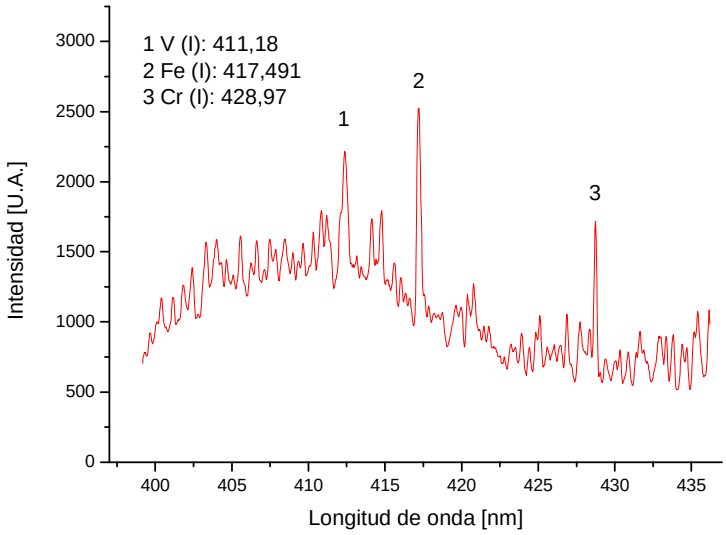

Figura A.7.7 Espectro de la muestra de miel Nº7 correspondiente a la ventana 420

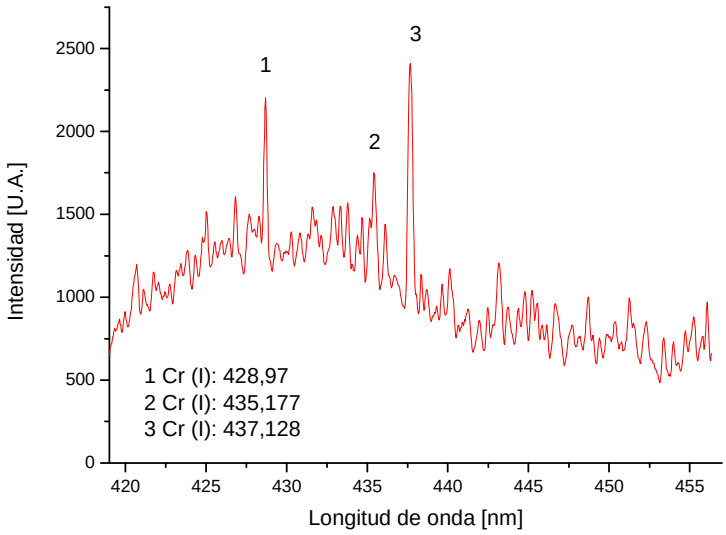

Figura A.7.8 Espectro de la muestra de miel Nº7 correspondiente a la ventana 440

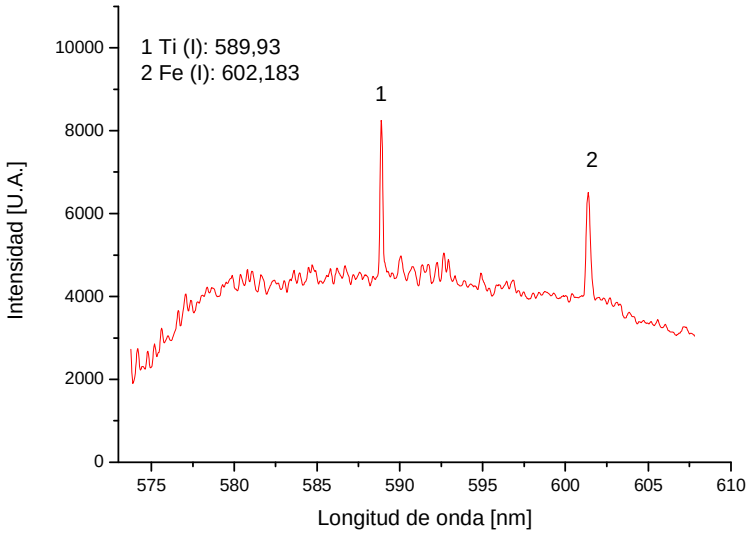

Figura A.7.9 Espectro de la muestra de miel Nº7 correspondiente a la ventana 590

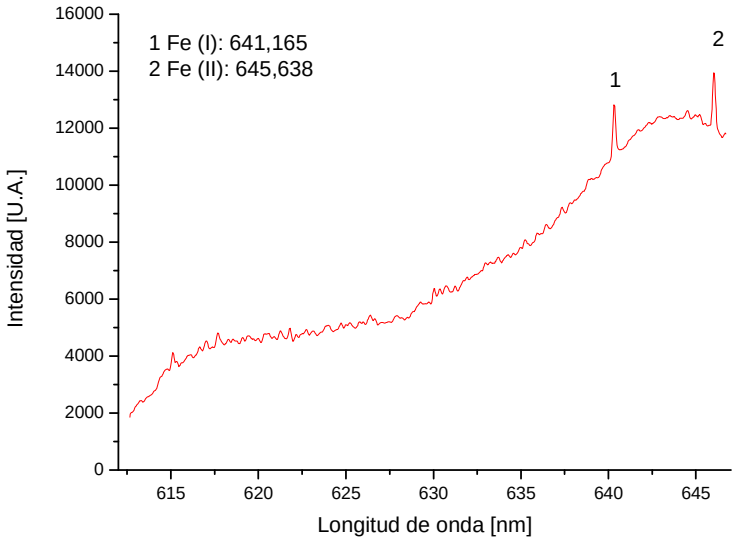

Figura A.7.10 Espectro de la muestra de miel Nº7 correspondiente a la ventana 630

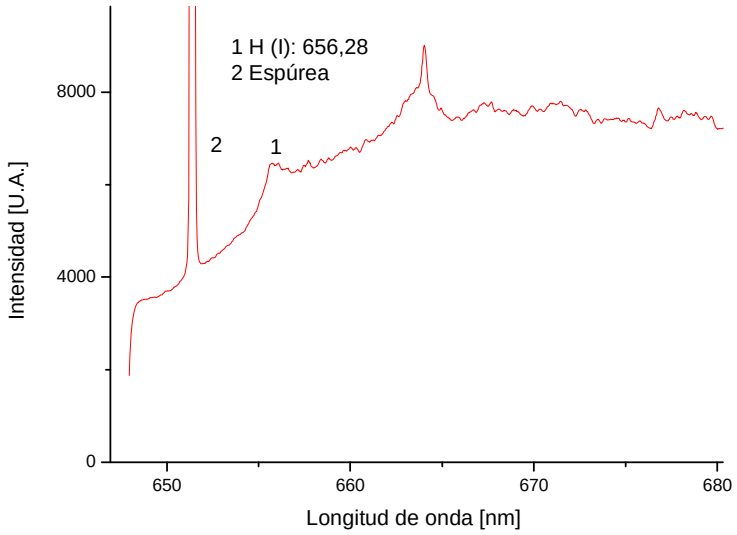

Figura A.7.11 Espectro de la muestra de miel Nº7 correspondiente a la ventana 670

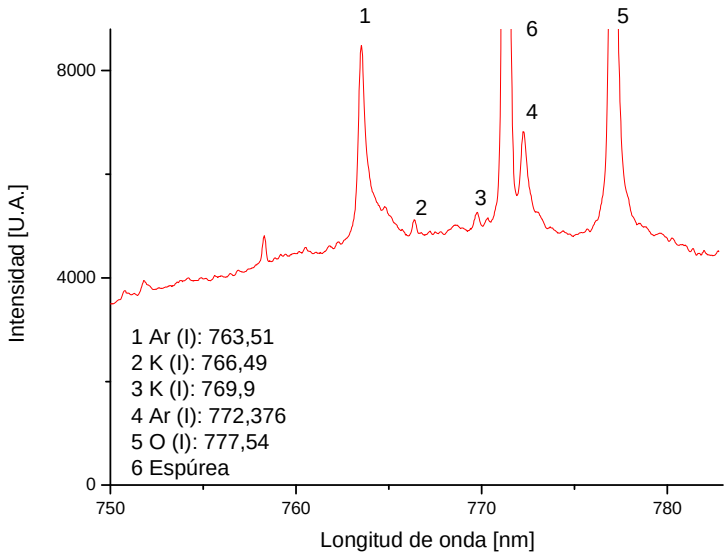

Figura A.7.12 Espectro de la muestra de miel Nº7 correspondiente a la ventana 770

A.8 Espectros de muestra de miel Nº8

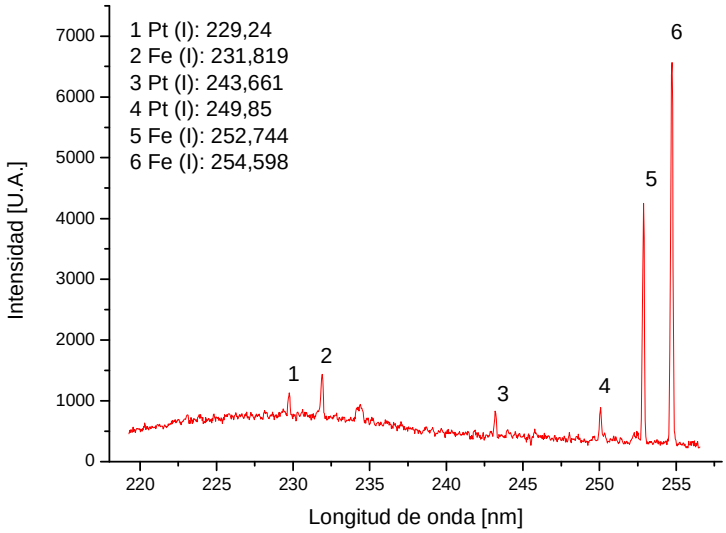

Figura A.8.1 Espectro de la muestra de miel Nº8 correspondiente a la ventana 240

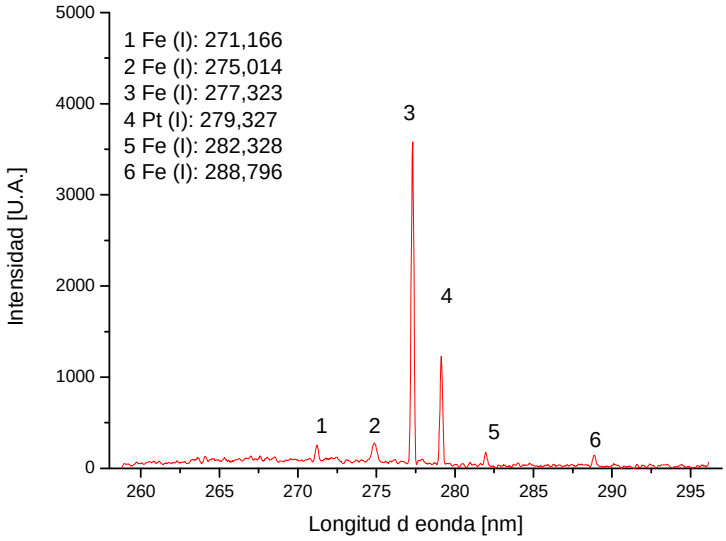

Figura A.8.2 Espectro de la muestra de miel Nº8 correspondiente a la ventana 280

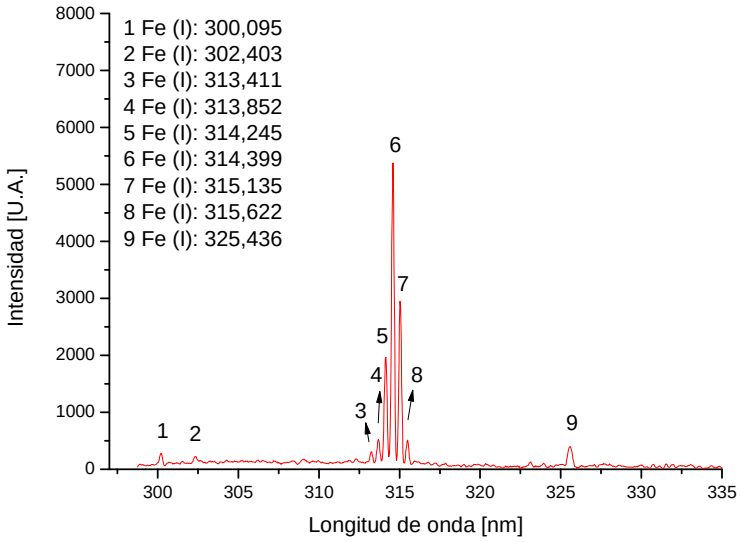

Figura A.8.3 Espectro de la muestra de miel Nº8 correspondiente a la ventana 320

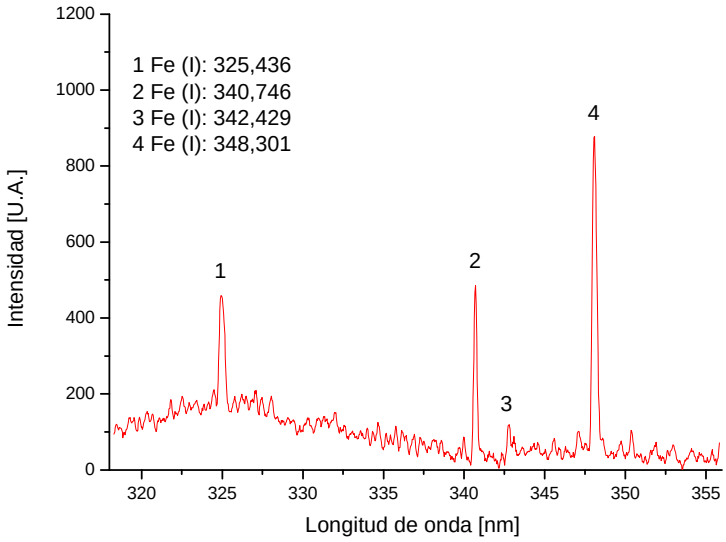

Figura A.8.4 Espectro de la muestra de miel Nº8 correspondiente a la ventana 340

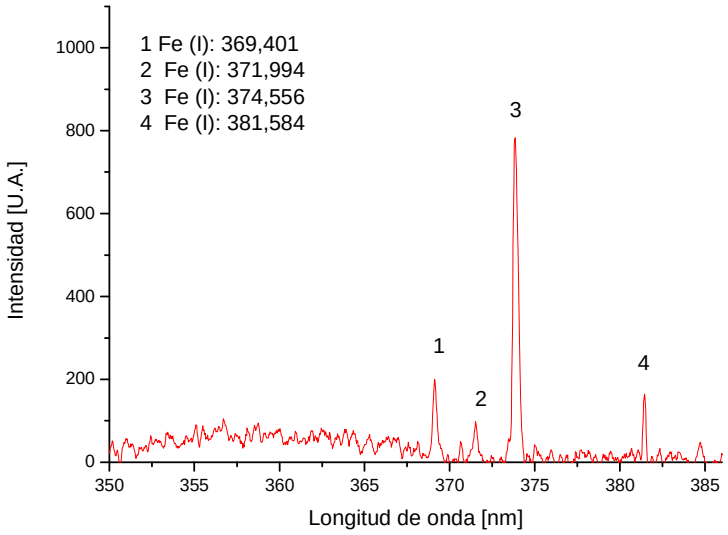

Figura A.8.5 Espectro de la muestra de miel Nº8 correspondiente a la ventana 370

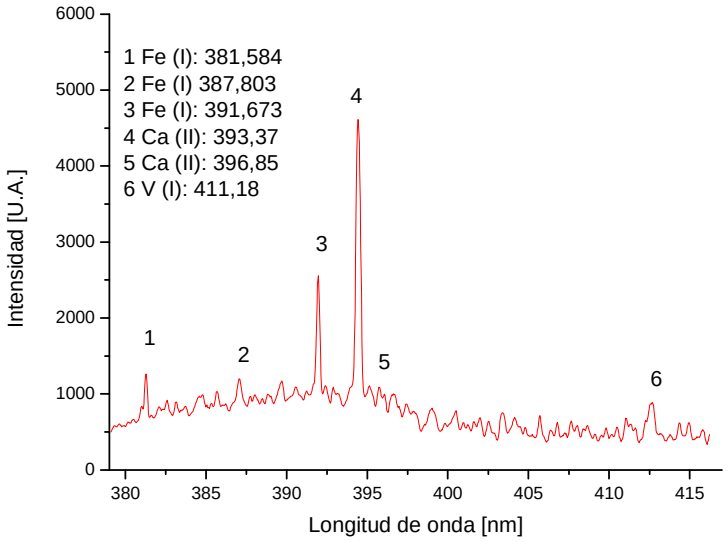

Figura A.8.6 Espectro de la muestra de miel Nº8 correspondiente a la ventana 400

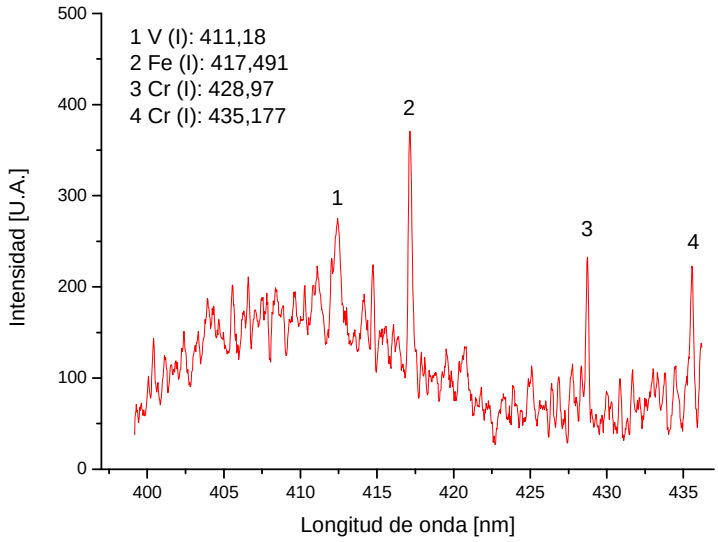

Figura A.8.7 Espectro de la muestra de miel Nº8 correspondiente a la ventana 420

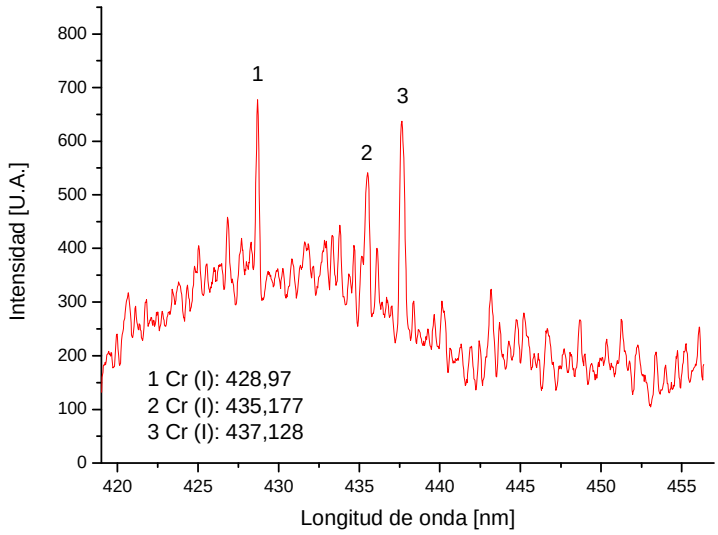

Figura A.8.8 Espectro de la muestra de miel Nº8 correspondiente a la ventana 440

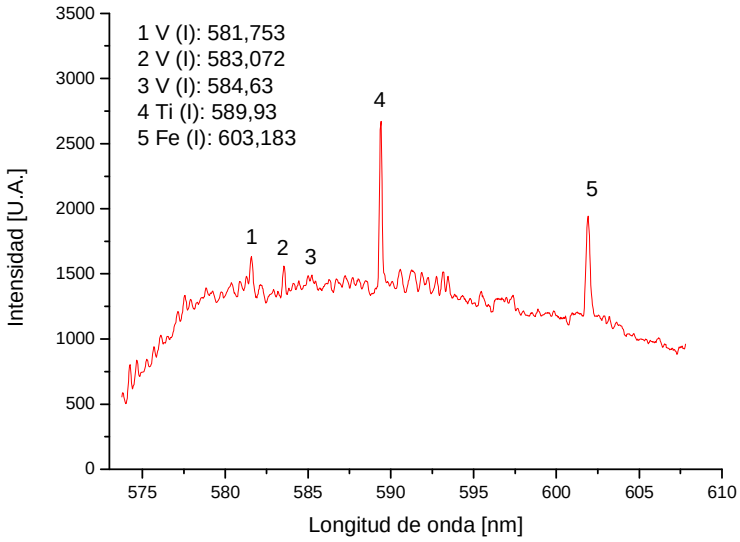

Figura A.8.9 Espectro de la muestra de miel Nº8 correspondiente a la ventana 590

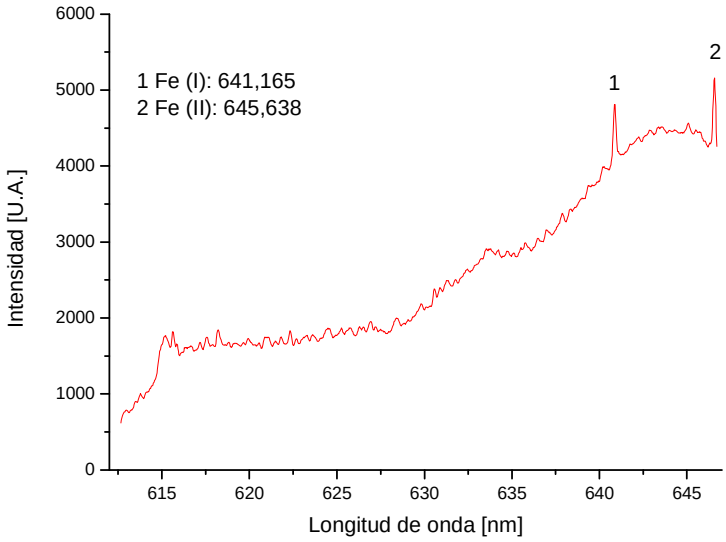

Figura A.8.10 Espectro de la muestra de miel Nº8 correspondiente a la ventana 630

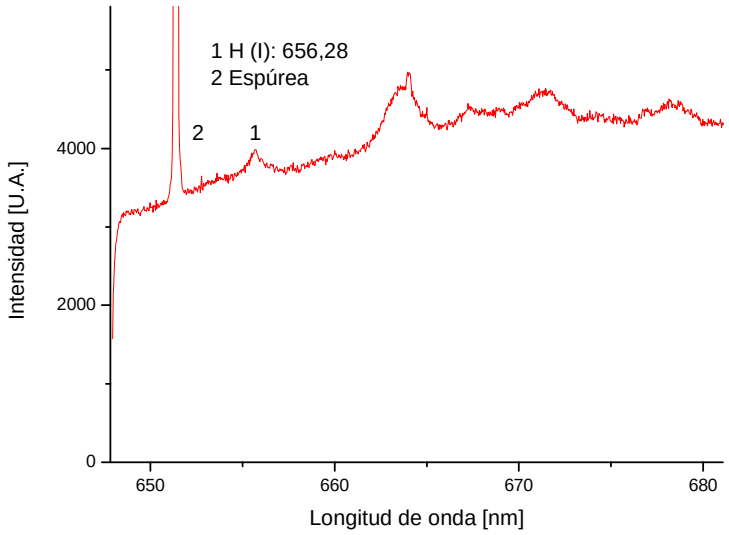

Figura A.8.11 Espectro de la muestra de miel Nº8 correspondiente a la ventana 670

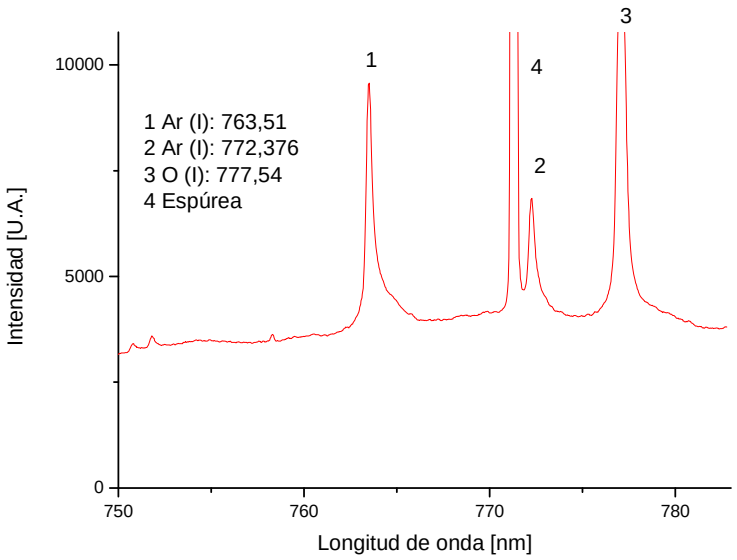

Figura A.8.12 Espectro de la muestra de miel Nº8 correspondiente a la ventana 770

A.9 Espectros de muestra de miel Nº9

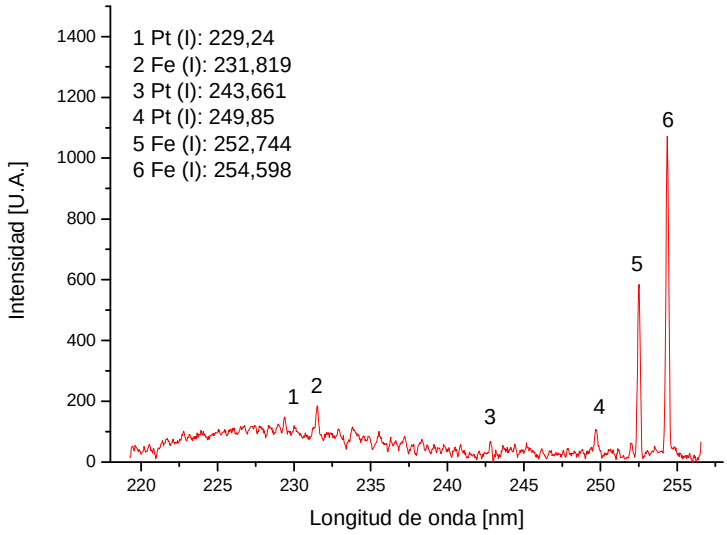

Figura A.9.1 Espectro de la muestra de miel Nº9 correspondiente a la ventana 240

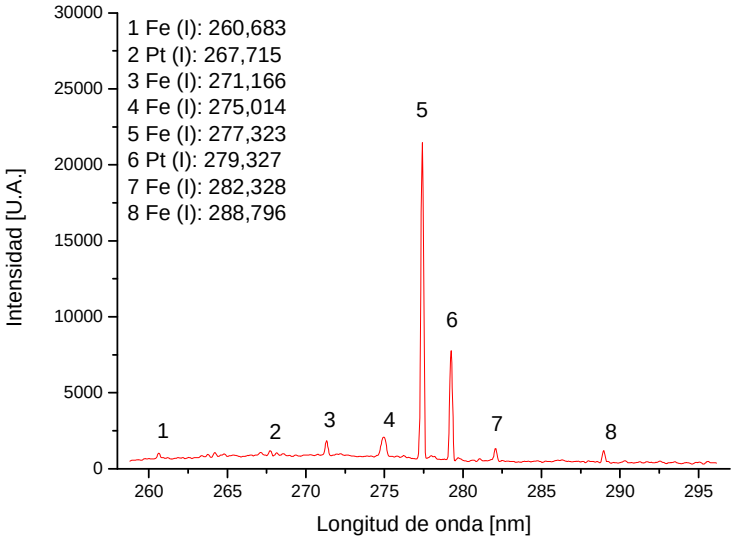

Figura A.9.2 Espectro de la muestra de miel Nº9 correspondiente a la ventana 280

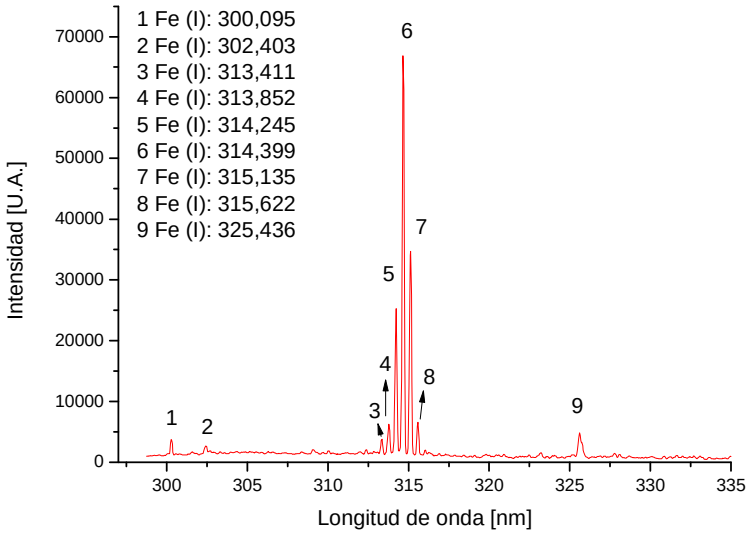

Figura A.9.3 Espectro de la muestra de miel Nº9 correspondiente a la ventana 320

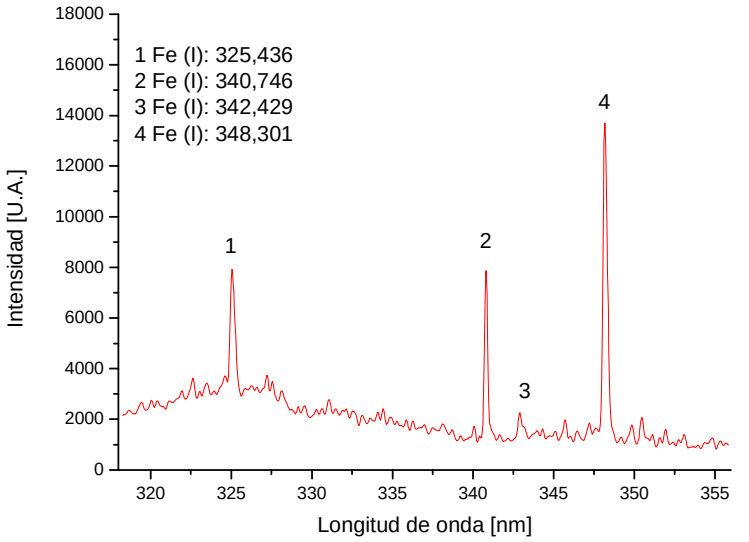

Figura A.9.4 Espectro de la muestra de miel Nº9 correspondiente a la ventana 340

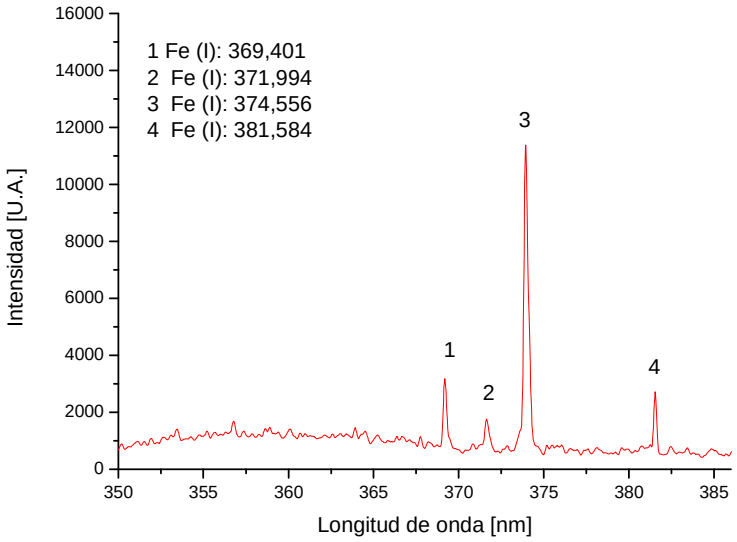

Figura A.9.5 Espectro de la muestra de miel Nº9 correspondiente a la ventana 370

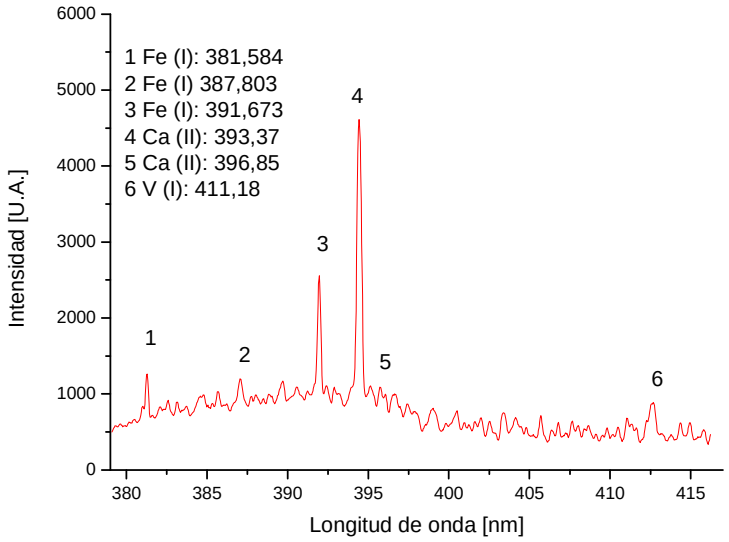

Figura A.9.6 Espectro de la muestra de miel Nº9 correspondiente a la ventana 400

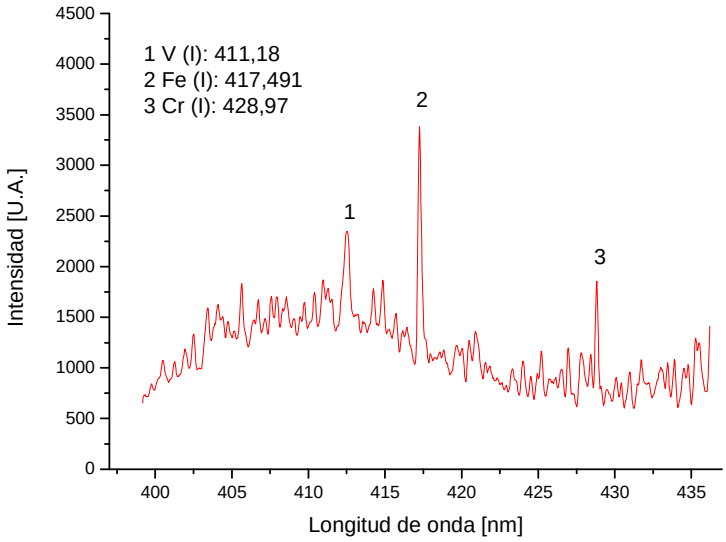

Figura A.9.7 Espectro de la muestra de miel Nº9 correspondiente a la ventana 420

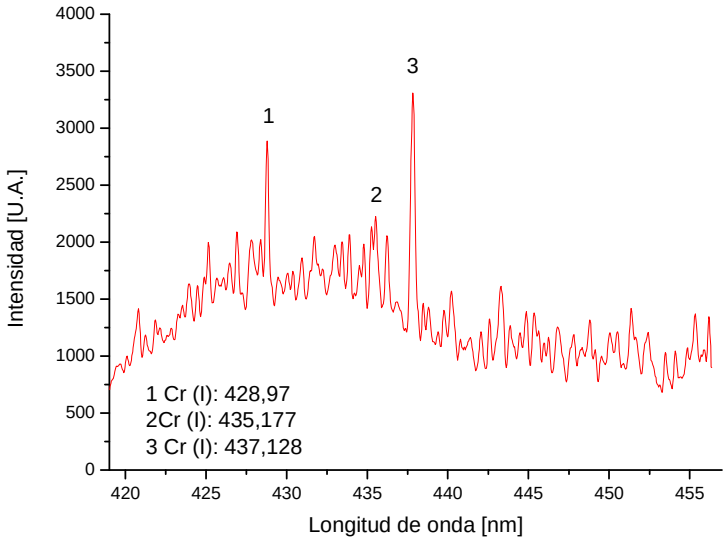

Figura A.9.8 Espectro de la muestra de miel Nº9 correspondiente a la ventana 440

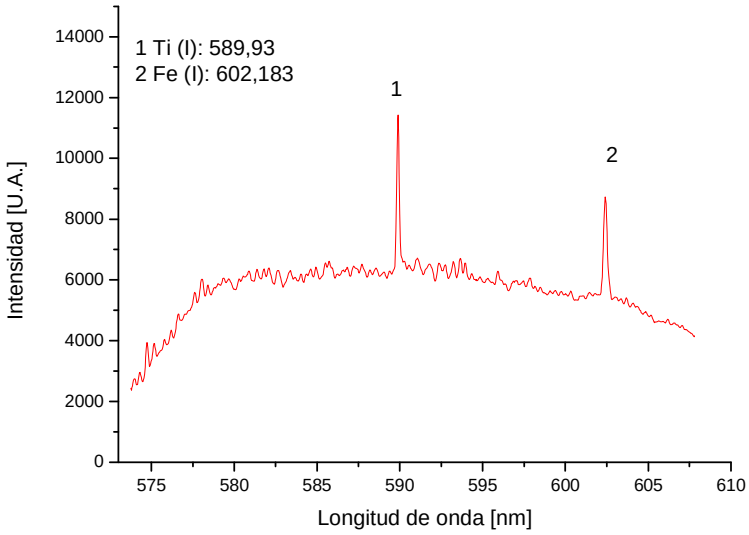

Figura A.9.9 Espectro de la muestra de miel Nº9 correspondiente a la ventana 590

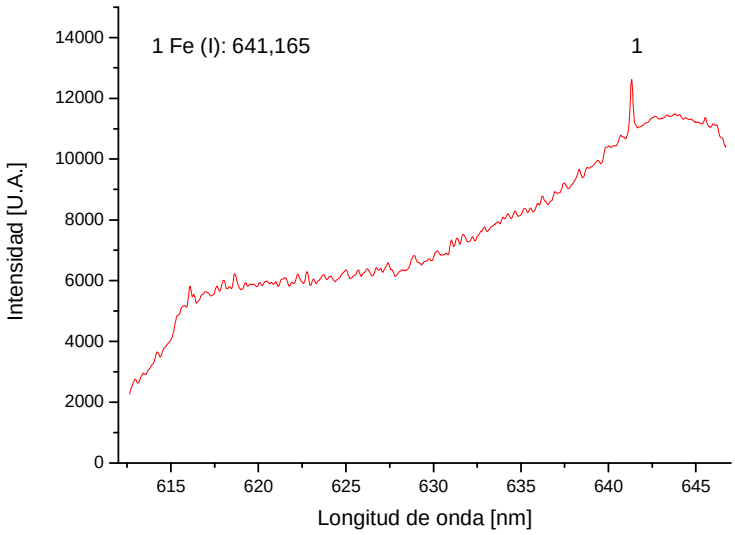

Figura A.9.10 Espectro de la muestra de miel Nº9 correspondiente a la ventana 630

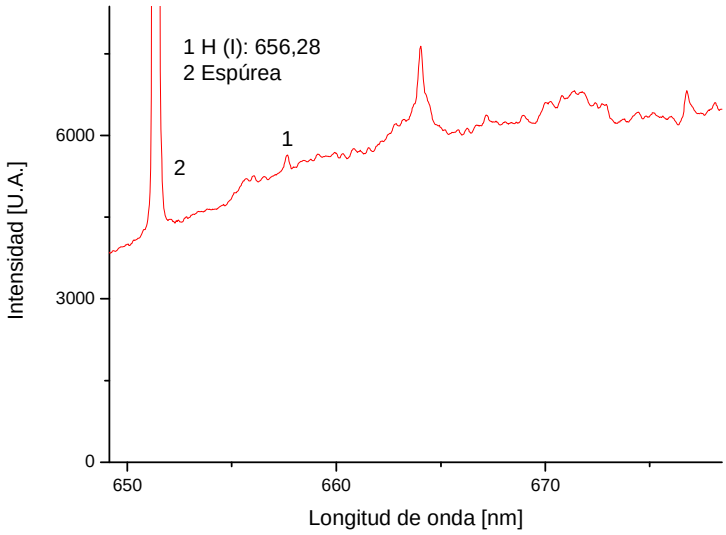

Figura A.9.11 Espectro de la muestra de miel Nº9 correspondiente a la ventana 670

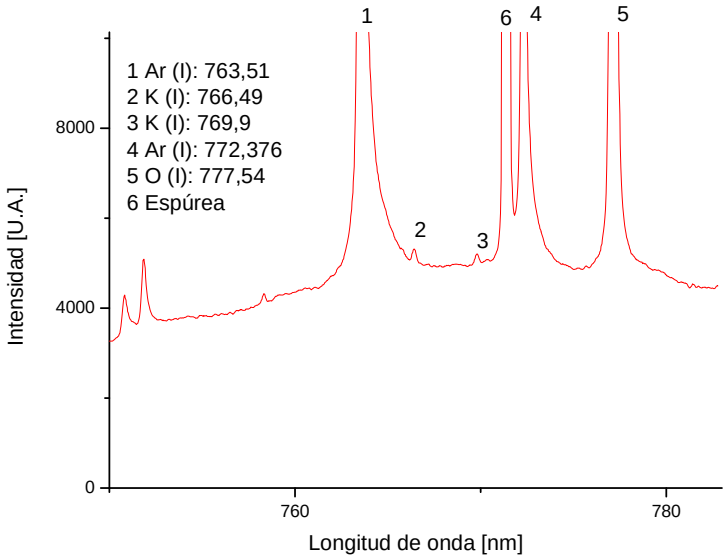

Figura A.9.12 Espectro de la muestra de miel Nº9 correspondiente a la ventana 770

A.10 Espectros de muestra de miel Nº10

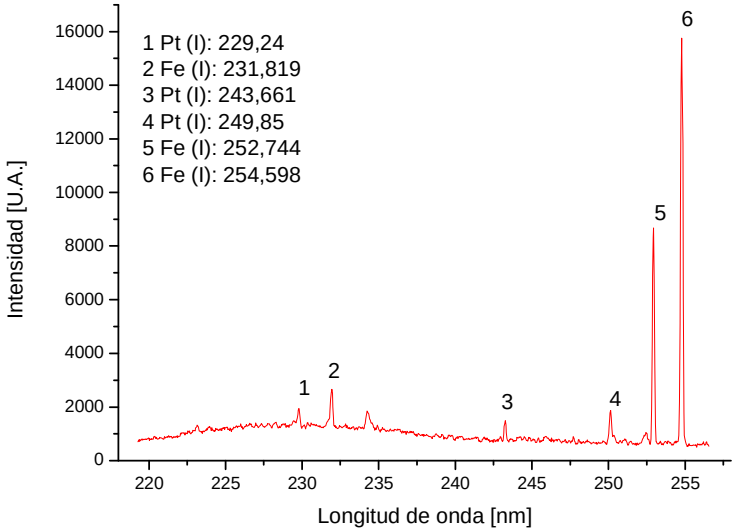

Figura A.10.1 Espectro de la muestra de miel Nº10 correspondiente a la ventana 240

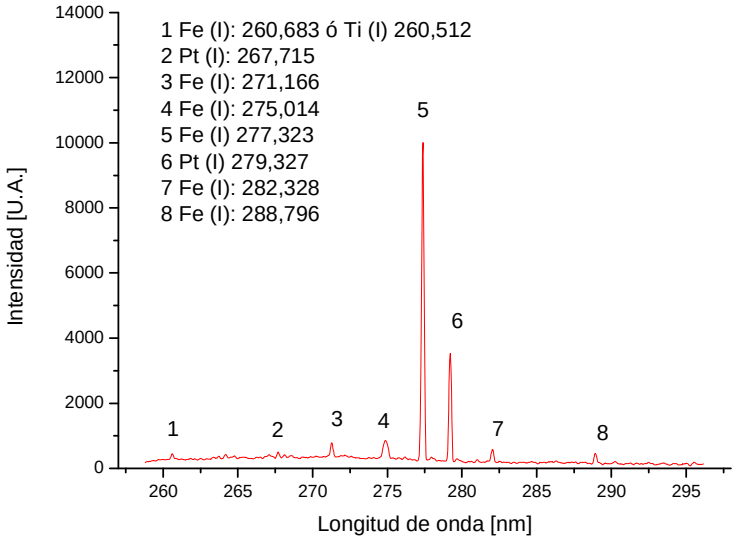

Figura A.10.2 Espectro de la muestra de miel Nº10 correspondiente a la ventana 280

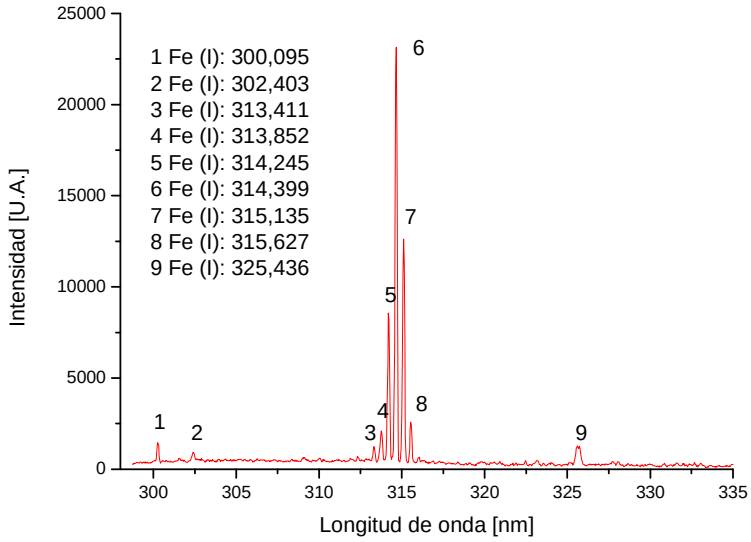

Figura A.10.3 Espectro de la muestra de miel Nº10 correspondiente a la ventana 320

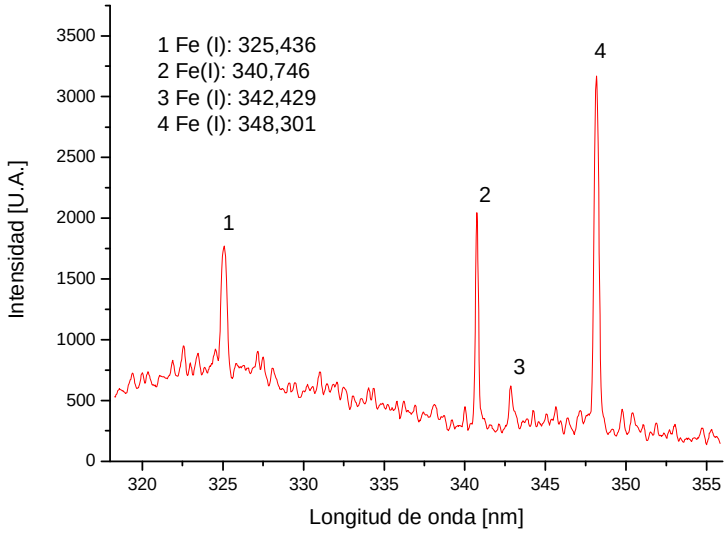

Figura A.10.4 Espectro de la muestra de miel Nº10 correspondiente a la ventana 340

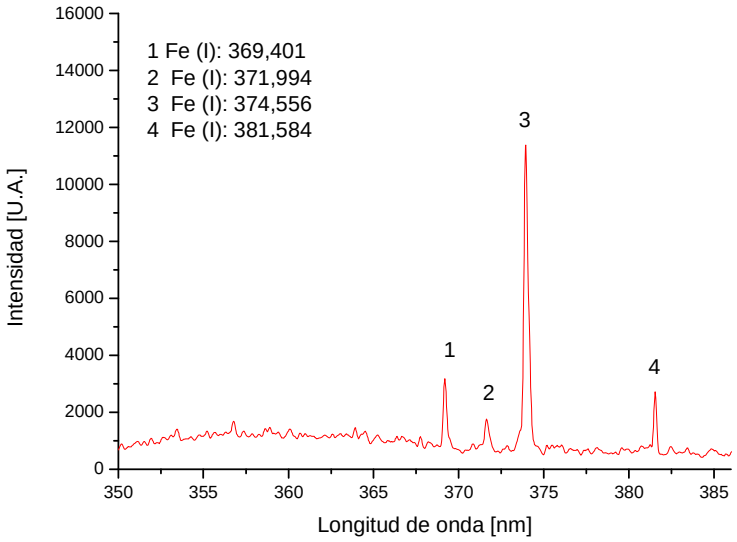

Figura A.10.5 Espectro de la muestra de miel Nº10 correspondiente a la ventana 370

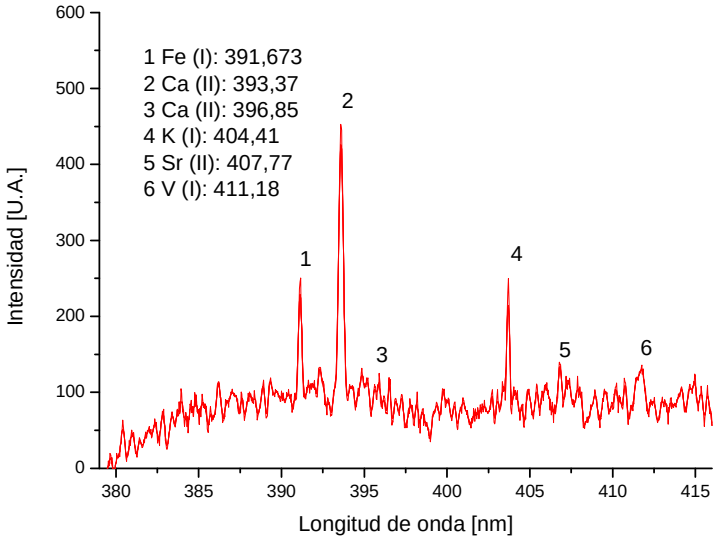

Figura A.10.6 Espectro de la muestra de miel Nº10 correspondiente a la ventana 400

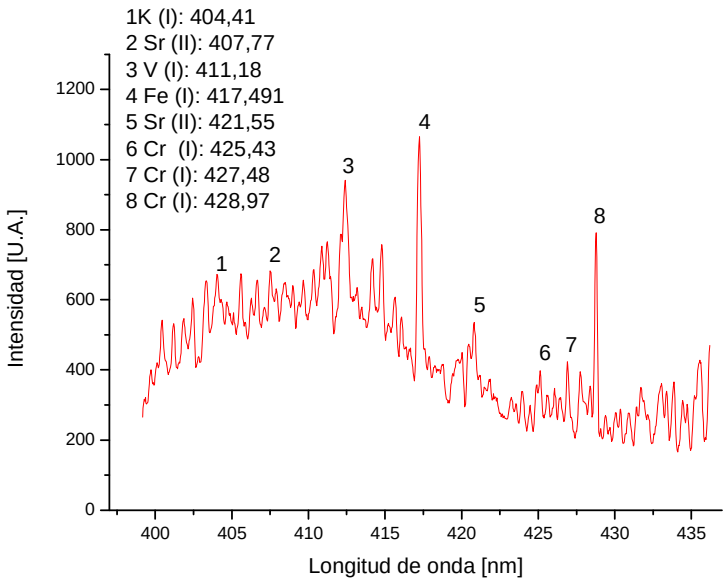

Figura A.10.7 Espectro de la muestra de miel Nº10 correspondiente a la ventana 420

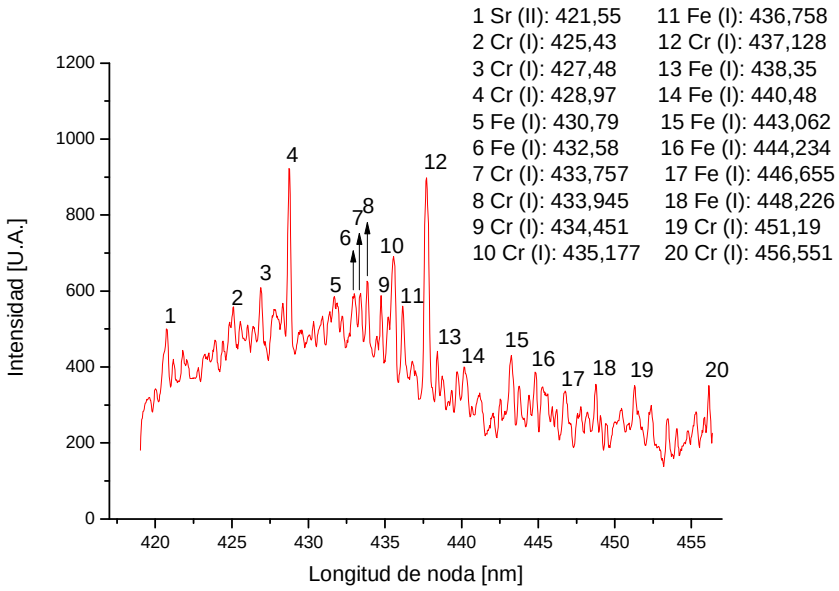

Figura A.10.8 Espectro de la muestra de miel Nº10 correspondiente a la ventana 440

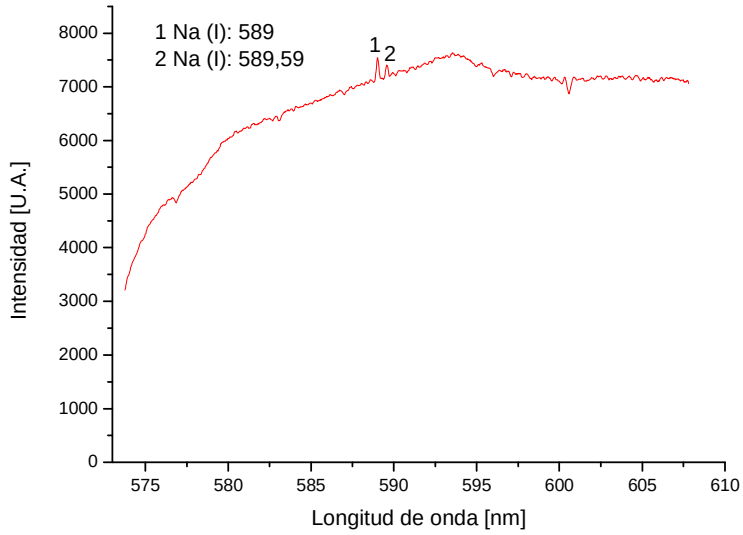

Figura A.10.9 Espectro de la muestra de miel Nº10 correspondiente a la ventana 590

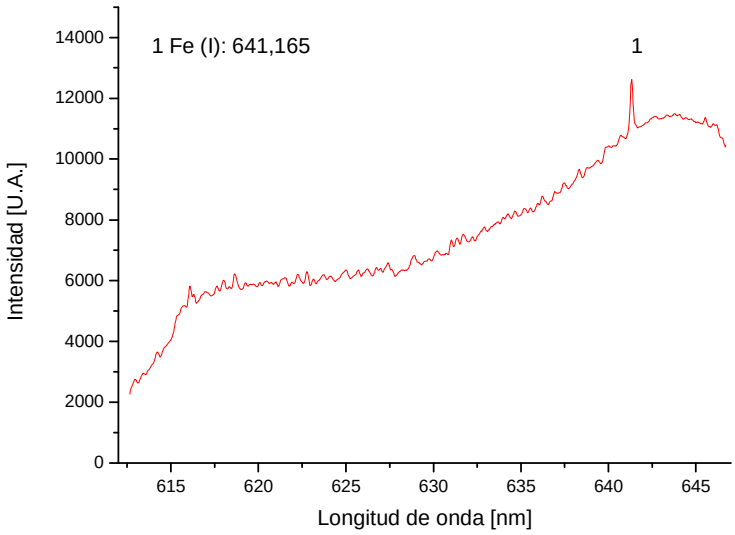

Figura A.10.10 Espectro de la muestra de miel Nº10 correspondiente a la ventana 630

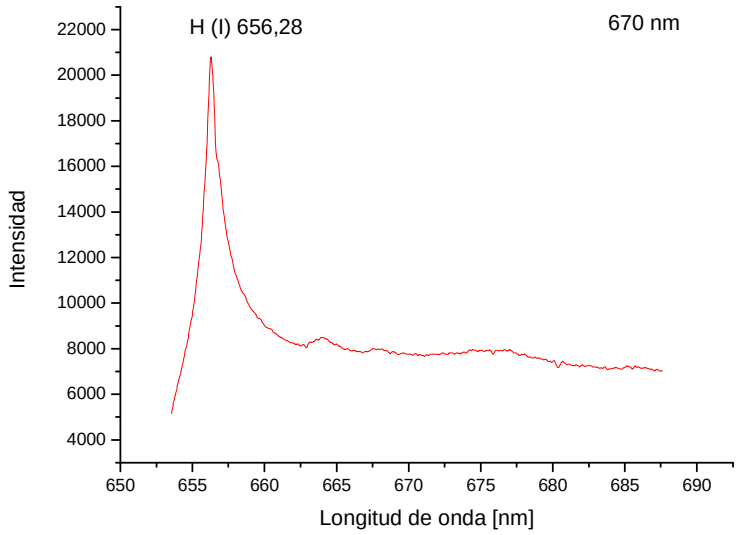

Figura A.10.11 Espectro de la muestra de miel Nº10 correspondiente a la ventana 670

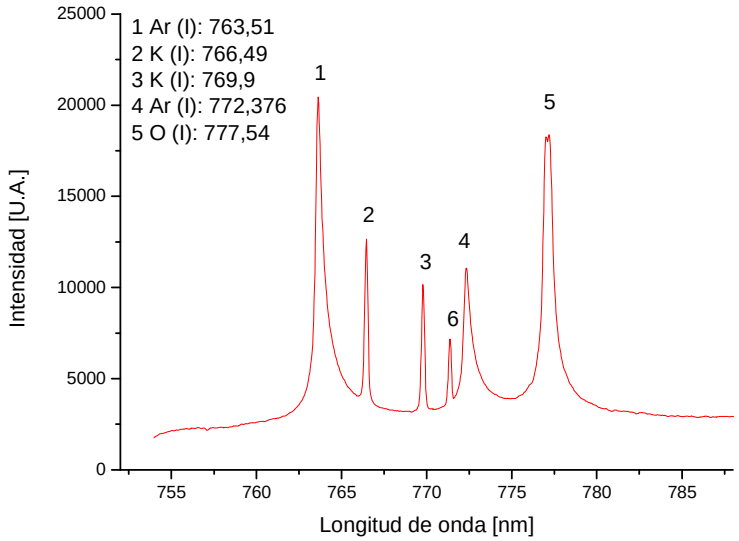

Figura A.10.12 Espectro de la muestra de miel Nº10 correspondiente a la ventana 770