



Anàlisi industrial

**Dra. Rosa Herráez i Hernández
Dra. Adela Maurí i Aucejo**

**Departament de Química Analítica
Facultat de Química
Universitat de València**

Pròleg

En aquest recull intentem mostrar les línies generals del treball dels químics analítics en diferents àmbits industrials mitjançant l'exposició de diversos exemples d'anàlisi qualitativa, quantitativa i de control de processos. Les aplicacions que s'hi descriuen han estat seleccionades per donar una visió general de l'anàlisi industrial. Així, s'hi inclouen exemples de diferents tipus de mostres (sòlides, líquides i gasoses), d'anàlits (orgànics i inorgànics), de nivells de concentració (majoritaris i traces), de tècniques analítiques (volumètriques, gravimètriques, electroquímiques, espectroscòpiques i separatives), i d'àrees d'aplicació (higiene industrial, agroalimentària, anàlisi de metalls, etc.).

Avui en dia, els problemes analítics que es troben en la pràctica industrial són nombrosos, però ací únicament se n'exposen els més freqüents dins de cada àrea d'aplicació. En cada cas s'ha intentat destacar l'interès de les determinacions, el seu fonament i els aspectes metodològics més bàsics. Els protocols detallats poden trobar-se en la bibliografia general de química analítica (i també els fonaments de les tècniques analítiques emprades), en els procediments proposats pels organismes especialitzats i també, en certs casos, en la legislació vigent.

Aquest material està adreçat fonamentalment als alumnes de l'assignatura **Anàlisi Industrial**, tant de la Llicenciatura en Química com d'Enginyeria Química, ja que no hi ha cap obra que tracte totes les àrees industrials incloses en els seus respectius programes amb el nivell acadèmic adequat. A més a més, moltes de les determinacions que s'hi descriuen són la base de nombroses pràctiques que els estudiants d'altres assignatures duen a terme als laboratoris del Departament de Química Analítica (annex I), i per tant esperem que aquest material també els siga útil.

Índex

Capítol I. Introducció a l'anàlisi industrial	Pàgina
1. El laboratori analític i els processos industrials	6
2. Àrees d'aplicació	6
3. Mètodes d'anàlisi i instrumentació	7
Capítol II. Higiene industrial	
1. Introducció	9
2. Definicions	9
3. Presa de mostres de gasos i vapors	12
3.1. Mostratge actiu	12
3.2. Mostratge passiu	13
4. Presa de mostres de partícules	14
5. Metodologia de mostratge	15
6. Anàlisi de les mostres	18
7. Avaluació del risc higiènic	19
Capítol III. Introducció a l'anàlisi d'aliments	
1. Introducció	20
2. Determinacions generals	20
2.1. Contingut d'aigua	20
2.2. Greix	23
2.3. Proteïnes	24
2.4. Carbohidrats	25
2.5. Cendres	26
2.6. Fibra bruta	26
3. Altres nutrients	27
3.1. Minerals	27
3.2. Vitamines	28
4. Additius	28
5. Contaminants	29
Capítol IV. Anàlisi de greixos alimentaris	
1. Introducció	30
2. Presa i tractament de mostres	31
3. Caracterització fisicoquímica dels greixos	31
3.1. Àcids grassos i triglicèrids	32
3.2. Índex de saponificació	33
3.3. Acidesa	34
3.4. Índex de peròxids i oxidabilitat	34
3.5. Índex de iode	36
3.6. Fracció insaponificable	37
3.7. Altres determinacions d'interès: colesterol i additius antioxidants	37

Capítol V. Anàlisi de begudes alcohòliques, sucres i refrescs

1. Introducció	39
2. Presa i tractament de mostres	40
3. Determinacions analítiques	40
3.1. Extracte sec en els vins	40
3.2. Sòlids solubles en els sucres	41
3.3. Alcohols	41
3.4. Sucres	43
3.5. Àcid sulfurós en els vins	45
3.6. Acidesa total i volàtil	46
3.7. Àcid ascòrbic en els sucres	47
3.8. Àcid cítric en els sucres	48
3.9. CO ₂ en els refrescs	49
3.10. Minerals: sodi, potassi i fòsfor	49
3.11. Additius en els sucres i en els refrescs: cafeïna, àcid benzoic, aspartam i quinina	50
3.12. Contaminants: metalls pesants i toxines	51

Capítol VI. Anàlisi de la llet i dels seus derivats

1. Introducció	53
2. Presa i conservació de mostres	53
3. Caracterització fisicoquímica de la llet i dels seus derivats	53
3.1. Extracte sec	54
3.2. Greix	54
3.3. Proteïnes	55
3.4. Acidesa	56
3.5. Lactosa	57
3.6. Sacarosa	57
3.7. Minerals: calci i fòsfor	58
3.8. Additius: clorurs i colorants	59
3.9. Contaminants: aflatoxines	59

Capítol VII. Anàlisi de productes carnis

1. Introducció	61
2. Presa i preparació de mostres	61
3. Determinacions d'interès en les carnis i en els seus derivats	62
3.1. Contingut d'aigua	62
3.2. Proteïnes	62
3.3. Greix	64
3.4. Vitamines	64
3.5. Minerals	65
3.6. Additius: clorur de sodi, nitrats i nitrits, caseïnes i caseïnats	65
3.7. Contaminants	67

Capítol VIII. Anàlisi de metalls i d'aliatges

1. Introducció	68
2. Presa i preparació de mostres	68

3. Determinacions d'interès en metalls i en aliatges	70
3.1. Anàlisi qualitativa	70
3.2. Anàlisi quantitativa	72
3.3. Ferro	72
3.4. Carboni i sofre	74
3.5. Fòsfor	75
3.6. Silici	76
3.7. Manganès	76
3.8. Níquel	77
3.9. Crom	77
3.10. Coure	78
3.11. Alumini	79
3.12. Or	79

Capítol IX. Anàlisi de pintures

1. Introducció	81
2. Presa i tractament de mostres	83
3. Caracterització de pintures	84
3.1. Anàlisi qualitativa de pigments i de càrregues	84
3.2. Anàlisi quantitativa de pigments i de càrregues	86
3.3. Adhesius	86
3.4. Dissolvents	87
3.5. Additius	87

Capítol X. Anàlisi de productes tensioactius i detergents

1. Introducció	88
2. Presa i preparació de mostres	89
3. Caracterització de detergents	90
3.1. Anàlisi qualitativa	90
3.2. Anàlisi quantitativa	90
3.3. Altres determinacions: alcalinitat	92

Capítol XI. Anàlisi de combustibles fòssils

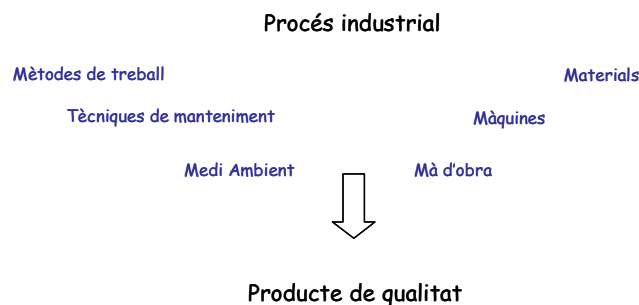
1. Introducció	93
2. Presa de mostres	94
3. Caracterització fisicoquímica de combustibles	95
3.1. Anàlisi elemental	96
3.2. Humitat en gas natural	96
3.3. Partícules en suspensió en gas natural	96
3.4. Hidrocarburs en gas natural	97
3.5. Composts amb sofre en gas natural	97
3.6. Caracterització de fraccions i anàlisi d'hidrocarburs en combustibles derivats del petroli	98
3.7. Additius en gasolines	99

Bibliografia	100
---------------------	------------

Capítol I. Introducció a l'anàlisi industrial

1. El laboratori analític i els processos industrials

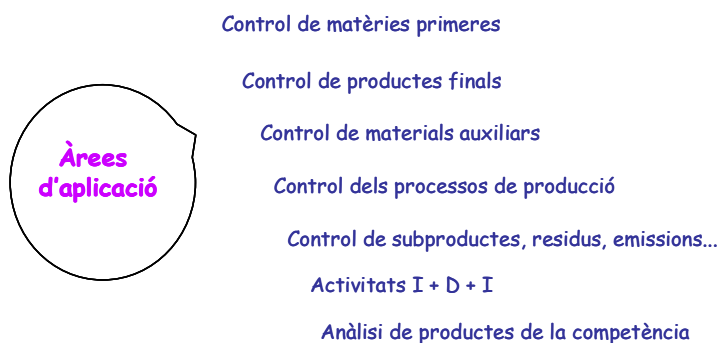
Tot i que algunes de les activitats dels nostres avantpassats poden ser considerades l'origen de la producció industrial (en són exemples l'obtenció de metalls i aliatges, com ara ferro o bronze, de pintures decoratives o d'objectes ceràmics), la indústria actual és una activitat de gran complexitat en la qual intervenen molts elements. Així, **un procés industrial** és la combinació de materials, màquines, mà d'obra, medi ambient, mètodes de treball i tècniques de manteniment que intervenen en la generació d'un producte amb unes característiques fixades prèviament, és a dir, d'una qualitat especificada.



La química analítica té un important paper a l'hora d'assegurar l'èxit, al llarg del temps, d'un procés industrial. Cal recordar que aquesta ciència es dedica a l'obtenció d'informació relativa a la composició de la matèria (informació qualitativa, quantitativa i estructural). La informació derivada d'una anàlisi química és necessària per assegurar una correcta relació entre el productor i els seus proveïdors, i entre el primer i els potencials consumidors dels productes generats (clients), i també per a la protecció de les instal·lacions, dels treballadors i del medi ambient.

2. Àrees d'aplicació

De manera més precisa podem destacar les següents **àrees d'aplicació** de la química analítica en la indústria moderna:



L'anàlisi de **matèries primeres** en determina d'una banda el cost, i de l'altra garanteix que el producte final tinga les propietats desitjades, és a dir, que siga de la qualitat esperada. En aquest sentit trobem activitats de molt diversa complexitat, des de l'anàlisi de productes que arriben a la instal·lació industrial sense tractaments, tal és el cas de l'anàlisi de mineral que s'emprarà en l'extracció d'un metall per conèixer-ne la riquesa, fins a l'anàlisi de productes procedents d'una altra indústria, per exemple, planxes d'acer per a la fabricació d'un producte de consum directe i sobre les quals cal establir els continguts d'alguns elements.

L'anàlisi dels **béns** produïts, és a dir, la verificació d'una o més de les seues propietats químiques, és fonamental per assegurar que el producte s'ajusta a les expectatives dels clients. Evidentment, l'èxit d'un producte depèn també d'altres elements, com ara d'una adequada difusió i distribució.

També cal destacar l'anàlisi de **materials auxiliars** emprats per assegurar el funcionament correcte de les instal·lacions industrials. L'anàlisi de materials utilitzats en la protecció i manteniment de la maquinària, com ara pintures protectores i productes de neteja, n'és un exemple.

Com que la indústria moderna és cada vegada més complexa, conèixer les característiques químiques dels productes inicials i finals no sempre és suficient. El control, doncs, ha de fer-se extensiu a la totalitat del procés (**anàlisi de control de processos**). Es tracta de comprovar que els materials i equips involucrats en el procés industrial funcionen adequadament en qualsevol moment de la producció, i de manera que els béns produïts presenten les característiques desitjades de manera continuada en el temps. En cas contrari se'n poden derivar conseqüències molt negatives per a l'empresa, des de la necessitat de rebutjar el producte obtingut a fins i tot el deteriorament de les instal·lacions. Evidentment, en el control d'un procés es pot utilitzar informació tant sobre la composició química com sobre els valors de certs paràmetres físics (temperatura, pressió, viscositat).

L'anàlisi **d'emissions, abocaments i residus** per garantir la protecció del medi ambient i, molt especialment, la salut dels treballadors, està adquirint una creixent importància. En l'actualitat estan perfectament regulats els nivells de molts dels agents contaminants potencialment presents en emissions tant gasoses com líquides (capítol II), de manera que l'empresa ha de posar en marxa les accions adients perquè es complisca la legislació.

D'altra banda, la informació derivada de les activitats que exerceixen els químics analítics pot ser necessària en els departaments **d'investigació, desenvolupament i innovació**. En aquest sentit pot destacar-se el coneixement de la relació entre la composició i les propietats d'un producte en fase de desenvolupament, o bé la caracterització dels subproductes originats durant la producció. Un cas especial és l'anàlisi de **productes de la competència** amb la finalitat evident d'imitar-los o de trobar-ne les limitacions. Aquest tipus d'anàlisi pot ser de gran complexitat, atès que l'analista pot tenir un desconeixement quasi absolut de la composició de la mostra.

3. Mètodes d'anàlisi i instrumentació

Per a algunes de les aplicacions descrites en el punt anterior hi ha una legislació que estableix com s'han de realitzar totes les operacions de l'anàlisi, és a dir, hi ha un **mètode oficial d'anàlisi**. Molts d'aquests mètodes s'apliquen d'una manera més o menys rutinària. En altres situacions no sols no es disposa d'un mètode oficial, sinó que cal desenvolupar un mètode d'anàlisi

propi (per exemple, per donar resposta a un problema puntual produït en la instal·lació, o bé durant el desenvolupament d'un nou producte).

Alguns tipus d'indústries compten amb una gran tradició (per exemple, la indústria metal·lúrgica o l'agroalimentària), mentre que d'altres són relativament modernes (fabricació de pintures amb components sintètics). En el primer cas hi ha mètodes analítics perfectament coneguts i validats, normalment mètodes **d'anàlisi clàssics** (volumètrics i gravimètrics), i que continuen aplicant-se massivament. No obstant això, de manera complementària o en aplicacions puntuals s'utilitzen **mètodes instrumentals**. Per contra, les indústries d'aparició més recent han incorporat directament la instrumentació analítica més moderna.

Per tot això resulta fàcil comprendre que en els laboratoris d'anàlisi industrial s'utilitzen la quasi totalitat de tècniques analítiques conegudes, incloent-hi per descomptat els mètodes clàssics. Si no es disposa d'un mètode oficial, **la selecció del mètode d'anàlisi** es fa considerant els criteris generals de selecció, és a dir, nivells d'exactitud, precisió, selectivitat, cost, disponibilitat d'equipaments i de materials, etc.

Respecte del **tipus de mostres** a analitzar, són fonamentalment dues les situacions que es plantegen: l'anàlisi de mostres discretes i l'anàlisi de fluxos de matèria sotmesos a processos de transformació. En el primer cas es tracta de l'anàlisi de mostres puntuals i ben definides per establir-ne la composició mitjana i el grau de variació. Respecte del segon cas, cal avaluar si un procés de transformació funciona adequadament, i en cas contrari prendre mesures per aconseguir que el procés torne dins dels límits de funcionament desitjats.

Les tècniques analítiques i la instrumentació que es requereix en cadascuna de les situacions anteriors és diferent. En l'anàlisi de mostres discretes se sol cercar una informació més completa de la seua composició, i per tant no hi ha limitacions (dins d'una lògica) respecte del tipus d'instrumentació i del temps d'anàlisi. Per contra, en l'anàlisi de control de processos es tracta d'obtenir respostes ràpides per poder evidenciar amb la màxima rapidesa qualsevol problema. En aquestes aplicacions predomina l'ús d'instrumentació de menor versatilitat però capaç de realitzar mesuraments ràpids, idealment "en continu" i amb una mínima intervenció de l'analista (automatització), com per exemple sistemes d'anàlisi en flux o FIA¹ i sensors químics.

Tot i que també s'exposaran exemples de procediments emprats en control de processos, la major part de les determinacions incloses en els següents capítols s'apliquen a l'anàlisi de mostres discretes.

¹ Flow Injection Analysis.

Capítol II. Higiene industrial

1. Introducció

Únicament de tant en tant trobem notícies relatives als avanços en el camp de la química. Tanmateix, tots recordem notícies relacionades amb accidents produïts en alguna indústria química o durant el transport de substàncies químiques perilloses. Aquest és el cas d'accidents com ara el del petrolier Prestige o el de la mina d'Aznalcóllar. També recordem l'anomenada *paràlisi del calçat*, que es va produir per inhalació de *n*-hexà, o la síndrome Ardystil, causada per la manipulació incorrecta de productes químics en aerografia tèxtil². El treball realitzat sense les mesures de seguretat adients com ara ventilació, ús de guants, màscares o roba de protecció adequada provocà que aquests productes afectaren la salut dels treballadors, segurament per ignorància sobre els riscos, ja que no hi ha pitjor risc que aquell que es desconeix.

Actualment, la ciència que vetlla per les condicions de treball que impliquen la manipulació dels anomenats agents químics és la higiene industrial. L'any 1690 l'iniciador de la medicina del treball, Bernardo Ramazzini, proposà ja el vocable *higiene*. En aquell moment s'iniciaren els estudis relatius a aquesta disciplina, però amb la revolució industrial començà el seu vertader desenvolupament. L'any 1802, a Anglaterra, es prohibeix als xiquets menors de 9 anys treballar a les mines i també el treball nocturn. En el mateix sentit es dicten normes a Alemanya el 1839 i a França el 1841.

2. Definicions

La prevenció de riscos laborals comprèn quatre especialitats: ergonomia i psicologia aplicada, vigilància de la salut, seguretat en el treball i higiene industrial.

La higiene industrial té l'objectiu de prevenir les malalties professionals causades pels contaminants físics, químics o biològics que actuen sobre els treballadors. La metodologia de la higiene industrial es basa en la identificació, avaluació i control dels contaminants presents en l'ambient de treball. Per tant, cal estudiar l'efecte dels contaminants sobre l'espècie humana determinant els valors que poden ser perillosos per a la salut, i establir així els valors límits d'exposició per garantir la salut dels treballadors. Una vegada establerts els límits, la higiene industrial estudia els llocs de treball identificant els contaminants, mesurant les concentracions i comparant-les amb els valors límits ambientals establerts. És, per tant, en el camp de la higiene industrial, i concretament en el cas dels contaminants químics, on la química analítica té un paper clau, ja que cal disposar de procediments analítics adequats en termes de sensibilitat i selectivitat.

Es defineix el **risc higiènic** com la probabilitat de patir alteracions de la salut per acció dels contaminants (o factors de risc) durant la realització d'un treball. Segons la seua naturalesa els factors de risc es classifiquen en químics, físics i biològics.

Els agents químics poden estar presents al lloc de treball tant en estat sòlid com líquid o gasós. Les **vies d'entrada** d'aquests composts són: inhalatòria, cutània, digestiva, parenteral, i a

² <http://www.sepeap.es/Hemeroteca/EDUKINA/Artikulu/VOL105/M1050805.pdf>.

través de les mucoses. Les vies cutània i sobretot inhalatòria són les més freqüents; en canvi, la digestiva i la parenteral són menys freqüents, i ho són com a conseqüència d'accidents. Finalment, l'entrada per les mucoses no es produeix en atmosferes laborals.

Per avaluar el risc d'un contaminant cal tenir-ne en compte l'estructura, la via de penetració, el temps d'exposició, les condicions de treball, i la susceptibilitat i l'entorn del treballador.

Quan es parla d'exposició sense qualificatius es fa sempre referència a la via respiratòria, és a dir, a l'exposició per inhalació. **Exposició** es defineix com la presència d'un agent químic en l'aire de la zona de respiració del treballador. Es defineixen dos tipus d'exposició: exposició diària (ED) i exposició de curta durada (EC).

Exposició diària (ED): és la concentració mitjana de l'agent químic a la zona de respiració del treballador mesurada o calculada de manera ponderada respecte al temps, per a la jornada laboral real i referida a una jornada estàndard de 8 hores diàries. Referir la concentració mitjana a la jornada estàndard implica considerar el conjunt de les diferents exposicions del treballador al llarg de la jornada real de treball, cadascuna amb la seua corresponent durada, com a equivalent a una única exposició uniforme de 8 hores:

$$ED = \frac{\sum c_i t_i}{8}$$

On c_i és la concentració i t_i el temps d'exposició en hores associat a cada valor de c_i .

Exposició de curta durada (EC): és la concentració mitjana de l'agent químic en la zona de respiració del treballador, mesurada o calculada per a qualsevol període de 15 minuts al llarg de la jornada laboral, excepte per a aquells agents químics per als quals s'especifica un període de referència inferior en la legislació.

Allò més habitual és determinar les **EC** d'interès, és a dir, les del període o períodes de màxima exposició, prenent mostres de 15 minuts de durada en cadascun d'ells. D'aquesta manera, les concentracions obtingudes coincidiran amb les **EC** cercades.

No obstant això, si el mètode de mesura emprat, per exemple un mètode basat en un instrument de lectura directa, proporciona diverses concentracions dins de cada període de 15 minuts, el valor **EC** corresponent es calcularà aplicant la fórmula següent:

$$EC = \frac{\sum c_i t_i}{15}$$

On c_i és la concentració dins de cada període de 15 min i t_i el temps d'exposició en minuts associat a cada valor de c_i .

Valors límit ambientals (VLA): són valors de referència per a les concentracions dels agents químics en l'aire, i representen les condicions a les quals es creu, basant-se en els coneixements actuals, que la majoria dels treballadors poden estar exposats dia rere dia, durant tota la seua vida laboral, sense patir efectes adversos per a la seua salut. Es parla de la majoria i no de la totalitat dels treballadors, ja que a causa de l'amplitud de les diferències de resposta existents entre els individus, basades tant en factors genètics com en hàbits de vida, un petit percentatge de treballadors podria experimentar molèsties amb concentracions inferiors als VLA, i fins i tot

resultar afectats més seriosament, ja siga per agreujament d'una condició prèvia o desenvolupant una patologia laboral. Els VLA s'estableixen tenint en compte la informació disponible, és a dir, l'analogia fisicoquímica dels agents químics, els estudis d'experimentació animal i humana, els estudis epidemiològics i l'experiència industrial.

Els VLA serveixen exclusivament per a l'avaluació i el control dels riscos per inhalació dels agents químics inclosos en la llista de valors. Quan un d'aquests agents es pot absorbir per via cutània, siga per la seua manipulació directa, siga a través del contacte dels vapors amb les parts desprotegides de la pell, i aquesta aportació puga resultar significativa per a la dosi absorbida pel treballador, l'agent apareix senyalitzat en la llista amb l'anotació "via dèrmica" (v.d.). Aquesta anotació adverteix, d'una banda, que el control de la concentració ambiental pot no ser suficient per quantificar l'exposició global i, d'altra banda, de la necessitat d'adoptar mesures per prevenir l'absorció cutània. El valor límit per als gasos i vapors s'estableix originàriament en ml/m^3 (ppm_v), valor independent de les variables temperatura i pressió atmosfèrica. També pot expressar-se en mg/m^3 per a una temperatura de 20°C i una pressió de $101,3 \text{ kPa}$, valor dependent de les esmentades variables. El valor límit per a partícules no fibroses s'expressa en mg/m^3 , i el de fibres en fibres/m^3 .

Es troben tabulats dos tipus de valors límit ambientals:

Valor Límit Ambiental-Exposició Diària (VLA-ED): representa les condicions a les quals es creu, basant-se en els coneixements actuals, que la majoria dels treballadors poden estar exposats 8 hores diàries i 40 hores setmanals durant tota la seua vida laboral, sense patir efectes adversos per a la seua salut.

Valor Límit Ambiental-Exposició de Curta Durada (VLA-EC): el VLA-EC no l'ha de superar cap EC al llarg de la jornada laboral. Per a aquells agents químics que tenen efectes aguts reconeguts però els principals efectes tòxics dels quals són de naturalesa crònica, el VLA-EC constitueix un complement del VLA-ED i, per tant, l'exposició a aquests agents s'haurà de valorar considerant els dos límits d'exposició. En canvi, als agents químics d'efectes principalment aguts, com per exemple els gasos irritants, només se'ls assigna per a la seua valoració un VLA-EC. Per als agents químics que tenen assignat VLA-ED però no VLA-EC, s'estableix el producte de $3 \times \text{VLA-ED}$ com a valor que no haurà de superar-se durant més de 30 minuts en total al llarg de la jornada de treball, sense ultrapassar en cap moment el valor $5 \times \text{VLA-ED}$.

Un altre paràmetre d'interès és l'índex d'exposició, que es defineix com el quocient entre l'exposició i el valor límit:

$$I = \frac{ED}{VLA-ED}; \quad I = \frac{EC}{VLA-EC}$$

Els VLA s'estableixen per a agents químics específics i no per a les mescles d'aquests. No obstant això, quan estan presents en l'ambient diversos agents que exerceixen la mateixa acció sobre els mateixos òrgans o sistemes, és el seu efecte combinat el que requereix una consideració preferent. L'efecte combinat s'ha de considerar com a additiu, llevat que es dispose d'informació que indique que els efectes són sinèrgics o bé independents. Per tant, la comparació amb els valors límit ha de fer-se calculant:

$$\Sigma \left(\frac{E_i}{VLA_i} \right)$$

On E_i representa les exposicions als diferents agents presents i VLA_i els valors límit respectius. Si el resultat obtingut és major que la unitat, s'entén que s'ha superat el **VLA** per a la mescla. El càlcul anterior és aplicable tant a la comparació de l'**ED** amb el **VLA-ED** com a la de l'**EC** amb el **VLA-EC**.

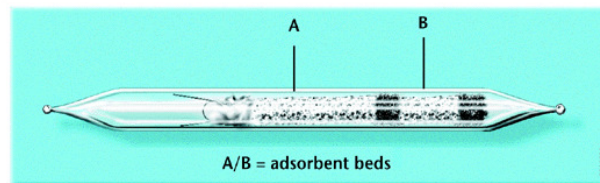
3. Presa de mostres de gasos i vapors

La presa de mostres de gasos i vapors pot realitzar-se de dues maneres: forçant el pas de mostra (mostratge actiu) o sense forçar-lo (mostratge passiu).

3.1 Mostratge actiu

El **mostratge actiu** pot incorporar un detector (sistemes en temps real) o bé recollir l'aire en un recipient adequat, un adsorbent o una dissolució. Per a aquest tipus de mostratge es requereix una bomba portàtil capaç de mantenir un funcionament continu i constant dins d'un interval de $\pm 5\%$ durant tot el temps de mostratge.

Els **adsorbents** emprats són de diferents tipus en funció de l'espècie a determinar (carbó actiu, gel de sílice, tamisos moleculars, polímers porosos...). No es tracta d'una retenció selectiva de composts, sinó que es retenen tots aquells que tinguen afinitat amb l'adsorbent utilitzat. Cada tub de mostratge, en funció de la quantitat d'adsorbent, de la grandària de partícula, etc., té una determinada capacitat de retenció. Cal tenir en compte la capacitat de retenció per fixar el temps de mostratge en funció de la concentració de contaminants en la mostra per evitar que se sature l'adsorbent.



Tub de mostratge

La substància adsorbent es disposa a l'interior dels tubs de vidre (usualment de 7 cm de llarg, 6 mm de diàmetre extern i 4 mm de diàmetre intern) distribuïda en dues porcions separades per un espaiador porós. La primera secció d'adsorbent s'anomena secció frontal, i la segona s'anomena secció posterior. Generalment la secció frontal conté el doble d'adsorbent que la posterior. La mostra entra per la part frontal, que és la que realment reté el contaminant, mentre que la posterior és simplement testimoni per comprovar que la frontal no s'ha saturat i que, per tant, la presa de mostra s'ha realitzat correctament.

La capacitat de retenció de cada tub es determina experimentalment per als diversos contaminants i s'avalua mesurant el **volum de ruptura**. Aquest volum és el límit que assenyalava el pas de contaminant a la secció posterior del tub i correspon a l'instant en què l'aire que flueix de la secció frontal conté l'1% de la concentració d'entrada (encara que alguns autors descriuen altres percentatges com el 5 o el 10%). El volum d'aire que es pot mostrejar per a un contaminant com a màxim serà el volum de ruptura quan la concentració ambiental siga igual al valor límit. Com a recomanació general, atès que és molt difícil repetir totes les variables que es donen en la

determinació del volum de ruptura, és aconsellable no sobrepassar els 2/3 del valor indicat en les taules per a condicions semblants o més desfavorables.

No obstant això, a més de la naturalesa del contaminant i del tipus d'adsorbent, hi ha una sèrie de variables que modifiquen el valor del volum de ruptura, com ara la quantitat d'adsorbent, la geometria del tub i el seu empaquetatge, la concentració de contaminant en l'ambient, la presència d'altres composts, el cabal utilitzat durant la presa de la mostra, la humitat i la temperatura.

Per a la presa de mostres amb **flascons borbolladors (*impingers*)** s'utilitza una unitat de captació composta normalment per dues unitats en sèrie. Aquest procediment és més incòmode que la utilització de tubs adsorbents. La col·locació de dos borbolladors connectats en sèrie només resulta imprescindible per mostrejar aquells contaminants per als quals l'eficàcia de captació no és òptima. No obstant això, amb la utilització sistemàtica de dos borbolladors en sèrie, el segon borbollador pot actuar com a testimoni o control del fet que la captació ha estat correcta i eficaç.

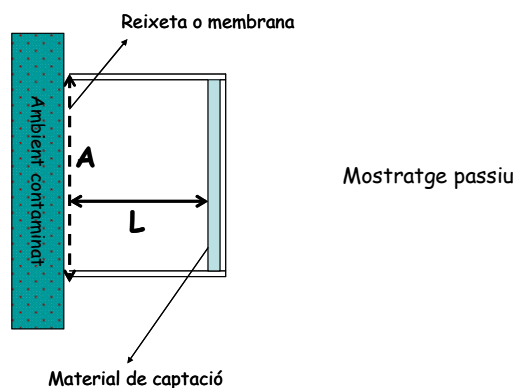
En la captació d'alguns contaminants es pot recomanar la col·locació d'un prefiltre (muntat en un portafiltres o casset), abans del borbollador, a fi d'evitar o eliminar interferències de partícules ambientals.

El mostratge amb **bosses** s'utilitza en aquelles ocasions en les quals els volums de ruptura són petits, quan no hi ha sistema alternatiu o quan hi ha mesclades de contaminants incompatibles. L'aire contaminat es pren directament mitjançant bosses de natura inert i de capacitat entre 1 i 5 L, proveïdes d'una vàlvula que permet omplir-les i buidar-les.

Aquest sistema és d'interès per a gasos com CO , N_2O , H_2S , freons, hidrocarburs lleugers, etc. A més, se'n recomana la utilització quan es desconeix la composició dels gasos que pugen estar presents en l'ambient.

3.2. Mostratge passiu

El **mostratge passiu** es realitza sense forçar el pas d'aire, i per tant els contaminants es retenen per difusió i permeació. Els mecanismes que n'expliquen la retenció són la llei de Fick i la llei d'Henry; la causa més immediata de l'adsorció és l'existència d'un gradient de concentracions. Les retencions tampoc no són específiques.



La captació de contaminants ambientals mitjançant la utilització de dispositius passius és

útil per a la presa de mostres i posterior determinació analítica d'una àmplia varietat de substàncies d'interès en higiene industrial.

La quantitat d'anàlit que es reté (M) en el captador és funció de la concentració ambiental (C), del temps de captació (t), de la secció frontal del dispositiu de captació (A), de la longitud de l'espai intern de difusió (L) i del coeficient de difusió del contaminant (D):

$$M = \frac{C D A t}{L}$$

Els paràmetres de disseny físic A i L del captador, i el coeficient de difusió D del contaminant, es poden englobar en una constant Q , que té les dimensions d'un cabal (volum/temps) i que s'anomena **cabal equivalent de mostratge**. D'aquesta manera resulta una expressió més senzilla que permet calcular la quantitat de contaminant captat:

$$M = C Q t$$

Els valors de Q s'han de determinar per a cada anàlit i model de captador, i usualment els facilita el fabricant.

4. Presa de mostres de partícules

Per al mostratge de **partícules totals** s'utilitza un sistema de **captació amb filtres** amb el qual es fa passar un volum d'aire a través d'un filtre muntat en un portafiltres o casset. La unitat de captació bàsica està constituïda per un filtre, el seu suport i el portafiltres.

Hi ha filtres de diversos materials: esters de cel·lulosa, clorur de polivinil (PVC), politetrafluorur d'etilè (PTFE), fibra de vidre, argent, policarbonat... i la seua grandària de porus es troba entre 0,45 i 5 mm.

El suport del filtre generalment és de cel·lulosa i serveix per sostenir i adaptar el filtre dins del portafiltres. Aquest últim usualment és de poliestirè i pot estar constituït per dos o tres cossos. L'ús dels portafiltres de tres cossos pot facilitar la distribució de les partícules i evitar-ne l'acumulació en la part central, i a més a més resulta imprescindible en el mostratge de fibres d'amiant i aerosols àcids o alcalins, ja que per a aquests composts el cos superior s'ha de retirar durant el mostratge. La retenció de les partícules del contaminant es produeix per fenòmens de tamisatge, inèrcia, gravetat i per forces electrostàtiques.

Atès que únicament les partícules d'una determinada grandària poden penetrar en l'organisme, resulta interessant mostrejar les **partícules en funció del seu gruix**. El criteri tradicional emprat des del 1970 és mostrejar les partícules que tenen un diàmetre inferior a 10 μm basant-se en els estudis realitzats sobre les partícules que poden dipositar-se en les vies respiratòries. Des de llavors, diversos organismes (CEN, ISO i ACGIH³) han realitzat estudis relacionats amb la probabilitat que les partícules s'inhalen i es dipositen en diferents zones de l'aparell respiratori. A partir d'aquests estudis s'ha realitzat una classificació en tres grups:

- ✓ partícules inhalables: les que penetren al nas o a la boca en l'acte d'inhalat

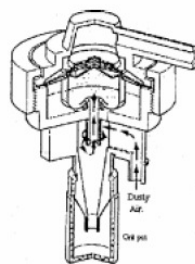
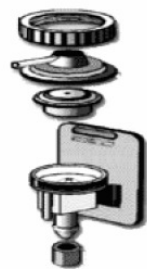
³ CEN: Comitè Europeu per a l'Estandardització; ISO: Organització Internacional per a l'Estandardització; ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists.

- ✓ partícules toràciques: les que arriben fins a la laringe
- ✓ partícules respirables: les que aconseguen arribar fins a la regió alveolar.

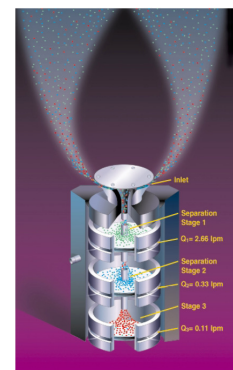
S'han desenvolupat diferents sistemes de captació de partícules en funció de la seua grandària. Veurem dos sistemes, un que capta les partícules respirables i un altre que capta les partícules i les separa en funció de la seua grandària.

El selector de partícules més utilitzat per al mostratge de la fracció respirable és un **cicló** com el que es mostra en la figura. Consisteix en un dispositiu cilíndric i allargat que posseeix una entrada d'aire disposada tangencialment en sentit transversal. Així, es permet la sedimentació de les partícules més gruixudes en els fons i la fixació de les fines al filtre superior basant-se en una separació per centrifugació. En el dispositiu cònic o cilíndric penetra la mostra i les partícules més grans xoquen contra les parets; les més lleugeres continuen cap al centre, on es recullen en un filtre. En aquest cas no es recullen basant-se en el criteri actual sinó en la corba de distribució de partícules emprada per l'ACGIH i l'OSHA.⁴

L'**impactador en cascada** és el dispositiu emprat per mostrejar segons les diferents grandàries de partícula. N'hi ha diferents models; com a exemple, en la figura es mostra el model TSI RespiCon. La mostra, impulsada per la bomba, es fa passar per una sèrie d'injectors i únicament les partícules més grans (les de major inèrcia) continuaran cap al segon cos d'impacte passant pel següent injector.



Cicló



TSI Respicon

5. Metodologia de mostratge

Per realitzar la presa de mostres, a més de seleccionar el procediment més adequat en funció de si es tracta d'un contaminant gasós o de si són partícules, o bé en funció de la natura del contaminant, cal tenir en compte altres paràmetres com ara el temps de mostratge, el nombre de mostres i el tipus de mostratge.

Per establir el **temps de mostratge**, ha de tenir-se en compte el mètode analític que s'emprarà, ja que aquest determinarà la possibilitat de mostrejar diferents composts en una mateixa mostra, i el temps de mostratge o el volum d'aire a mostrejar. Per assegurar que el contaminant serà quantificable, el temps mínim de presa de mostra s'ha de calcular a partir del límit de quantificació del mètode analític considerant una concentració ambiental igual al valor

⁴ OSHA: Occupational Safety and Health Administration.

límit d'exposició diària, de tal manera que si el cabal és q el temps de mostratge ha de ser:

$$T_{\text{mostreig}} \text{ (min)} \geq \frac{\text{LOQ}(\mu\text{g})}{\text{VLA} - \text{ED} (\mu\text{g}/\text{l}) \quad q \text{ (l/min)}}$$

Quan l'agent químic disposa de VLA-EC, el temps és necessàriament de 15 minuts. Per aquesta raó, el límit de quantificació ha de complir la condició:

$$\text{LOQ} \leq 15\text{VLA} - \text{EC}q$$

Respecte al **nombre de mostres** que s'ha d'agafar, si es considera que a la instal·lació hi ha treballadors que realitzen tasques semblants, és possible realitzar mesures de l'exposició a una part d'ells i estalviar mitjans. Els resultats es consideren llavors corresponents a una única exposició. El grup de treballadors s'anomena Grup Homogeni d'Exposició (GHE).

La norma UNE-EN 689 indica que considerant una distribució logaritmiconormal dels resultats s'accepta una dispersió màxima dels valors expressada com a GSD (desviació estàndard geomètrica) igual a 2, i recomana triar un mínim d'1 treballador per cada 10 que constitueixen un GHE. Hi ha més hipòtesis, com per exemple la de Leidel i col·laboradors (1977), que es basen en una distribució hipergeomètrica.

Com a criteri orientatiu, i tenint en compte que depèn del tipus de mesura i del mostratge realitzat, es pot utilitzar el que proposa la norma UNE-EN 689, criteri vàlid quan el període d'exposició és uniforme (no s'esperen fluctuacions importants de concentració). Es basa a obtenir un nombre de mesures que representen, com a mínim, el 25% del temps d'exposició. Aplicant criteris estadístics es pot reduir el nombre de mesuraments de manera que els resultats tinguin fiabilitat suficient.

És un fet comprovat que la concentració ambiental en un lloc de treball varia de manera aleatòria al llarg de la jornada laboral i d'una jornada a una altra. Açò és motivat per variacions no detectables en les condicions de treball, maneres de realitzar les tasques, temps dedicats a cada tasca, corrents d'aire, moviments dels treballadors, etc. Els resultats de la concentració ambiental han de ser representatius de l'exposició. Açò significa que les concentracions trobades han de correspondre's amb les que hi ha al lloc de treball. Per a això es defineixen diferents maneres de realitzar la presa de mostra. Sempre que siga possible, la durada de les mostres s'adaptarà a les diferents fases o tasques de treball, ja que s'obté d'una banda major informació sobre els focus de contaminació i, d'altra banda, els resultats de les mostres corresponents a cada tasca correspondran a períodes, en principi, de menor variabilitat. La guia d'agents químics proposa sis models per realitzar la presa de mostres.

Els models **tipus A i B** comporten la presa de mostres durant la totalitat de la jornada laboral. El tipus A suposa la presa d'una mostra de durada igual al període d'exposició. El tipus B implica cobrir el període d'exposició amb dues o més mostres consecutives.

Els models **tipus C i D** impliquen mostrejar una part de l'exposició total de la jornada (entre el 70% i el 80% de la jornada) suposant que la concentració mitjana d'aqueix període es pot extrapolar a la de la totalitat de l'exposició. Com en el cas anterior, el mostratge tipus C es refereix a una sola mostra, i el D a diverses mostres. Perquè aquests tipus de mostratge (C i D) siguin representatius de l'exposició diària cal que durant el període de temps no mostrejat les condicions siguin semblants a les del període considerat. Per als quatre models el càlcul de l'exposició diària (ED) es realitza així:

$$ED = \frac{\sum c_i t_i T}{\sum t_i 8}$$

On c_i és la concentració obtinguda, t_i el temps de presa de mostres i T el temps real d'exposició diària.

El model de **tipus E** consisteix a prendre mostres de la mateixa durada repartides de manera aleatòria durant la jornada laboral. El tractament estadístic dels resultats (considerant una distribució logaritmiconormal) permet calcular el valor més probable de la mitjana del període d'exposició i s'obté a partir del valor de la mitjana geomètrica dels resultats, que es corregeix amb un factor que és funció del nombre de mostres i de la desviació estàndard geomètrica dels resultats.

El model de **tipus F** consisteix en el mostratge de cicles de treball. El cicle de treball és el conjunt de tasques consecutives que es repeteix una vegada i una altra i constitueix el treball de l'individu durant la jornada. Encara que no tots els treballs es poden descompondre en cicles, quan això és possible la identificació del cicle de treball pot simplificar el mostratge tenint en compte que, teòricament, la concentració mitjana d'un cicle de treball (o millor, la mitjana de diversos cicles) hauria d'aproximar-se a la concentració mitjana de l'exposició. El període de mostratge ha de comprendre cicles complets. Cal que els cicles comencen i acaben durant l'exposició de la jornada. Si el temps mínim de mostratge és major que el de durada del cicle, es mostreja durant un nombre sencer de cicles fins a incloure un temps superior al mínim de durada de la mostra. En aquest cas l'exposició diària es calcula així:

$$ED = \frac{\sum c_i T}{N 8}$$

On c_i és la concentració obtinguda, N el nombre de cicles mostrejats i T el temps real d'exposició diària.

Exercici 1: En un taller de reparació de calçat s'ha determinat que un treballador ocupa la seua jornada amb les tasques i durades que s'indiquen en la taula. Per avaluar l'exposició a n -hexà s'ha realitzat la presa de mostra en la zona de respiració fent servir tubs de carbó actiu tal com s'indica en la taula. Calculeu la concentració ponderada, l'exposició diària i l'índex d'exposició considerant que el VLA-ED és de 50 ppm_v.

Tasca	Duració de l'exposició (hores)	Duració de la presa de mostra (min)	Concentració (ppm _v)
Reparació amb dissolvent	3,5	60	650
Reparació sense dissolvent	3,0	60	500
Treballs auxiliars al taller	1,5	20	200
Altres tasques fora del taller	1,0	10	50

Resultat: 458,3 ppm_v; 515,6 ppm_v; 10.3.

Exercici 2: Les tasques d'un lloc de treball on es genera estirè monòmer són de caràcter cíclic. Cada cicle consta de tres operacions que duren 10, 12 i 8 minuts, respectivament. S'han mostregjat tres cicles complets seleccionats aleatòriament, utilitzant tubs de carbó actiu de 150 mg per a cadascuna de les operacions de cada cicle. Els resultats han estat:

Cicle	Operació 1 (10 min)	Operació 2 (12 min)	Operació 3 (8 min)
A	10 ppm _v	20 ppm _v	15 ppm _v
B	12 ppm _v	17 ppm _v	16 ppm _v
C	15 ppm _v	22 ppm _v	20 ppm _v

Calculeu l'exposició diària.

Resultat: 16,4 ppm_v.

6. Anàlisi de les mostres

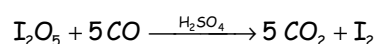
L'emmagatzemament i transport de les mostres ha de realitzar-se de manera que aquestes no s'alteren. Com a recomanacions generals, les mostres s'han de precintar i cal incloure un blanc. A més a més, se n'ha d'evitar el contacte amb una atmosfera contaminada i, llevat que el mètode analític indique el contrari, conservar-les en fred. No obstant això, cal enviar-les al laboratori tan ràpidament com siga possible.

La determinació de la concentració ambiental pot realitzar-se emprant diversos sistemes de mesurament. Alguns d'ells permeten la determinació "in situ" de la concentració del contaminant, però d'altres requereixen un procediment analític més laboriós en un laboratori analític.

L'anàlisi "in situ" pot realitzar-se emprant tubs colorimètrics. Els antecedents més antics de detectors de tòxics en atmosferes laborals eren els canaris que els treballadors baixaven a les mines per evidenciar la presència de gasos tòxics. Els primers tubs colorimètrics, però, es remunten a l'any 1919 i simplement eren tubs de vidre que contenien pedra tosca impregnada de I₂O₅ i H₂SO₄ que detectaven CO de manera qualitativa.

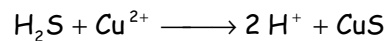
Un tub colorimètric bàsicament consta d'un recipient de vidre que conté un reactiu que canvia de color en contacte amb l'anàlit. El tub està graduat de manera que la longitud de la coloració indica la concentració ambiental. El temps de mesurament pot durar entre 10 s i 15 min, encara que també hi ha tubs de llarga durada (1 - 8 hores). Aquests últims es connecten amb bombes automàtiques d'aspiració. Hi ha també uns xips que, basats en el mateix principi, permeten disminuir els límits de detecció. En tot cas, amb l'ajut d'una bomba es fa passar la mostra a través del tub. La limitació més important que presenta la seua utilització és la presència d'interferències, ja que les reaccions no són selectives. En posarem alguns exemples:

La determinació de CO es basa en la seua oxidació amb I₂O₅ en medi àcid. Poden interferir-hi totes aquelles substàncies que siguen fàcilment oxidables.



La determinació d'àcid sulfhídric es basa en la precipitació del sulfur de coure. Hi

interfereixen totes aquelles substàncies que també precipiten.



Quan el nivell d'interferències és gran no es poden utilitzar els tubs colorimètrics.

L'anàlisi discontinua consisteix a recollir la mostra i portar-la al laboratori per analitzar-la. En primer lloc es procedeix, en cas d'utilitzar tubs adsorbents, a la desorció dels composts retinguts. Aquesta desorció pot ser tèrmica o emprar dissolvents. D'aquesta manera es pretén aconseguir una recuperació quantitativa i reproducible dels composts. Una vegada realitzada la desorció, es procedeix a la seua determinació per mitjà de la tècnica analítica més adequada. Generalment s'utilitzen tècniques cromatogràfiques.

7. Avaluació del risc higiènic

L'avaluació del risc per comparació amb el VLA-ED implica el càlcul de l'exposició diària i de l'índex d'exposició. Ara bé, a causa de condicionants tecnològics dels sistemes de mesurament els temps de durada de cada mesurament són molt inferiors als temps d'exposició diària del treballador. En conseqüència, cal establir en primer lloc el nombre de mesuraments que han de realitzar-se en una jornada, el moment en el qual es mesura, i la seua distribució al llarg de la jornada. Els valors dels ED es calcularan a partir dels resultats d'aqueixes mostres tal com s'ha indicat anteriorment.

El procediment és diferent en funció que es dispose de fins a sis o més mostres, però ambdós casos es basen a estimar (aplicant criteris estadístics) si l'exposició és acceptable o inacceptable. En alguns casos la conclusió no està tan clara i trobem una indeterminació, cosa que fa necessària la planificació de mostratges periòdics. Si l'exposició és inacceptable caldrà procedir a corregir les condicions de treball per preservar la salut dels treballadors.

Capítol III. Introducció a l'anàlisi d'aliments

1. Introducció

El fet que en la nostra societat cada vegada siga major el percentatge de població aliena a la producció i elaboració dels aliments que consumeix, juntament amb una major consciència mediambiental, han forçat a un control creixent dels aliments, tant en cru com, molt especialment, dels productes transformats industrialment. L'anàlisi d'aliments constitueix la base per avaluar-ne la qualitat i la seguretat. A més, l'anàlisi d'aliments té altres finalitats, com ara determinar-ne el valor nutritiu, evitar fraus comercials, ajudar al desenvolupament de nous productes, el control de processos en indústries agroalimentàries, etc.

La labor del químic analític se centrava inicialment en l'anàlisi dels components majoritaris, com ara greixos o sucres. Posteriorment es va ampliar a nutrients que s'hi troben en baixes proporcions, com ara vitamines o minerals. Actualment, però, els controls analítics inclouen altres composts, com ara contaminants (toxines, metalls pesants, restes d'hidrocarburs etc.), i substàncies que s'hi afegeixen durant l'elaboració per millorar les propietats dels productes (additius).

La investigació bàsica d'un aliment comprèn la determinació dels seus principals components: aigua, greixos, proteïnes i carbohidrats, a més d'un seguit de paràmetres globals que es determinen d'una manera relativament senzilla, i que en conjunt constitueixen una bona estimació de les propietats de l'aliment: cendres, matèria seca i fibra. Aquests paràmetres s'anomenen **determinacions generals**, i s'exposaran en aquest capítol, juntament amb algunes consideracions relatives a l'anàlisi de la resta de composts d'interès. En els següents capítols es consideren les determinacions més importants per a diversos tipus d'aliments.

2. Determinacions generals

2.1. Contingut d'aigua

Ja se sap que l'aigua està present en la pràctica totalitat dels aliments, encara que en proporcions molt variables. En la següent taula se'n mostren alguns exemples:

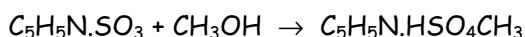
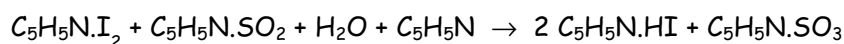
Aliment	Percentatge d'aigua (%)
Pasta i cereals	≈ 12
Peix	60-80
Fruïtes i verdures	>90
Olis i greixos	1-2

El percentatge d'aigua en preparats alimentaris és important perquè en condiciona les propietats des del punt de vista culinari (sabor, aspecte, etc.). Però, a més, la determinació d'aigua és important per raons de tipus econòmic. Així, el preu de la matèria primera depèn de la quantitat d'aigua; també el seu valor nutritiu. D'altra banda, en certes ocasions interessa conèixer el contingut en aigua per poder referir la resta de components al residu sec.

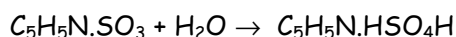
Sovint, la informació necessària s'obté sotmetent la mostra a un procés d'asseccament a baixa temperatura; per accelerar el procés es pot fer passar un corrent d'aire, o bé fer el buit. Però en altres ocasions el que es pretén precisament és conèixer la quantitat d'aigua. Amb aquesta finalitat s'han proposat diferents alternatives, les més utilitzades de les quals són el mètode de Karl-Fisher, la destil·lació azeotròpica i l'asseccament. La utilització d'una o d'una altra depèn del nivell d'exigència en l'exactitud i precisió, i també del tipus de mostra, de la quantitat d'aigua i de la finalitat de l'anàlisi.

Mètode de Karl-Fischer

És un mètode volumètric que proposà Karl-Fischer el 1935. Aquest és un mètode d'aplicació general per a qualsevol tipus d'aliment, i en particular per als que presenten un baix contingut en aigua, com ara margarines, mel i olis. A més, serveix per determinar l'aigua tant lliure com lligada. Es basa en la reacció entre el I_2 i el SO_2 , que consumeix una quantitat estequiomètrica d'aigua. En presència de piridina (C_5H_5N) i metanol, la reacció es desplaça cap a la dreta; a més, la piridina estabilitza el I_2 i el SO_2 :



Si en el medi de reacció no hi ha metanol es produeix la reacció indesitjable:



No obstant això, com que la piridina és tòxica, a la dècada del 1980 Sholz en proposà la substitució per una altra base orgànica de característiques semblants com ara la dietanolamina. Per obtenir uns bons resultats cal garantir l'estabilitat dels reactius valorants, la qual cosa s'aconsegueix preparant dues dissolucions per separat:

dissolució 1 : dietanolamina + SO_2 + metanol

dissolució 2: I_2 + metanol

Ambdues dissolucions han d'estar totalment desproveïdes d'aigua, i el reactiu s'ha d'estandarditzar diàriament per obtenir una bona exactitud.

El punt final es detecta visualment, fotomètricament o amperomètricament. Allò més habitual és realitzar una detecció amperomètrica, introduint dos elèctrodes de platí entre els quals s'aplica una diferència de potencial aproximada de 0,2 V (també es pot mantenir la intensitat constant i utilitzar la detecció bipotenciomètrica). Quan hi ha un excés de reactiu en el medi tindrem I_2 i I^- i es produiran les següents reaccions en el càtode i en l'ànode, que originaran un corrent:



Es pot realitzar una volumetria directa (en aquest cas cal suspendre la mostra en metanol anhidre i valorar amb els dos reactius), o bé una valoració per retrocés afegint-hi un excés dels reactius; l'excés no consumit es valora amb una dissolució patró d'aigua. Per tant, en el primer cas

el punt final es detectarà per l'aparició d'un corrent elèctric (presència de I_2 / I^-), i en el segon per l'anulació del corrent (presència únicament de I^-).

El procediment de Karl-Fischer presenta l'avantatge de la seua selectivitat, ja que es basa en una reacció química. No obstant això, té algunes interferències com ara:

- ✓ la presència de molècules amb grups carbonils i la presència d'òxids metàl·lics, ja que l'aigua generada produeix un error per excés:
 - $R-CHO + 2 CH_3OH \rightarrow RCH(OCH_3)_2 + H_2O$
 - $MO + 2 HI \rightarrow MI_2 + H_2O$
- ✓ la presència d'altres composts que per les seues característiques redox reaccionen bé amb els reactius, o bé amb els productes de la reacció de valoració.

Destil·lació azeotròpica

S'aplica preferentment a aliments no homogenis o voluminosos, com ara vegetals. El mètode consisteix a suspendre la mostra en un dissolvent orgànic de punt d'ebullició superior al de l'aigua. Col·locada la mescla en un destil·lador i escalfada per sobre de $100^\circ C$, es produeix l'evaporació de l'aigua juntament amb una part del dissolvent. Els vapors es condensen i es recullen en un tub graduat.

Es prefereix la utilització de dissolvents que formen mesclades azeotròpiques amb l'aigua, com ara toluol o xilè,⁵ que a més poden separar-se fàcilment de l'aigua perquè tenen una densitat molt inferior. D'aquesta manera l'aigua, una vegada condensada, es queda en la part inferior del tub i es mesura fàcilment.

Dessecació

El mètode més senzill és el d'asseccament. La mostra s'escalfa a $100-110^\circ C$ (o un valor lleugerament inferior si es treballa al buit), i a continuació es determina bé per diferència de pesada del residu resultant, o bé recollint l'aigua sobre un absorbent apropiat.

Malgrat la seua senzillesa, aquest mètode és inadequat per a moltes aplicacions, ja que l'escalfament pot suposar la pèrdua dels components volàtils, o bé l'alteració (termodescomposició, oxidació, etc.) de la mostra. Per això aquest mètode és poc emprat quan el que es desitja conèixer és el contingut d'aigua. No obstant això, resulta un mètode apropiat per conèixer un altre paràmetre característic dels aliments, que és la matèria seca.

La **matèria seca** d'un aliment reflecteix el contingut en tots els components no volàtils. S'inclouen ací fonamentalment lípids, carbohidrats, proteïnes i minerals. És evident que la suma del percentatge de matèria seca i d'aigua no necessàriament és del 100 %.

⁵ Toluè $T_b = 110^\circ C$; xilè $T_b = 144^\circ C$; azeòtrop aigua- toluè $T_b = 84^\circ C$; azeòtrop aigua- xilè $T_b = 92^\circ C$.

Exercici 3: Per determinar el percentatge d'aigua d'una llet en pols es prenen 1,5032 g de mostra i s'hi afegeixen 15,0 ml del reactiu Karl-Fischer. L'excés de reactiu es valora amb una dissolució patró d'aigua en metanol de 5,2 g/l, i es consumeixen 6,3 ml fins a l'anulació del corrent. El reactiu de Karl-Fischer es normalitza amb l'esmentada dissolució patró d'aigua en metanol i 4,5 ml d'aquesta dissolució consumeixen 5,0 ml del reactiu.

- Calculeu-ne el percentatge d'aigua.
- Indiqueu el fonament de la detecció del punt final.
- Calculeu el volum d'aigua que es recolliria si el procediment de determinació fóra la destil·lació azeotròpica.

Resultat: 2,49%, 0,037 ml.

2.2. Greix

Els greixos i acompanyants constitueixen un conjunt de composts que també es denominen lípids. Es tracta dels constituents de major contingut energètic dels aliments. Les propietats d'un aliment estan relacionades tant amb la quantitat total de greix com amb el tipus i proporció dels components del greix. El primer valor és una determinació general que interessa conèixer molt sovint. Respecte de les determinacions dels components individuals, en el capítol IV s'exposaran exemples relatius a l'anàlisi de greixos i olis.

La determinació del percentatge de greix en un aliment es basa en l'extracció en un dissolvent orgànic, normalment èter etílic o èter de petroli. El greix lliure es determina per extracció directa, mentre que per mesurar-ne la quantitat total (lliure més greix unit, per exemple, a proteïnes) es requereixen unes condicions dràstiques amb la finalitat d'aconseguir-ne l'alliberament, generalment un medi àcid. Tot seguit s'evapora el dissolvent, i es determina per pesada la quantitat de greix.

Malgrat la simplicitat del procediment cal tenir en compte certs detalls. Així, per exemple, segons quina siga la naturalesa del dissolvent emprat s'extrauran preferentment unes fraccions de greix o altres, o fins i tot convindrà utilitzar mesclures de dissolvents (segons l'aliment considerat). També és important seleccionar el tractament més adequat per aconseguir un alliberament complet de la fracció de greixos units, si és que interessa el contingut total.

El dispositiu més emprat per determinar greixos en aliments és un extractor de tipus Soxhlet com el que es mostra en la figura. La mostra s'introdueix en un cartutx, normalment de cel·lulosa, col·locat en el cos central de l'extractor, que està comunicat amb el matràs inferior mitjançant un dispositiu de tipus sifó. En el matràs inferior es troba el dissolvent o mescla de dissolvents, de manera que quan s'evapora per escalfament i es condensa, cau al compartiment de la mostra. Quan s'ompli el compartiment de la mostra el dissolvent torna al matràs arrossegant el greix, i proporciona, doncs, una extracció intermitent. Després d'un cert nombre de cicles, el matràs es retira i el dissolvent s'elimina en un evaporador rotatiu; finalment es pesa el matràs. La diferència amb el pes del matràs buit proporciona la quantitat de greix en la mostra:



Extractor Soxhlet

$$\% \text{ de greix brut} = \frac{m_1 - m_2}{m} 100$$

On m_1 és el pes del matràs amb el residu, m_2 el pes del matràs buit i m el pes de la mostra.

2.3. Proteïnes

Les **proteïnes** són nutrients molt importants, ja que s'utilitzen com a material de construcció i recanvi de composts propis de l'organisme (teixits i sang). Estan presents en la carn, la llet, els ous, els llegums, etc. Químicament són polímers formats a partir d'aminoàcids. La pràctica totalitat de les proteïnes estan constituïdes per la combinació de 20 aminoàcids, i es diferencien unes d'altres en el nombre d'aquests i en la seua ordenació (seqüència).

El valor nutricional d'un aliment depèn tant del contingut proteic total com del tipus d'aminoàcids presents. Respecte de la determinació de proteïnes específiques, en els propers capítols se n'exposaran diversos exemples; en aquest punt se'n considerarà únicament el contingut total.

Per a la determinació del contingut total de proteïnes el mètode més utilitzat és el mètode Kjeldhal. Aquest mètode consisteix a sotmetre la mostra a un procés de descomposició amb àcid sulfúric, en presència de HgO que actua com a catalitzador, i de sulfat potàssic per incrementar el punt d'ebullició. Amb aquest tractament tot el nitrogen de la mostra s'allibera i queda en les condicions descrites en forma d'ió NH_4^+ . Un tractament posterior amb una base forta (i sulfur per eliminar el Hg(II)) allibera NH_3 , que es destil·la i es recull sobre una dissolució patró d'àcid, del qual s'utilitza una concentració en excés. Finalment es valora l'excés d'àcid amb una dissolució patró de base:



Johan Gustav Christoffer
Thorsager Kjeldahl
(1849 - 1900)

$$\% \text{ nitrogen} = \frac{V N - V' N'}{m} 14 \cdot 100$$

On V i N són el volum d'àcid patró i la seua normalitat, respectivament, i V' i N' el volum i la molaritat de la base utilitzada.

Evidentment, amb aquest procediment es determina la quantitat total de nitrogen a la mostra. Hi ha una relació entre la quantitat de nitrogen i el contingut de proteïnes. Per exemple, el contingut de N en la major part de les proteïnes és del 16%. Per això s'accepta que la conversió del % de N en % proteic és: $100/16 = 6,25$. Per a alguns aliments concrets s'accepten altres factors de conversió (5,70 per als cereals, 6,38 per als làctics o 6,68 per als ous).

Exercici 4: Per calcular el percentatge de proteïnes d'un preparat carni es pesen 2,7845 g de mostra i es tracten amb sulfúric fins a la conversió del nitrogen en ió amoni. A continuació es destil·la l'amoniac i es recull en 50,0 ml d'una dissolució patró d'àcid sulfúric 0,1234 M. L'excés d'àcid requereix 12,5 ml de dissolució d'hidròxid sòdic per a la seua valoració. La dissolució d'hidròxid sòdic es valora prèviament amb ftalat àcid de potassi; si 0,3567 g consumeixen 12,0 ml de la dissolució de sosa, calculeu el contingut en proteïnes.
Resultat: 33,06%.

2.4. Carbohidrats

Els carbohidrats són composts molt difosos en la natura, i es presenten, per exemple, com els components dolços de les fruites o com a substàncies de reserva en els vegetals (midó) i animals (glucogen). També són els components estructurals dels vegetals (pectina, cel·lulosa). Des del punt de vista químic són polihidroxicarbonílics (aldoses i cetoses) amb grau de polimerització molt diferent. Així, hi ha monosacàrids com ara la glucosa o la fructosa, disacàrids com la lactosa o la sacarosa, oligosacàrids (fins a vint unitats de monòmers) i polisacàrids que són composts d'elevat pes molecular com el midó o la cel·lulosa. Els carbohidrats estan present sobretot en els aliments d'origen vegetal, i ens aporten energia.

L'anàlisi de carbohidrats inclou determinacions referents als sucres, ja que aquests són els responsables del sabor dolç dels aliments. Les dues determinacions més importants són el contingut de sucres reductors i el total de sucres. Hi ha proves per a l'anàlisi d'un sucre concret (per exemple, lactosa en la llet). Altres determinacions estan relacionades amb els carbohidrats d'elevat pes molecular (fibra). El coneixement d'algun d'aquests paràmetres és fonamental en certes aplicacions industrials, com és el cas de la producció de sucs, vi, derivats lactis, etc. Hi ha diferents mètodes analítics entre els quals cal triar segons la finalitat de l'anàlisi:

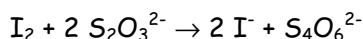
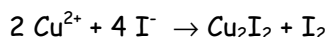
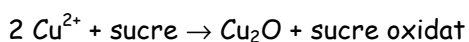
- ✓ cromatogràfics, apropiats per a la determinació individualitzada de sucres
- ✓ volumètrics, que són mètodes d'anàlisi global
- ✓ polarimètrics i refractomètrics, que són mètodes no específics
- ✓ enzimàtics, que utilitzen reaccions selectives de tipus enzimàtic, i que per tant són específics.

En aquest apartat es consideren únicament els mètodes globals, la determinació dels sucres reductors i la determinació del sucres totals.

Determinació de sucres reductors

Els sucres reductors són els que, com la glucosa, la fructosa, la lactosa i la maltosa, presenten un grup carbonil lliure en la seua estructura, per la qual cosa tenen caràcter reductor. El valor d'aquest paràmetre és, per tant, una estimació de la quantitat d'aquests sucres en la mostra.

Precisament s'aprofita el caràcter reductor per determinar-los. Aquests composts s'oxiden en presència de Cu^{2+} en dissolució alcalina i en ebullició. Sota condicions de treball estrictament controlades s'origina una quantitat de Cu_2O que està relacionada amb la quantitat de sucres reductors de la mostra. A continuació el Cu_2O se separa, es dissol i s'oxida; s'afegeix excés de I^- i el iode format es valora amb tiosulfat. També es pot afegir al sucre una quantitat coneguda de Cu(II) , i determinar l'excés de coure per reacció amb I^- , valorant el iode format amb tiosulfat:

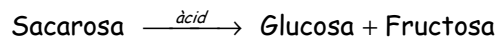


La reacció entre el coure i els sucres no és estequiomètrica, i per calcular el contingut en sucres s'utilitzen taules empíriques. A més a més, si la mostra conté altres substàncies

reductores s'han d'eliminar prèviament afegint ferrocianur potàssic i acetat de zinc, i filtrant tot seguit el precipitat obtingut.

Determinació de sucres totals

Si es desitja determinar el contingut total de sucres, en primer lloc cal realitzar la hidròlisi àcida per transformar els sucres no reductors en reductors (procés que rep el nom d'inversió). Aqueix és el cas de la sacarosa:



El contingut en sucre es calcula amb l'ajut de taules empíriques. A més a més, si la mostra conté altres substàncies reductores s'han d'eliminar prèviament tal com s'ha descrit en l'apartat anterior.

2.5. Cendres

Les **cendres** són el residu que queda després de sotmetre l'aliment a un procés d'incineració en una mufla a 500-550°C. Després de la incineració es pesa el residu, el qual proporciona directament la quantitat de cendres de l'aliment considerat.

$$\% \text{ cendres} = \frac{m_1 - m_2}{m} 100$$

On m_1 i m_2 corresponen als pesos del gresol amb les cendres i el buit, respectivament, i m al pes de la mostra.

La quantitat de cendres d'un aliment està relacionada amb el seu contingut en minerals, i és un important paràmetre indicatiu de la seua qualitat. A més, com que és característic de cada tipus d'aliment s'utilitza en la detecció de frauds. Així, per exemple, la quantitat de cendres ens permet distingir entre farines de diferents cereals. Per altra banda, la determinació de certs elements es fa directament sobre les cendres.

2.6. Fibra bruta

S'anomenen **fibra dietètica** els components de les fulles, arrels, etc dels vegetals de difícil o impossible assimilació per part de l'organisme humà. Per tant, aquest paràmetre només té interès en l'anàlisi de productes vegetals crus o elaborats. La fibra dietètica està constituïda per composts polimèrics fibrosos (cel·luloses, pectines), lignines (polímers de fenilpropà), etc. La fibra compleix una important missió reguladora en l'organisme, i en particular en la reabsorció intestinal d'altres nutrients.

En l'anàlisi d'aliments s'empra la denominació **fibra bruta** com el producte que resta d'un vegetal o derivat després d'un tractament molt definit. Aquest tractament té l'objectiu de destruir la resta de components de l'aliment, reproduint en certa manera el procés de digestió. La fibra bruta s'utilitza com a estimació de la quantitat de fibra dietètica, i per tant com a estimador de la qualitat d'un aliment.

És important ressaltar que la fibra bruta no és un paràmetre absolut sinó que depèn del tractament al qual se sotmet el producte analitzat, i per tant aquest tractament ha de fer-se en condicions estrictament controlades.

En general els tractaments aplicats suposen l'atac de la mostra en medi àcid i a reflux. Tot seguit es filtra i es renta la matèria no dissolta; finalment el residu es pesa. La quantitat de fibra bruta es determina per diferència entre el pes del residu i el pes de les cendres.

Exercici 5: Per a la determinació de la fibra dietètica d'un cereal es procedeix de la següent manera. Es pesen 1,8330 g de mostra convenientment triturada i s'introdueixen en un matràs. S'hi addicionen 80 ml d'una barreja de CCl_3COOH : CH_3COOH : HNO_3 (1:20:5 v/v/v). S'escalfa a reflux durant 30 minuts i després es deixa refredar. A continuació es filtra la suspensió (el filtre pesava 0,0102 g) i es recull el residu del matràs amb aigua freda. El residu es renta repetidament amb aigua freda, es transvasa a un cresol i es manté a $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ 1 hora. El pes del residu obtingut és de 0,5378 g. Finalment, el residu es calcina a una temperatura de $(550 \pm 10)^\circ\text{C}$ durant 1 hora. Si el pes del residu és 0,1333 g, calculeu el percentatge de cendres i fibra de la mostra.
Resultat: 7,27%; 21,5%.

3. Altres nutrients

3.1. Minerals

En anàlisi agroalimentària és important determinar els principals **minerals**, Ca, P, K, Na, Cl, Mg, Fe, etc., ja que al contrari que els composts orgànics estudiats anteriorment (proteïnes, greixos...) es troben sotmesos a un intercanvi constant, i s'han de restituir a través de l'alimentació. Les tècniques analítiques emprades en la determinació d'aquests elements són molt variades i depenen fonamentalment de l'element considerat, la seua concentració i la matriu (tipus d'aliment).

Així, per a la determinació dels nivells de Na en suc, com que la seua concentració és bastant elevada (al voltant de 10 mg/l) es pot utilitzar una tècnica senzilla com la fotometria de flama. En aquest cas basta amb una dilució prèvia de la mostra i, si escau, una filtració, com tota preparació. Tanmateix, per a la determinació del Fe present en concentracions molt inferiors cal recórrer a tècniques més sensibles, i fins i tot fer ús d'una derivatització prèvia per millorar la sensibilitat. En general, l'anàlisi d'elements de concentració intermèdia i baixa el més habitual és treballar amb les cendres (apartat 2.5).

En els capítols següents es donaran exemples de procediments analítics per determinar minerals en aliments que es corresponen amb les diferents situacions descrites.

3.2. Vitamines

Sens dubte, un dels principals indicadors de qualitat d'un aliment és el seu contingut en **vitamines**, atès l'important paper que aquests composts tenen en el desenvolupament dels processos biològics.

L'anàlisi de vitamines es realitza a través de diverses tècniques; l'elecció depèn de la vitamina considerada i del tipus de matriu. És freqüent la utilització de mètodes basats en cromatografia líquida (HPLC) que permeten la determinació simultània de diverses vitamines. Açò és especialment útil en el cas de vitamines que puguen estar presents en diverses formes. Tal és el cas del retinol, que a causa de la seua estructura molecular pot trobar-se fins i tot en setze formes diferents.

De totes és, probablement, l'àcid ascòrbic o vitamina C la de major interès en el context de l'anàlisi d'aliments, ja que, a més, aquest compost és àmpliament utilitzat com a antioxidant i estabilitzant en infinitat d'aliments d'elaboració industrial. La seua determinació es tractarà posteriorment (apartat 3.7, capítol V). També s'hi exposaran determinacions relatives a altres tipus de vitamines.

4. Additius

L'addició als aliments de substàncies molt diverses per millorar-ne les qualitats i l'estabilitat s'ha donat i es dona en totes les èpoques i cultures. Actualment, la utilització industrial d'additius està absolutament generalitzada. Només es poden addicionar les substàncies autoritzades, per la qual cosa cal comprovar que resulten inofensives des del punt de vista sanitari i tècnicament necessàries. Per això els resultats analítics són d'extraordinària importància en el control d'aquests composts; hi ha, a més, rígides normatives, tant l'espanyola com l'europea, que impliquen un control exhaustiu en totes les fases de la producció i comercialització.⁶

La llista d'additius alimentaris autoritzats al nostre país és molt àmplia. La classificació i els codis d'identificació es poden consultar a la pàgina web de l'Agència Espanyola de Seguretat Alimentària i Nutrició.⁷

Els additius alimentaris tenen composicions químiques molt dispars. Hi ha composts tant naturals (apartat 3.2) com sintètics, orgànics i inorgànics, etc. A més a més, s'hi poden trobar nivells de concentració molt diferents. És per això que cal aplicar mètodes específics per l'anàlisi de cada additiu o grup d'additius. Per exemple, la determinació de colorants alimentaris es pot dur a terme colorimètricament després del tractament de la mostra, atès que aquestes molècules contenen grups cromòfors en la seua estructura.

⁶ Directiva 95/2/CE.

⁷<http://www.aesan.msc.es>.

5. - Contaminants

Els **contaminants** dels aliments són substàncies de diversa naturalesa que es troben en els aliments per diferents causes:

- ✓ substàncies originades per diversos organismes vius com ara fongs o bacteris (toxines); es tracta, per tant, de contaminants naturals que apareixen a causa d'una deficient conservació de la matèria primera o pel fet de passar a la cadena tròfica
- ✓ substàncies utilitzades en els processos de producció de vegetals (pesticides, herbicides)
- ✓ substàncies utilitzades, de vegades fraudulentament, en la producció d'aliments d'origen animal, com ara hormones o antibiòtics
- ✓ episodis de contaminació directa (abocaments, per exemple), o bé indirecta, és a dir, contaminants que hagen passat a la cadena tròfica (per exemple, dioxines o metalls pesants).

En general es tracta de composts presents en les mostres a nivells de concentració molt baixos (traces). No obstant això, la regulació dels nivells d'aquestes substàncies és fonamental⁸ perquè són composts d'elevada toxicitat, o bé d'efecte acumulatiu en els organismes (Pb o Hg). Es comprèn, doncs, que les metodologies per analitzar-los siguen complexes particularment en dos aspectes:

- ✓ el tractament previ de les mostres, en què és necessari l'aïllament, la preconcentració, i fins i tot la derivatització dels anàlits
- ✓ la utilització de tècniques analítiques d'elevada sensibilitat, com ara la voltamperometria o l'espectroscòpia atòmica amb atomització electrotèrmica en l'anàlisi de metalls, o la fluorescència molecular acoblada a la cromatografia líquida o a l'electroforesi capil·lar.

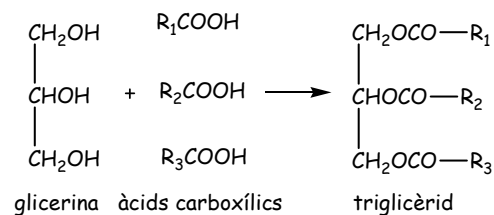
⁸ Reglament CE 466/2001.

Capítol IV. Anàlisi de greixos alimentaris

1. Introducció

Els greixos i olis són nutrients molt importants en la dieta humana, i per tant es consumeixen massivament, bé directament o bé com a ingredients en l'elaboració d'altres productes. S'extrauen de diferents parts de vegetals (llavors i fruites) i animals (teixits) per diversos procediments (pressió o fusió). Els productes resultants poden sotmetre's a diversos tractaments abans del seu consum (refinació, hidrogenació, etc.). Entre els greixos d'origen animal més consumits es poden incloure els de vaca o de porc, i entre els d'origen vegetal l'oli d'oliva, el de soja i el de palma. D'altra banda, la distinció entre greixos i olis és tan sols el seu aspecte físic a temperatura ambient: els greixos són sòlids i els olis líquids. Des d'ara en endavant tots dos s'anomenaran greixos de manera genèrica.

Químicament, els greixos són esters, anomenats triglicèrids, formats per glicerina (1, 2, 3-propanotriol) i àcids carboxílics de cadena lineal:



Els àcids carboxílics que es troben en els greixos s'anomenen àcids grassos. Dins d'una molècula de triglicèrid podem trobar els mateixos o diferents àcids (R_1 , R_2 i R_3 igual o diferent). Els àcids més abundants en la natura presenten un nombre parell d'àtoms de carboni, sovint entre 14 i 22, encara que també n'hi ha amb menys. Aquests àcids poden ser saturats o insaturats. Entre els saturats destaquen els següents:

- ✓ àcid mirístic: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$
- ✓ àcid palmític: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$
- ✓ àcid esteàric: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$

Entre els insaturats el més representatiu és l'àcid oleic, que té la següent estructura:

- ✓ àcid oleic: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{HC}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$

El tipus i proporció d'àcids grassos són característics de cada tipus de greix. Tots els greixos presenten propietats fisicoquímiques semblants: es dissolen en dissolvents orgànics, són immiscibles amb l'aigua, i tenen menor densitat que ella.

Els triglicèrids s'hidrolitzen per ebullició amb àcids i formen glicerina i els corresponents àcids grassos, procés anomenat saponificació. Si en el procés d'hidròlisi s'utilitza una base, s'obtenen les sals dels àcids, que reben el nom de sabons.

Juntament amb els triglicèrids, en els greixos alimentaris es troben quantitats variables d'altres productes naturals, com ara hidrocarburs d'elevat pes molecular, alcohols, esterols (per exemple, el colesterol) i tocoferols. Com que, a diferència dels triglicèrids, aquests composts no són saponificables, s'anomenen fracció insaponificable o també residu insaponificable. El percentatge en pes d'aquesta fracció varia per a la majoria dels greixos entre el 0,5 i el 2,5 %.

2. Presa i tractament de mostres

El punt crític d'aquesta etapa de l'anàlisi és assegurar la representativitat de les mostres seleccionades, ja que encara que originalment el conjunt de matèria a estudiar fóra homogeni, en repòs i amb el temps pot produir-se una distribució no homogènia de constituents (els components de major punt de fusió tendeixen a acumular-se en el fons dels recipients). Per això, en el cas d'olis cal agitar el contingut dels recipients abans de prendre les mostres. Si es tracta d'un producte sòlid, la millor opció es fondre el producte, agitar el líquid resultant i tot seguit prendre la quantitat de mostra necessària.

També és molt important prendre mesures per garantir que la mostra no s'alterarà fins a ser processada en el laboratori. Els greixos no pateixen hidròlisi molt significativa, però sí que estan molt exposats a processos d'oxidació, especialment els que presenten un alt contingut en àcids grassos insaturats. L'oxidació té com a resultat la formació de peròxids i altres derivats que deteriorenen les qualitats del producte (sabor ranci). D'altra banda, l'oxidació s'agreuja en presència de traces de certs metalls (Ni, Cu o Fe) que actuen com a catalitzadors, i també per radiacions de longituds d'ona inferiors a 400 nm. Per això cal mantenir les mostres convenientment protegides de la llum i refrigerades fins a procedir a l'anàlisi.

3. Caracterització fisicoquímica dels greixos

L'anàlisi d'un greix alimentari pot tenir diferents objectius: conèixer-ne la identitat (és a dir, si és oli d'oliva o de soja, una mescla, etc.), extraure informació relativa a algun dels seus constituents (per exemple, el percentatge de colesterol), o sobre les seues característiques (estat de conservació).

En aquest sentit, cal ressaltar que la composició de greixos d'ús alimentari, i en particular de l'oli d'oliva, està perfectament regulada pel que fa als continguts màxims/mínims dels diferents constituents i dels mètodes d'anàlisi.⁹ Hi ha diferents paràmetres químics d'utilitat, i els més característics són els següents:

- ✓ composició en àcids grassos
- ✓ índex de saponificació
- ✓ acidesa
- ✓ índex de peròxids/oxidabilitat
- ✓ índex de iode
- ✓ fracció insaponificable

⁹ Reglament CEE 2568/91.

Juntament amb els anteriors, la caracterització es pot completar amb el mesurament de certs paràmetres físics com ara l'índex de refracció o el punt de fusió. Finalment cal destacar la importància de l'anàlisi organolèptica, és a dir, sabor, olor, color, etc., la qual es du a terme per part d'especialistes perfectament ensinistrats (tastadors).

3.1. Àcids grassos i triglicèrids

Àcids grassos

L'anàlisi d'àcids grassos és un procés relativament complex que pretén identificar els àcids grassos presents en una mostra i conèixer en quina proporció hi són. Naturalment, aquest tipus d'estudi només es du a terme si cal obtenir informació molt exhaustiva sobre el producte analitzat.

La identificació dels àcids grassos presents en una mostra de greix es basa en l'alliberament i transformació dels àcids grassos en els corresponents esters metílics, i en el posterior processament d'aquests mitjançant cromatografia de gasos (CG).

Amb aquesta finalitat s'afegeix alcohol metílic i metilat sòdic a una quantitat de mostra coneguda, i s'escalfa a reflux durant un període de temps suficient com per assegurar la total reacció dels àcids. Una vegada formats els esters metílics cal separar-los de la resta de components mitjançant una extracció amb un dissolvent orgànic (per exemple, èter etílic o hexà). La dissolució obtinguda es tracta tot seguit en un corrent de N₂, la qual cosa permet l'eliminació del dissolvent per evaporació.

Per a l'anàlisi cromatogràfica, l'extracte es redissol en un volum petit d'un dissolvent orgànic apropiat (generalment hexà), cosa que permet, a més, la preconcentració dels derivats formats. Aquest dissolvent pot portar incorporat un patró intern per millorar-ne l'exactitud. Tot seguit la dissolució resultant es processa en un cromatògraf de gasos, que habitualment està proveït d'un detector d'ionització de flama. Les condicions de treball, fase estacionària, gas portador, gradient de temperatures, etc., estan descrites en la bibliografia i en la legislació.^{9, 10} Els procediments d'identificació i quantificació són els habituals en cromatografia: injecció de mostres i de patrons, examen dels temps de retenció dels pics, mesurament de les àrees o de les altures dels pics, etc. Com a patrons s'utilitzen o bé dissolucions d'àcids grassos purs o bé d'algun greix de composició coneguda que es pren com a referència. És freqüent expressar els resultats per a cadascun dels àcids com a fracció de la seua àrea de pic respecte a la suma de les àrees del conjunt de pics.

Anàlisi de triglicèrids

La caracterització dels àcids grassos d'una mostra no sempre és suficient per establir de manera inequívoca la identitat del greix, ja que alguns greixos presenten percentatges semblants en alguns dels seus àcids grassos, si bé amb diferent ordenació. Per això pot resultar necessària l'anàlisi directa de triglicèrids.

¹⁰ AOAC 965.49 i 969.33.

AOAC, sigles de l'Association of Official Agricultural Chemists, creada en 1884. Des de 1965 canvia el nom a Association of Official Analytical Chemists. Des de 1992 el nom oficial és AOAC INTERNATIONAL.

També l'anàlisi de triglicèrids es pot dur a terme amb la tècnica de cromatografia de gasos, però lògicament sense l'etapa de derivatització. La mostra es dissol en cloroform i s'injecta directament en l'equip cromatogràfic. És important ressaltar que no és imprescindible aconseguir la separació completa de tots i cadascun dels triglicèrids. Generalment és suficient l'obtenció del perfil de la mostra, que és una mena d'empremta dactilar, i que després es compara amb els registres obtinguts en les mateixes condicions per a greixos coneguts. Amb la mateixa finalitat es pot utilitzar un procediment alternatiu que consisteix a separar els diferents triglicèrids mitjançant cromatografia en capa prima.¹¹

Aquesta metodologia permet establir, d'una manera ràpida i senzilla, amb una bona aproximació, la identitat d'una mostra problema mitjançant la comparació amb els registres patrons de greixos coneguts.

3.2. Índex de saponificació

Aquest paràmetre és una mesura de la quantitat total d'àcids grassos (lliures i combinats) que conté un greix. L'índex de saponificació representa el pes en mil·ligrams de KOH necessari per saponificar 1 gram de mostra.

És evident que l'índex de saponificació no és una magnitud absoluta, sinó que el seu valor és funció del pes molecular dels àcids grassos de la mostra. Així, com menor siga el pes molecular mitjà dels àcids presents major serà el nombre de molècules de triglicèrids (i per tant d'àcids) continguts en 1 g de greix. No obstant això, dins de cada tipus de greix els percentatges dels diferents àcids grassos es manté bastant constant. Per tant, aquest índex és un bon referent per establir la identitat d'un greix, i s'utilitza com a alternativa més ràpida i senzilla a l'anàlisi individualitzada d'àcids grassos i triglicèrids.

La mesura de l'índex de saponificació consisteix a saponificar una quantitat coneguda de mostra amb un excés de KOH, determinant en una etapa posterior la quantitat de KOH sobrant.¹² Amb aquesta finalitat cal pesar la quantitat adient de mostra en un matràs i addicionar-li un volum perfectament conegut de dissolució patró de KOH preparada en un dissolvent orgànic. La mostra s'escalfa a reflux (per afavorir la saponificació) durant un temps controlat; a continuació es valora l'excés de KOH amb una dissolució patró de HCl, utilitzant fenolftaleïna com a indicador. Convé fer paral·lelament una prova en blanc. Evidentment, la diferència entre la quantitat de KOH afegida i la sobrant és imputable a la quantitat d'àcids de la mostra.

L'índex de saponificació el dona l'expressió següent:

$$\text{índex de saponificació} = \frac{56,1 [C_a V_{\text{blanc}} - C_a V_{\text{mostra}}]}{m}$$

El significat dels diferents paràmetres és: V_{blanc} i V_{mostra} són els volums (ml) de la dissolució patró de HCl gastats en la valoració d'un blanc i de la mostra, respectivament, C_a la concentració d'aquesta dissolució, 56,1 el pes molecular del KOH, i m el pes de la mostra en g.

¹¹ AOAC 986.19.

¹² AOAC 920.160.

3.3. Acidesa

La presència d'acidesa en greixos es deu fonamentalment a la hidròlisi parcial dels triglicèrids. L'acidesa o el grau d'acidesa d'un greix és el percentatge d'àcids grassos lliures, expressats com a àcid oleic. L'índex d'acidesa representa els mil·ligrams de KOH necessaris per neutralitzar 1 g de mostra.

Per determinar l'acidesa s'utilitza una volumetria àcid-base convencional. Es pesa una quantitat de mostra, entre 0,1 i 20 g segons el grau d'acidesa previst; es tracta la mostra amb una mescla d'èter dietílic i etanol (1:1), i es valora la dissolució resultant amb una dissolució patró de KOH (preparada en etanol perquè siga miscible amb la dissolució de la mostra). Com a indicador s'utilitzen unes gotes de fenolftaleïna.

El resultat, expressat com a grau d'acidesa, es calcula de la manera següent:

$$\text{índex d'acidesa} = \frac{282 C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{m} \cdot 100$$

On V_{KOH} són els litres de dissolució de KOH emprats, C_{KOH} és la concentració en mol/l de KOH, 282 és el pes molecular de l'àcid oleic i m és el pes en g de la mostra

Exercici 6: Per determinar l'acidesa d'un oli s'agafen 6,5221 g de mostra i s'hi addicionen etanol i èter etílic. A continuació es valora amb NaOH 0,10055 M utilitzant fenolftaleïna com a indicador i es consumeixen 0,9 ml. Calculeu-ne el grau d'acidesa.
Resultat: 0,39%.

3.4. Índex de peròxids i oxidabilitat

Els greixos experimenten un procés d'oxidació parcial a l'aire que és tant més acusat com major és la insaturació. Com a productes primaris de l'oxidació s'hi originen diferents hidroperòxids (C-O-O-H); aquests poden descompondre's posteriorment originant aldehids, cetones, etc., que són responsables del mal sabor dels greixos (sabor ranci).

L'oxidació dels greixos animals es produeix abans que la dels greixos vegetals. D'altra banda, l'oxidació es pot minimitzar o retardar si les mostres es mantenen a temperatures baixes, o en presència de determinats composts (additius antioxidants).

L'oxidació dels greixos segueix una pauta característica. Així, és lenta durant una primera etapa anomenada període d'inducció. Després d'aquest període, l'oxidació es produeix a una velocitat creixent, de manera que la concentració de productes d'oxidació amb el temps segueix una representació de tipus exponencial.

Pel que fa a l'oxidació d'un greix poden interessar les següents informacions:

- ✓ saber si un greix està més o menys oxidat en el moment de dur a terme l'anàlisi
- ✓ saber el temps que resta fins arribar al final del període d'inducció, ja que aquest període determina el temps de vida útil del greix.

Aquestes informacions s'extrauen dels paràmetres índex de peròxids i oxidabilitat.

Índex de peròxids

Aquest paràmetre és una mesura de la quantitat total d'oxigen unida a un greix en forma de peròxid. L'índex de peròxids és una estimació de si el greix està més o menys oxidat. No obstant això, cal tenir en compte que si l'oxidació està molt avançada la quantitat d'oxigen en forma de peròxids haurà disminuït en transformar-se en aldehids, cetones, etc.

Es defineix l'índex de peròxids com la quantitat determinable d'oxigen actiu que hi ha en 1 kg de mostra. Els peròxids són capaços de reaccionar amb I^- alliberant I_2 , per la qual cosa la definició anterior és equivalent a aquesta altra: quantitat d'oxigen actiu capaç d'alliberar I_2 per kg de greix. L'índex de peròxids s'expressa com a quantitat, en mil·liequivalents, d'oxigen actiu per kg de greix que ocasionen l'oxidació del iodur potàssic sota les condicions de treball recomanades.¹³

Per al mesurament d'aquest paràmetre es tracta una quantitat coneguda de mostra, prèviament dissolta en una mescla d'àcid acètic i cloroform, amb un excés de dissolució de KI (és aconsellable fer una prova en blanc). El I_2 alliberat es determina amb una dissolució patró de $S_2O_3^{2-}$ utilitzant unes gotes de dissolució de midó com a indicador. L'índex de peròxids es calcula aplicant l'expressió següent:

$$\text{índex de peròxids} = \frac{N_{S_2O_3^{2-}} \cdot V_{S_2O_3^{2-}}}{m} \cdot 1000$$

On $V_{S_2O_3^{2-}}$ són els ml de la dissolució de $S_2O_3^{2-}$ i $N_{S_2O_3^{2-}}$ la seua normalitat, i m és el pes en g de la mostra.

Oxidabilitat

L'altre paràmetre que ens proporciona informació sobre l'estabilitat d'un greix és l'oxidabilitat. En aquest cas se sotmet la mostra a una oxidació forçada mitjançant escalfament, en atmosfera oxidant i en condicions perfectament controlades, amb la finalitat d'extraure informació sobre el seu estat de conservació, establint sempre comparacions per a aqueix tipus de mostra amb una altra d'estabilitat coneguda.

Així, suposem que tenim dues mostres d'un tipus de greix, per a les quals es determina que en idèntiques condicions d'oxidació forçada una d'elles tarda un temps t fins arribar a un determinat valor d'índex de peròxids, i l'altra el doble. És correcte suposar que, a temperatura ambient i en condicions d'emmagatzemament semblants, el temps necessari per arribar a la fi del període d'inducció en la segona mostra serà també el doble que en la primera. Si de la primera mostra se sap que es troba en un bon estat de conservació (obtenció recent i bones condicions d'emmagatzemament) de la segona partida es pot assegurar que l'estat de conservació és igualment bo.

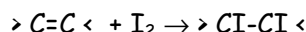
Com a mesura de l'oxidabilitat d'un tipus de greix s'estudia la variació de l'índex de peròxids amb el temps durant 48 hores, per a mostres escalfades en estufa a 60°C amb circulació d'aire per forçar-ne l'oxidació. Les condicions poden ser diferents; per exemple, diferent temperatura, o fent circular un corrent d'oxigen per afavorir l'oxidació.

¹³ AOAC 965.33.

Exercici 7: A 0,8253 g d'oli s'addicionen 10 ml de CHCl_3 , 15 ml d'àcid acètic glacial i 1 g de KI. Després de mantenir protegida de la llum i l'aire la barreja, s'hi adicionen 75 ml d'aigua destil·lada, s'agita i es valora amb tiosulfat 0,019802 M utilitzant midó com a indicador. Si el volum de tiosulfat consumit és d'1,3 ml, calculeu l'índex de peròxids de l'oli analitzat.
Resultat: 31,19.

3.5. Índex de iode

Aquest paràmetre és una estimació del grau d'insaturació d'un greix, és a dir, de la quantitat de dobles enllaços dels àcids grassos presents en el greix. Es parla del iode perquè aquest és capaç de fixar-se sobre els dobles enllaços segons aquest procés:



L'índex de iode és la quantitat de iode que absorbeix un greix expressada en g per cada 100 g de mostra.

El principal problema d'aquesta reacció és la seua lentitud, per la qual cosa s'ha intentat substituir el iode per altres espècies que també s'addicionen als dobles enllaços:

- ✓ mètode de Wijs: el reactiu que s'addiciona és el ICl_3 dissolt en àcid acètic glacial¹⁴
- ✓ mètode de Hannus: s'addiciona IBr dissolt en àcid acètic glacial¹⁵
- ✓ mètode de Hulb: que utilitza I_2 dissolt en metanol, etc.

Com a exemple s'exposa el mètode de Wijs. En aquest mètode la mostra es dissol en cloroform i posteriorment s'hi adiciona un volum controlat del reactiu de Wijs (el preparat comercial és una mescla de ICl_3 i de I_2 en àcid acètic glacial). També es fa un assaig en blanc. Es deixen ambdós matrassos aïllats de la llum durant un cert temps, generalment 1 hora. Transcorregut aquest temps s'hi adiciona un excés de dissolució de KI, el qual reacciona amb el reactiu no consumit en l'etapa anterior, i genera una quantitat equivalent de I_2 . Finalment, es valora el I_2 en excés amb una dissolució patró de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Com major siga la quantitat de dobles enllaços en el greix, menor serà el I_2 en la dissolució i, per tant, major serà la diferència entre els volums de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ necessaris per valorar la mostra i el blanc. L'índex de iode el dona l'expressió següent:

$$\text{índex de iode} = \frac{12,69 [V_1 - V_2] M_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{m}$$

On V_1 i V_2 són els volums en ml de la dissolució patró de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ consumits pel blanc i la mostra, respectivament, $M_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ la concentració de la dissolució valorant de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, i m el pes de la mostra expressat en g.

¹⁴ AOAC 920.159 i 993.20.

¹⁵ AOAC 920.158.

Exercici 8: A una mostra de 0,2874 g d'un oli s'addicionen 15 ml de CHCl_3 i a continuació 25 ml de reactiu de Wijs, s'agita i es deixa en repòs 1 hora. A continuació s'addicionen 20 ml de KI al 10% i 100 ml d'aigua, s'agita i es valora amb tiosulfat 0,10046 M utilitzant midó com a indicador. Se'n consumeixen 3,2 ml. Determineu l'índex de iode si l'assa en blanc ha consumit 22,2 ml de tiosulfat.
Resultat: 84,28.

3.6. Fracció insaponificable

Aquesta fracció conté tot allò que no siguin els triglicèrids d'un greix, és a dir, els composts que no es pugen saponificar, però que al mateix temps siguin solubles en els dissolvents característics dels greixos (esterols, hidrocarburs propis, alcohols, etc.). La seua determinació serveix per comprovar la puresa d'un greix. A més a més, les determinacions relatives als diferents composts insaponificables es duen a terme en aquesta fracció, una vegada ha estat separada de la resta del greix.

S'anomena fracció insaponificable la suma d'aquells components d'un greix que es pesen com a residu no volàtil després de saponificar, extraure amb un dissolvent orgànic (èter de petroli o èter etílic) i evaporar a 103°C . Es pesa la quantitat apropiada de mostra i es tracta en un matràs amb dissolució de KOH preparada en metanol a reflux durant el temps apropiat (per exemple, 1 hora). Després de refredar-ho s'hi afegeix un volum de dissolvent orgànic com ara èter etílic o èter de petroli, que n'extraurà els composts insaponificables, mentre que la matèria procedent dels saponificables (glicerina o sabons) romandrà en el metanol. Després de purificar amb reiterades rentades amb aigua, s'evapora la fase orgànica, i hi queda un residu, el pes del qual ens permet calcular el percentatge d'insaponificables:

$$\text{fracció insaponificable} = \frac{(m_2 - m_1)}{m} 100$$

On m_2 i m_1 són les masses del matràs amb l'insaponificable i buit, respectivament, i m el pes de mostra.

3.7. Altres determinacions d'interès: colesterol i additius antioxidants

Incloem ací algunes determinacions que puntualment poden resultar d'interès. Com a exemples representatius tot seguit es descriuen els procediments proposats per analitzar esterols i alguns additius. Aquests composts no presenten la mateixa estructura química, ni per tant donen les mateixes reaccions. Concretament, com que no són saponificables, la seua anàlisi es fa directament amb el residu insaponificable.

Esterols

Els esterols són composts naturals derivats de l'esterà i que es troben en la fracció insaponificable dels greixos. Segons el seu origen cal distingir entre

- ✓ fitosterols, que es troben en els greixos de procedència vegetal; exemples d'aquest tipus són el sitosterol i campesterol

- ✓ zoosterols, de procedència animal, com ara el colesterol i el dihidrocolesterol
- ✓ micosterols, que es troben en fongs i llevats.

L'anàlisi d'esterols s'empra sobretot per diferenciar els greixos d'origen vegetal dels d'origen animal. D'altra banda, actualment hi ha una creixent demanda de productes industrials amb un baix contingut en colesterol, per la qual cosa la quantificació d'aquest compost en aliments és cada vegada més necessària.

En una primera etapa se separa la fracció insaponificable fent servir el procediment descrit anteriorment (apartat 3.6). Es pot afegir a la mostra un petit volum de dissolució de patró intern, que generalment és α -colestanol en cloroform per millorar la determinació. Tot seguit, els esterols recuperats se separen i quantifiquen, generalment mitjançant cromatografia de gasos. Cal tractar l'extracte d'insaponificables amb una dissolució de trimetilclorosilà, i deixar-ho reaccionar durant un temps definit. D'aquesta manera s'obtenen els trimetilsililesters dels anàlits, els quals són apropiats per al seu processament mitjançant cromatografia de gasos.

Additius antioxidants

Evidentment aquests composts s'hi afegeixen per augmentar l'estabilitat dels greixos en retardar el procés d'oxidació. En principi hi poden estar presents nombrosos antioxidants, però els més utilitzats són hidroxibutilanisol (BHA), hidroxibutiltoluè (BHT), galat de propil (GP) i derivats de l'àcid cítric. Els primers inhibeixen directament el procés d'oxidació dels greixos, mentre que l'àcid cítric complexa els metalls que hi puga haver, ja que tal com s'ha indicat catalitzen el procés d'oxidació.

La tècnica analítica recomanada per a la identificació d'aquests composts és la cromatografia de capa prima. Cal dissoldre el residu insoluble amb hexà i extraure els anàlits en un dissolvent adequat però immiscible amb l'hexà. Normalment es fa servir acetonitril. Alíquotes d'aquesta dissolució es processen en les plaques corresponents, i finalment es revelen, per exemple amb 2,6-dicloroquinoclorimida, que origina derivats fluorescents.

Capítol V. Anàlisi de begudes alcohòliques, suc i refrescs

1. Introducció

Sota la denominació de **begudes alcohòliques** incloem un conjunt de begudes caracteritzades per contenir quantitats significatives d'etanol. Les begudes alcohòliques de major producció industrial són el vi i la cervesa; en menor proporció es produeix brandi, whisky, vodka, rom i ginebra, a més d'incomptables varietats de licors.

El vi i la cervesa s'obtenen mitjançant la transformació dels sucres continguts en la matèria primera (raïm o cereals) en altres de més senzilles (etanol i CO_2), procés que s'anomena fermentació alcohòlica. Realment una fermentació alcohòlica és un procés complex dut a terme per microorganismes (llevats) que obtenen així l'energia que necessiten. A més d'etanol i aigua s'hi originen petites quantitats d'altres substàncies, algunes de les quals són nocives (per exemple, metanol). El resultat final és una beguda que pot contenir centenars de productes i en proporcions variables, segons la matèria de partida, les condicions de fermentació i el tractament posterior del producte de fermentació.

Pel que fa a les **begudes obtingudes a partir de fruites**, aquestes s'elaboren directament a partir de matèria primera no tractada (rentada, pelada i refrigerada si cal) directament per pressió o mitjançant extracció amb aigua. El suc extret pot rebre diferents tractaments abans de l'envasament segons la categoria comercial del producte (suc de fruita, beguda de suc de fruita, etc.). Aquests tractaments inclouen l'addició de sacarosa per corregir l'acidesa, de colorants, de conservants, la mescla de diferents tipus de suc, etc. Els extractes de la fruita també s'utilitzen en l'elaboració de nombrosos refrescs.

Els **refrescs** es fabriquen amb aigua, sucres i altres substàncies molt variades que poden ser tant d'origen natural com sintètic. Les principals són suc o polpa de fruites (en quantitats menors), extractes de fruites, aromatitzants (naturals, és a dir, extrets de les fruites, o artificials), sucres o edulcorants artificials, i de vegades àcid carbònic.

Hi destaquen els refrescs de cola, preparats a partir de nou de cola, gingebre, corfa de llima, garrofer i algunes altres substàncies. En aquest tipus de refrescs estan permesos dos additius molt característics, la cafeïna i el H_3PO_4 . Altres refrescs molt representatius són l'aigua tònica i el bíter, que obtenen el seu sabor amarg de la quinina. Finalment destacarem un gènere de begudes que, sota diverses denominacions (isotòniques, esportives) i amb el reclam publicitari de tenir un alt contingut energètic, estan adquirint una importància creixent. En realitat el que diferencia bàsicament aquestes begudes és el seu elevat contingut en vitamines, minerals, cafeïna o altres estimulants.

El control analític d'aquestes begudes és important en diferents àmbits com ara la detecció de frau, el control sanitari, el control de processos, etc. Tot i que, evidentment, les begudes incloses en aquest capítol són molt diferents entre elles, algunes de les determinacions analítiques que cal fer presenten aspectes semblants, i per aquesta raó es tracten conjuntament. Per altra banda, s'ha seleccionat el vi com a beguda alcohòlica representativa. Les determinacions que es descriuen poden adaptar-se a l'anàlisi d'altres begudes alcohòliques, encara que amb certes modificacions.

2. Presa i tractament de mostres

Per a la presa de mostres tant en vins com en suc i refrescs són vàlides les consideracions generals ja exposades respecte d'altres mostres líquides (capítol IV). La majoria de les determinacions es realitzen en productes envasats, o bé en tancs i barriques. En aquest darrer cas cal tenir en compte la possible heterogeneïtat i presència de partícules en suspensió. Per norma general s'ha d'homogeneïtzar el conjunt amb la instrumentació apropiada abans d'agafar la fracció a analitzar. Sovint, els productes a analitzar tenen una estabilitat limitada, per exemple, els suc que encara no han rebut un tractament industrial. Per aquesta raó cal protegir les mostres de la llum i conservar-les refrigerades.

Quan es tracta del control de matèria primera, la presa de mostra és més complexa, ja que el grau d'heterogeneïtat és major. De manera general podem indicar que la pràctica totalitat dels protocols de presa de mostra inclouen la neteja i/o pelada, el trossejament i la trituració de la fruita fins a l'obtenció d'una pasta que es puga homogeneïtzar amb facilitat. L'addició d'aigua pot afavorir la trituració de les mostres. Aquesta preparació de la mostra s'ha de realitzar immediatament abans de l'anàlisi.

3. Determinacions analítiques

L'anàlisi de begudes alcohòliques i suc, igual que en casos anteriors, pot tenir diferents objectius. Hi ha nombrosos paràmetres químics d'utilitat, els més característics dels quals són els següents:

- ✓ extracte sec en els vins
- ✓ sòlids solubles en els suc
- ✓ alcohols
- ✓ sucres
- ✓ àcid sulfurós en els vins
- ✓ acidesa total i volàtil
- ✓ àcid ascòrbic en els suc
- ✓ àcid cítric en els suc
- ✓ diòxid de carboni en els refrescs
- ✓ minerals
- ✓ additius
- ✓ contaminants

3.1. Extracte sec en els vins

L'extracte sec és el conjunt de substàncies que no es volatitzen en unes determinades condicions físiques. Aquestes condicions han de fixar-se de manera que els components de l'extracte s'alteren el menys possible.

L'extracte sec total es calcula a partir de la densitat després d'eliminar l'alcohol per destil·lació i d'afegir aigua fins a restablir el volum original. L'extracte sec s'expressa com a quantitat de sacarosa en grams que, dissolta en un litre d'aigua, originaria una dissolució d'igual

densitat que el residu sense alcohol. L'equivalència entre la densitat i l'extracte sec s'obté a partir de valors tabulats de densitat a la temperatura de treball.

3.2. Sòlids solubles en els suc

Un dels paràmetres utilitzats per estimar la qualitat dels suc de fruita i derivats és el contingut en sòlids solubles. Els sòlids solubles dels suc estan formats, fonamentalment, pels sucres reductors i no reductors i pels àcids. El contingut en sòlids solubles varia segons la varietat de fruita, el grau de maduresa, les tècniques de cultiu i el tractament posterior.

El contingut en sòlids solubles s'expressa en graus Brix. Com major siga el grau Brix d'un producte, més concentració de suc i menys aigua contindrà. En realitat els graus Brix són una mesura de densitat (g/l): un grau Brix és la densitat a 20°C d'una dissolució de sacarosa a l'1%. Així doncs, un suc té una concentració de sòlids solubles dissolts d'1 grau Brix, quan la seua densitat és la mateixa que la d'una dissolució de sacarosa a l'1%. Per comoditat, els sòlids solubles es calculen mesurant l'índex de refracció de la dissolució de treball, ja que aquest paràmetre varia amb la densitat del medi. Per tant, el contingut en sòlids solubles es calcula fent servir taules amb l'equivalència, a la temperatura de treball (normalment 20°C), entre valors d'índex de refracció i graus Brix.

Com que els suc contenen altres substàncies a més de la sacarosa, els graus Brix constitueixen un índex comercial aproximat, ja que no es tracta d'un mètode específic per a la sacarosa.

3.3. Alcohols

El primer paràmetre d'interès en l'anàlisi de begudes alcohòliques és lògicament el **contingut d'alcohol**. En aquest sentit ens poden interessar diferents aspectes:

- ✓ el grau alcohòlic
- ✓ el contingut de CH_3OH
- ✓ la identificació i determinació dels alcohols superiors.

Grau alcohòlic

Es defineix com a grau alcohòlic volumètric d'un vi el volum d'etanol en litres contingut en 100 l de mostra, mesurats ambdós volums a una temperatura de 20°C. El contingut total d'alcohol d'un vi oscil·la entre 55 i 110 g/l; un raïm amb un alt contingut en sucre dóna lloc a vins amb contingut alcohòlic elevat.

Per a la determinació del grau alcohòlic cal separar l'alcohol de la matriu mitjançant destil·lació. En els vins joves i espumosos s'ha d'eliminar prèviament el diòxid de carboni per agitació i treballar en medi bàsic per evitar l'arrossegament dels àcids més volàtils. A continuació es determina la densitat del destil·lat a 20°C. Una vegada coneguda la densitat, el contingut d'alcohol (se suposa que etanol, en la seua pràctica totalitat), expressat com a percentatge en volum, es determina amb l'ajuda de taules empíriques. Aquestes taules donen l'equivalència a la

temperatura de treball (normalment 20°C) entre els valors de la densitat de mescles etanol/aigua i la seua composició, és a dir, el grau alcohòlic.

El mètode més utilitzat per determinar la densitat del destil·lat és el mètode aeromètric. L'aerometria es basa en el principi d'Arquímedes. S'utilitzen els aeròmetres que estan graduats en unitats de percentatge d'alcohol a 20°C. Després de la destil·lació, el destil·lat s'introdueix en una proveta de 250 ml i se'n mesura la temperatura. A continuació s'introdueix l'aeròmetre (es realitza l'operació tres voltes), i es fa la correcció adient a la temperatura de treball.

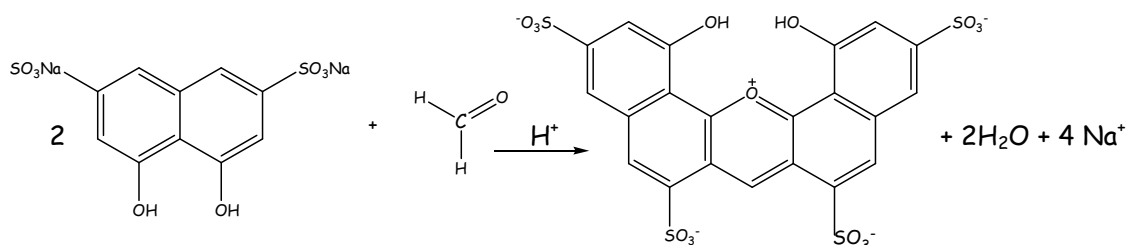
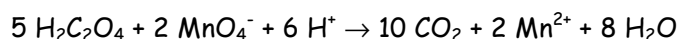
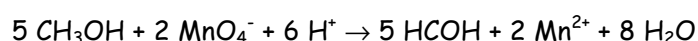
Aquesta metodologia és de validesa general si la mostra no conté quantitats molt grans d'altres composts volàtils (per exemple una gran quantitat d'èters), ja que aquests també es destil·laran, de manera que pot arribar a modificar-se substancialment la densitat. En aquests casos, la determinació és més complexa i exigeix l'extracció prèvia d'aqueixos altres components volàtils amb un dissolvent apropiat.

Metanol

En la pràctica totalitat de les begudes alcohòliques es poden trobar quantitats significatives de **metanol**, que s'origina per descomposició de les pectines dels materials base. Encara que la quantitat d'aquest alcohol sol ser baixa, en algunes begudes pot assolir nivells relativament elevats, com és el cas de l'aiguardent de brisa.

El metanol és molt tòxic, i en quantitats elevades pot provocar ceguetat; la ingestió de 100-200 ml és letal. A més, com que és més barat que l'etanol ha estat utilitzat en l'adulteració de begudes (per exemple, a Nicaragua el 2006 es van produir al voltant de 50 morts per causa del metanol d'una beguda alcohòlica clandestina).

La seua determinació consisteix a formar un derivat acolorit. El destil·lat se sotmet novament a destil·lació, però en presència de AgNO_3 i KI per eliminar respectivament aldehids i terpens. El CH_3OH del destil·lat s'oxida amb KMnO_4 a formaldehid (HCHO) i l'excés de KMnO_4 s'elimina amb àcid oxàlic. Finalment, el formaldehid es derivatitza amb àcid cromotròpic, i dóna lloc a un producte de color roig-violat que es determina espectrofotomètricament.



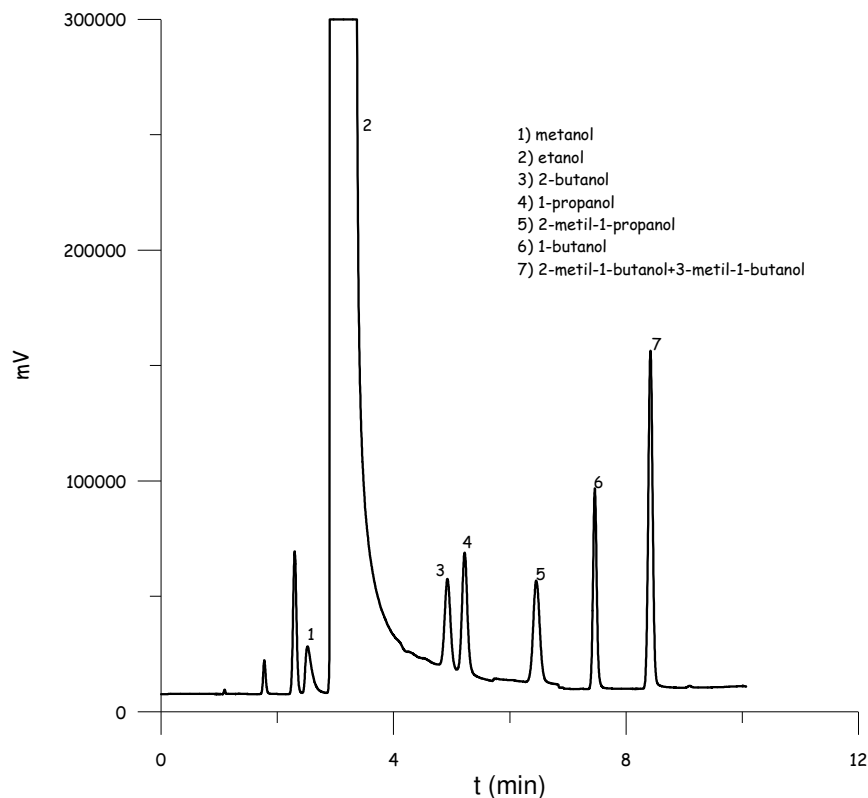
Identificació d'alcohols superiors

Durant la fermentació alcohòlica els llevats metabolitzen, a més dels sucres, altres components de la matèria primera no filtrats. Per aquesta raó s'hi troben també **altres alcohols**, el ja esmentat metanol procedent de les pectines, i altres alcohols superiors. Aquests alcohols

superiors són bàsicament propanol, butanol, alcohol *n*-amílic i alcohol iso-amílic; en menor proporció s'hi poden trobar hexanol, heptanol i d'altres.

Els alcohols són tòxics, especialment els alcohols superiors. Així, l'efecte narcòtic de l'alcohol amílic és de 20 a 50 vegades major que el de l'etanol. Com que les begudes obtingudes a partir dels destil·lats estan especialment enriquides en alcohols, han de ser convenientment eliminats. En tot cas, la seua determinació és d'interès com a mètode de caracterització, i per evitar que al consumidor li n'arriben quantitats massa elevades.

L'anàlisi d'aquests composts es realitza habitualment per cromatografia de gasos. La mostra es pot injectar directament, o bé, si es tracta d'una matriu molt complexa, s'injecta el destil·lat després d'haver-lo diluït amb aigua destil·lada. Els alcohols s'elueixen en funció de la seua volatilitat, i s'identifiquen i/o quantifiquen a partir de dissolucions patró, d'acord amb la metodologia habitual. Per obtenir una separació òptima se sol treballar en gradient de temperatures.¹⁶



Cromatograma d'una mostra de whisky. Columna carbowax, fase mòbil N₂ 6 ml/min, divisió de flux 1:4, Gradient de temperatura 40°C 4 min i després fins a 160°C amb rampa de 10°C/min. Detector FID.

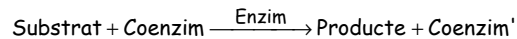
3.4. Sucre

La determinació de sucres no transformats és important. En els vins proporciona informació sobre l'estat del procés de fermentació, i també sobre les característiques del producte final. En sucs és un paràmetre de qualitat fonamental. En aquest sentit pot interessar conèixer el contingut del total de sucres i el de sucres de caràcter reductor (ja tractats en el

¹⁶ AOAC 983.13.

capítol III), o el mesurament individualitzat dels sucres més característics. Únicament tractem en aquest apartat la determinació dels sucres més característics.

Pel que fa a la determinació individualitzada de sucres, actualment sol fer-se mitjançant procediments enzimàtics.¹⁷ Els mètodes enzimàtics constitueixen una alternativa interessant, per la seua simplicitat, rapidesa i selectivitat. Aquestes determinacions es basen en la reacció entre un substrat i un coenzim en presència d'un enzim:



L'anàlit o un derivat hi participa normalment com a substrat. Una vegada es completa la reacció, el mesurament d'una propietat del producte o del coenzim permet calcular la concentració de substrat present en el medi de reacció.

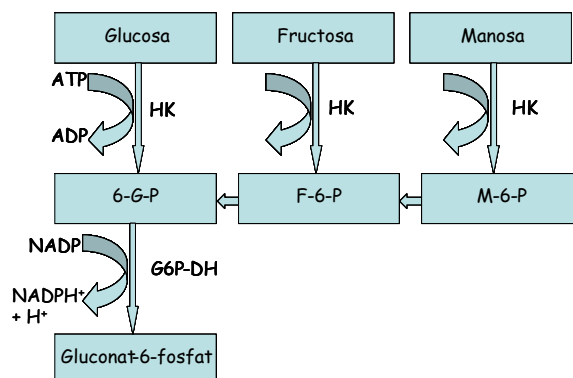
Hi ha procediments específics per a cada sucre o bé, si escau, per a la determinació simultània de dos o més sucres. Tot seguit s'exposa el fonament de la determinació simultània de tres sucres representatius: **glucosa, fructosa i manosa**.

El procediment consisteix a fosforilar la glucosa, la fructosa i la manosa amb adenosinatrifosfat (ATP) mitjançant una reacció enzimàtica catalitzada per l'hexoquinasa (HK) de manera que s'obtenen com a productes de reacció glucosa-6-fosfat (G-6-P), fructosa-6-fosfat (F-6-P) i manosa-6-fosfat (M-6-P), respectivament,

- ✓ glucosa → glucosa-6-fosfat (G-6-P)
- ✓ fructosa → fructosa-6-fosfat (F-6-P)
- ✓ manosa → manosa-6-fosfat (M-6-P)

mentre que l'ATP es transforma en adenosin-5'-difosfat (ADP).

A continuació, la G-6-P l'oxida selectivament en presència de glucosa-6-fosfat-deshidrogenasa (G6P-DH) el dinucleòtid de nicotinamida i adenina fosfat NADP, a gluconat-6-fosfat, del qual es mesura l'absorbància a 340 nm. La concentració de glucosa està relacionada amb l'absorbància, ja que un mol de glucosa es transforma en un mol de glucosa-6-fosfat, i aquest en un mol de gluconat-6-fosfat. També la F-6-P i la M-6-P es transformen de manera consecutiva per acció de la fosfoglucosa isomerasa (PGI) i de la fosfomanosa isomerasa (PMI), respectivament, en GP-6, la qual es transforma en gluconat-6-fosfat. Aquestes transformacions s'esquematiszen en la figura següent:



¹⁷ AOAC 985.09.

La determinació dels tres sucres consisteix a mesurar l'absorbància del gluconat-6-fosfat en les tres fases del procés, segons el protocol següent:

Operació	Blanc (B)	Mostra (M)
Dissolució de tampó	1 ml	1 ml
Dissolució de NAPD	0,1 ml	0,1 ml
Dissolució d'ATP	0,1 ml	0,1 ml
Dissolució de mostra	---	a ml
Aigua	2 ml	(2-a) ml
Agitar i mesurar l'absorbància als 3 minuts (representa l'absorbància abans de formar el gluconat-6-fosfat)	A ₁ (B)	A ₁ (M)
Suspensió de HK/G6P-DH	0,02 ml	0,02 ml
Agitar i mesurar l'absorbància als 10-15 minuts (representa l'absorbància després de formar el gluconat-6-fosfat procedent de la glucosa)	A ₂ (B)	A ₂ (M)
Suspensió de PGI	0,02 ml	0,02 ml
Agitar i mesurar l'absorbància als 10-15 minuts (representa l'absorbància després de formar el gluconat-6-fosfat procedent de la glucosa+la fructosa)	A ₃ (B)	A ₃ (M)
Suspensió de PMI	0,02 ml	0,02 ml
Agitar i mesurar l'absorbància als 30-60 minuts (representa l'absorbància després de formar el gluconat-6-fosfat procedent de la glucosa+fructosa+manosa)	A ₄ (B)	A ₄ (M)

A partir de les absorbàncies s'obtenen les següents equacions:

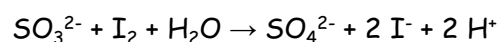
- ✓ $[A_2 (M) - A_1 (M)] - [A_2 (B) - A_1 (B)] = \epsilon_{\text{gluconat-6-fosfat}} b [\text{glucosa}]$
- ✓ $[A_3 (M) - A_2 (M)] - [A_3 (B) - A_2 (B)] = \epsilon_{\text{gluconat-6-fosfat}} b [\text{fructosa}]$
- ✓ $[A_4 (M) - A_3 (M)] - [A_4 (B) - A_3 (B)] = \epsilon_{\text{gluconat-6-fosfat}} b [\text{manosa}]$

i per tant, després d'obtenir les corbes de calibratge, es calculen les concentracions dels tres sucres.

3.5. Àcid sulfurós en els vins

La determinació d'àcid sulfurós total és de particular importància en l'anàlisi de vins. S'afegeix com a antisèptic, i el seu contingut màxim està legislat. Tradicionalment aquesta denominació s'utilitza per a la quantificació de SO₂ total, encara que en realitat es troba com a àcid sulfurós (H₂SO₃). L'àcid sulfurós es pot trobar lliure o lligat a altres constituents com ara acetaldehid, glucosa, etc. El conjunt de totes les formes químiques constitueix el SO₂ total.

Per a la seua determinació cal transformar en primer lloc tot el sulfurós de la mostra en sulfurós lliure, la qual cosa s'aconsegueix (segons el mètode de Ripper) tractant la mostra amb H₃PO₄ i metanol. El SO₃²⁻ alliberat es destil·la (SO₂), es recull en medi bàsic, i tot seguit es valora amb I₂ utilitzant midó com a indicador:



Alternativament es pot seguir el mètode Paul: el SO₂ destil·lat pot recollir-se sobre una dissolució de H₂O₂ de manera que el sulfit s'oxida a sulfat. Aquest es determina posteriorment amb Ba(II) mitjançant una gravimetria convencional, o bé el sulfúric es valora amb sosa.¹⁸

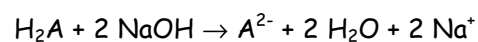
Exercici 9: S'agafen 50,0 ml de vi blanc i s'hi addicionen 25,0 ml d'àcid sulfúric 1:10; a continuació es valora amb una dissolució de iode 0,1004 N i es consumeixen 10,4 ml utilitzant midó com a indicador. Determineu el contingut en SO₂ a la mostra en mg/l.
Resultat: 668,3 ppm.

3.6. Acidesa total i volàtil

Acidesa total

L'acidesa total dels vins es determina eliminant prèviament per agitació o buit el CO₂ i el SO₂. Es realitza una determinació potenciomètrica, ja que és difícil observar el canvi de color d'un indicador químic.¹⁹

En vins l'acidesa total s'expressa com g/l d'àcid tartàric (COOH-CHOH-CHOH-COOH). Considerant la reacció de valoració:



L'acidesa total es calcula amb la fórmula:

$$\text{acidesa total} = \frac{M_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{2V_{\text{mostra}}} 150 = \frac{M_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{mostra}}} 75$$

On, M_{NaOH} i V_{NaOH} són la molaritat i el volum de la dissolució valorant, respectivament, V_{mostra} és el volum de la mostra, i 150 és el pes molecular de l'àcid tartàric.

L'acidesa en suc de fruita es determina de manera anàloga però s'expressa en g/l d'àcid cítric, o bé de l'àcid majoritari en cada cas.²⁰

Acidesa volàtil

En aquest tipus de begudes podem trobar àcids carboxílics molt diversos, que tenen a més una incidència molt important sobre el sabor i l'aroma. Se sap que un increment acusat dels àcids volàtils (particularment d'àcid acètic en vins), és indicatiu d'una presència elevada de bacteris i, per tant, del fet que la beguda està deteriorada. Per aquesta raó el contingut d'àcids orgànics volàtils en vins està limitat.

La determinació de l'**acidesa volàtil** és molt senzilla. Per als vins cal destil·lar la mostra prèviament. El destil·lat, que contindrà els àcids volàtils a més d'altres substàncies volàtils, es valora amb dissolució de NaOH patró utilitzant fenolftaleïna com a indicador. El resultat es dona com a contingut d'àcid acètic:

¹⁸ AOAC 940.20 i 962.16.

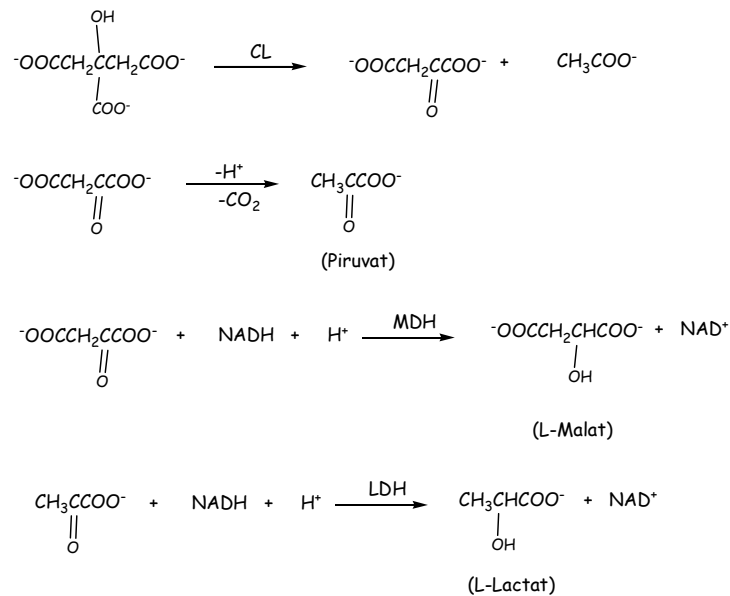
¹⁹ AOAC 962.12.

²⁰ AOAC 942.15.

3.8. Àcid cítric en els suc

L'àcid cítric es determina mitjançant una reacció enzimàtica.²⁴ La determinació consta de dues etapes:

- ✓ en primer lloc, l'àcid cítric es descompon en presència del catalitzador citrat liasa (CL) i dona oxalacetat i acetat
- ✓ en la segona etapa, l'oxalacetat i també el seu producte de descarboxilació (piruvat) reaccionen amb el coenzim NADH (nicotinamida adenindinucleotid) si hi són presents els seus respectius enzims malatdeshidrogenasa (MDH) i lactatdeshidrogenasa (LDH).

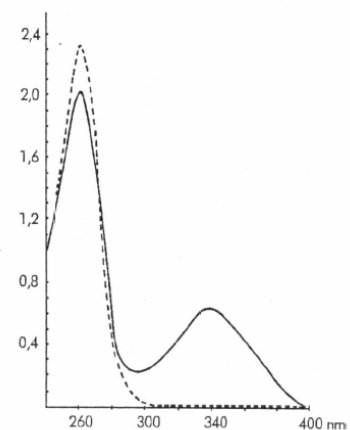


La forma reduïda del coenzim NADH té un màxim d'absorbància a 340 nm (____) mentre que la forma oxidada (NAD⁺) (- - -) no té aquest màxim. Per tant, la reacció es pot visualitzar mesurant la disminució de l'absorbància a 340 nm, que serà proporcional a la desaparició de NADH. El senyal, per tant, és proporcional al piruvat i a l'oxalacetat i, consegüentment, a la concentració d'àcid cítric.

Abans d'afegir els reactius s'ha de filtrar la mostra per eliminar la matèria en suspensió. Si a més la mostra presenta una forta coloració cal tractar-la amb pols de poliamida aproximadament durant un minut i posteriorment filtrar-la.

Les addicions de reactiu es fan directament a la cubeta, fixant el pH a un valor de 7,8 . En primer lloc s'hi addicionen coenzim + tampó + (mostra o aigua), i es mesuren les absorbàncies de la mostra i del blanc [A₁(B) i A₁(M)]; finalment s'addiciona l'enzim i es tornen a mesurar les absorbàncies [A₂(B) i A₂(M)]. Per tant, l'augment d'absorbàncies està relacionat amb la concentració de NADH i, indirectament, amb la concentració d'àcid cítric:

$$[A_2(M) - A_1(M)] - [A_2(B) - A_1(B)] = \Delta A = \epsilon b c_{\text{NADH}}$$



²⁴ AOAC 985.11.

Per tant, la concentració d'anàlit es calcula:

$$C_{\text{àcid cítric}} (\text{g/L}) = \frac{\Delta A}{\epsilon b} 192.1 \frac{V_T}{V_M}$$

On el quocient V_T/V_M representa el factor de dilució de la mostra i 192.1 és el pes molecular de l'àcid cítric.

3.9. CO₂ en els refrescs

Es disposa de mètodes molt variats per al mesurament del nivell de CO₂ en una beguda. El mètode més utilitzat en plantes dedicades a la fabricació de refrescs (també de cerveses) es basa en l'addició a la mostra d'una base forta per fixar el CO₂ com a carbonat (CO₃²⁻). A continuació, un petit volum de mostra s'introdueix en una cel·la de mesura i s'hi afegeix un àcid fort, de manera que s'allibera novament CO₂, el qual és arrossegat per un corrent d'aire (exempt de CO₂) fins a un detector de conductivitat tèrmica. L'analitzador, convenientment calibrat, proporciona ja els mg de CO₂ per litre de la beguda analitzada.

3.10. Minerals: sodi, potassi o fòsfor

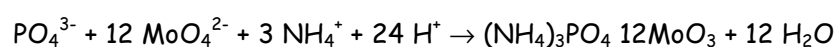
El contingut en minerals és un important paràmetre per estimar la qualitat d'una beguda. La determinació de certs minerals com ara el Na i el K és molt senzilla i requereix un tractament mínim de la mostra. En altres casos les determinacions es fan amb la dissolució obtinguda després del tractament de les cendres amb un àcid. Veurem exemples d'ambdues situacions.

Determinació de sodi i potassi

La determinació tant de sodi com de potassi es du a terme per fotometria de flama.²⁵ En vins les mesures es fan directament a partir de les mostres, i únicament cal una filtració o centrifugació prèvia en el cas dels suc. Si la concentració d'anàlit és elevada pot ser també necessària una dilució. A més cal afegir a mostres i patrons una sal de Li, ja que aquest element actua com a supressor d'ionització. Les mesures es fan a 589 nm i 766,5 nm per a Na i K, respectivament.

Determinació de fòsfor

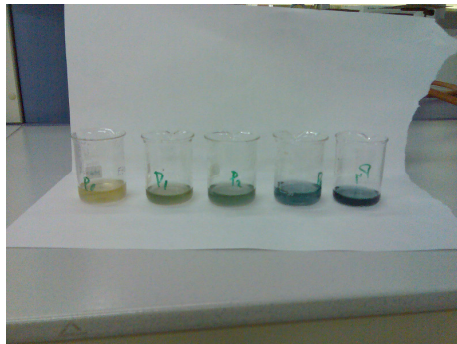
La determinació de fòsfor es basa en la seua transformació en fosfomolibdat amònic, de color groc, amb molibdat amònic²⁶:



²⁵ AOAC 966.16, AOAC 963.13 i AOAC 965.30.

²⁶ AOAC 962.11 i AOAC 970.39.

La quantitat de fòsfor es determina mesurant l'absorbància a 400 nm o, si es desitja incrementar la sensibilitat, la dissolució resultant es tracta amb un reductor apropiat per formar blau de molibdè (720 nm). La determinació requereix la calcinació prèvia de la mostra i el tractament de les cendres amb àcid clorhídric, nítric o perclòric.



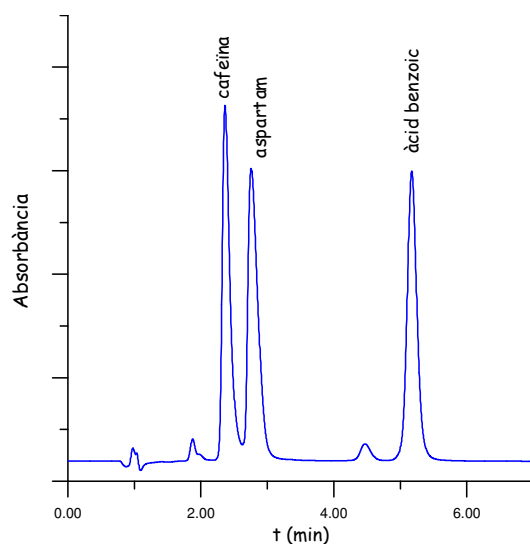
Obtenció de blau de molibdè emprant sulfat d'hidrazina com a reductor

3.11. Additius en els suc i en els refrescs: cafeïna, àcid benzoic, aspartam i quinina

La composició de nombroses begudes inclou diversos additius com ara edulcorants, colorants, antioxidants, etc. La tècnica més utilitzada en l'anàlisi d'additius és la cromatografia líquida, perquè amb un tractament mínim (filtració i dilució si escau) les mostres es poden injectar directament en el cromatògraf per a la quantificació simultània de tots els additius. La utilització de la cromatografia de gasos pot ocasionar alguns problemes, com per exemple la caramel·lització de la mostra.

Com a exemple d'aquest tipus d'anàlisi es pot esmentar la separació i quantificació de cafeïna, àcid benzoic i aspartam. La cafeïna s'utilitza en alguns productes pel seu efecte estimulador, l'àcid benzoic com a conservant, mentre que l'aspartam és un edulcorant artificial. La separació d'aquests additius per cromatografia líquida es pot aconseguir en uns pocs minuts amb la modalitat de fase invertida, ja que es tracta de composts orgànics de baixa-mitjana polaritat.

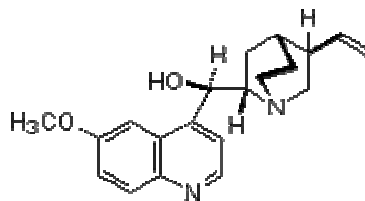
En la figura es mostra el cromatograma corresponent a una mescla dels esmentats additius emprant una columna de tipus C_{18} i una fase hidro-alcohòlica (metanol/aigua acidulada amb H_3PO_4 (pH=3) a un flux d'1 ml/min); el cromatograma ha estat enregistrat a 218 nm.



Condicions

- fase mòbil: metanol/aigua acidulada pH = 3 a 1 ml/min
- columna: C_{18} (125 mm x 4.6 mm, 5 μ m)
- detector UV: 218 nm

Un altre exemple és la determinació de quinina. La seua estructura suggereix que presenta una elevada fluorescència natural.



Quinina

Això permet la seua determinació, fent la dilució adequada i en medi H₂SO₄ 0,05 M. La determinació quantitativa comporta el mesurament de la fluorescència a 350 nm i 450 nm, com a longituds d'ona d'excitació i d'emissió, respectivament.

3.12. Cotaminants: metalls pesants i toxines

Metalls pesants

En els vins i en els sucus es poden trobar alguns **metalls pesants** com ara Sn, Hg o Pb. La presència d'aquests metalls es deu a la contaminació per part dels utensilis emprats en la seua fabricació i/o emmagatzemament. S'han descrit enverinaments per Pb a causa del consum de vi contaminat ja en l'època dels romans.

El tractament de les mostres per a la determinació implica, en la pràctica totalitat dels protocols, la digestió àcida de la mostra o bé, més freqüentment, la seua incineració i el posterior tractament de les cendres amb un àcid fort o una mescla d'àcids. Encara que l'espectrofotometria d'absorció atòmica és una tècnica d'aplicació general, la tècnica analítica emprada depèn de cada metall.

El mercuri n'és una excepció, ja que per a la seua determinació es fa servir la tècnica de vapor fred, que és una modalitat de l'espectroscòpia d'absorció atòmica. El mercuri té una pressió de vapor relativament elevada en condicions normals de pressió i temperatura, i per tant s'evita emprar flames per atomitzar-lo. El vapor atòmic s'obté per reducció amb clorur estannós després de l'oxidació prèvia de tot el mercuri contingut en la mostra a Hg(II). Una vegada format, el vapor de Hg s'introdueix en la cel·la de mesura amb un gas inert i es registra el valor d'absorbància.

Toxines

Pel que fa a la presència de **toxines**, en la preparació de begudes industrials elaborades a partir de fruites té una importància especial la **patulina**. Aquesta toxina és produïda per diversos tipus de fongs que poden créixer en una gran varietat de fruites. Actualment, en les condicions de treball de les indústries açò no sol representar cap problema, excepte en sucus de poma. Per

això es recomana el control de patulina com a paràmetre de qualitat. S'estima que concentracions de patulina superiors a 50 µg/kg no són acceptables.²⁷

Per a la quantificació de patulina cal tractar la mostra amb un dissolvent orgànic, com ara l'acetat d'etil, per extraure'n l'anàlit. Com que normalment la concentració de patulina és baixa cal fer una extracció múltiple i assecar l'extracte global. Finalment el residu es redissol amb un dissolvent apropiat, i la dissolució resultant s'analitza per cromatografia líquida amb detector d'UV.²⁸

Un altre contaminant d'interès en vins (i també en cerveses) és la **histamina**, originada per acció microbiana a partir de l'aminoàcid histidina. Per sobre de certs nivells aquest producte pot produir canvis de coloració a la pell, nàusees, vòmits, etc. La presència d'histamina és, doncs, indicativa de la presència de contaminació microbiològica.

La histamina no conté grups cromòfors i té una baixa fluorescència natural. Per tant, per a la seua determinació cal fer una derivatització prèvia bé amb ninhidrina, que origina un derivat acolorit que es determina colorimètricament, o bé amb *o*-ftalaldialdehid (OPA), formant un derivat amb una elevada fluorescència. El derivat se separa i quantifica per cromatografia líquida.

Tant en un cas com en l'altre cal separar la histamina de la matriu, cosa que es pot aconseguir mitjançant extracció amb un dissolvent orgànic (com l'èter dietílic) o bé mitjançant un procés d'extracció sòlid-líquid amb un farciment bescanviador de cations, ja que en medi àcid el grup amina de la histamina està protonat.

²⁷ Recomanació de la UE L203/54.

²⁸ AOAC 995.10.

Capítol VI. Anàlisi de la llet i dels seus derivats

1. Introducció

La llet i els seus derivats es consideren aliments primordials en la dieta humana, ja que són una font de proteïnes com ara la caseïna, greixos, sucres com ara la lactosa, minerals, especialment Ca, i vitamines. La proporció d'aquests nutrients varia segons la procedència de la llet i, en el cas de derivats, del tractament al qual la llet ha estat sotmesa.

En efecte, la pràctica totalitat de la llet i derivats consumits actualment ha rebut un tractament industrial previ. El tractament permès en llets naturals destinades a consum directe és mínim, bàsicament l'homogeneïtzació, l'ajustatge del percentatge de greix, la pasteurització i, finalment, l'envasament.

La llet també és la matèria primera per a l'obtenció de nombrosos derivats: formatges, mantegues, iogurts, llet condensada, llet en pols, quallada, nata, batuts, etc. Molts d'aquests processos es basen en la transformació de la lactosa de la llet en àcid làctic per part de certs microorganismes, els quals obtenen energia en aquest procés, i que rep el nom de **fermentació làctica**. Els microorganismes que hi participen poden estar en la matèria primera de manera natural, o bé s'hi poden afegir cultius. El tipus de cultiu, les condicions de fermentació i el tractament posterior varien d'uns derivats a altres.

La presència d'àcid làctic té com a efecte una disminució del pH de la llet, la qual cosa provoca la coagulació de les proteïnes. També hi apareixen altres productes secundaris com ara àcids grassos volàtils (acètic, propiònic, butíric, caproic), aminoàcids (valina, leucina, isoleucina, tirosina), etc.

2. Presa i conservació de mostres

Respecte de la presa de mostra, el més important és aconseguir-ne una bona homogeneïtzació prèvia. Això no és problemàtic en el cas de productes envasats, però sí que pot arribar a ser-ho en partides a granel, on es requereix instrumentació especial. El nombre d'envasos i/o les quantitats a prendre, i també la instrumentació que cal utilitzar per assegurar la representativitat de la mostra, són aspectes legistats.²⁹

Des del moment de la presa de mostra fins a la seua anàlisi, les mostres han d'estar convenientment protegides per evitar alteracions. En aquest sentit, un paràmetre important és la temperatura de conservació. Les mostres han de conservar-se refrigerades, excepte en el cas de mostres de llet condensada (per evitar la formació de cristalls de sucre). L'addició de $K_2Cr_2O_7$ en pastilles o en forma de dissolució aquosa ajuda a preservar-les.

3. Caracterització fisicoquímica de la llet i dels seus derivats

La caracterització de mostres de llet o derivats pot incloure el mesurament de paràmetres físics com ara la densitat o el punt de congelació. Pel que fa a la determinació de paràmetres químics, s'inclou des de la determinació dels percentatges de nutrients bé de manera

²⁹ AOAC 925.20, 968.12 i 970.26.

global o bé de manera individual, fins a l'anàlisi d'additius i contaminants. En el darrer cas destaquen la determinació de contaminants naturals (aflatoxines), productes fitosanitaris emprats en les explotacions ramaderes i contaminants derivats de l'activitat industrial (per exemple, restes de detergents). En l'àmbit industrial les determinacions analítiques de major interès són les següents:

- ✓ extracte sec
- ✓ greix
- ✓ proteïnes
- ✓ acidesa
- ✓ lactosa
- ✓ sacarosa
- ✓ minerals
- ✓ additius
- ✓ contaminants

3.1. Extracte sec

És allò que resta després d'eliminar l'aigua de la llet. És, per tant, un índex útil per a la detecció de frauds deguts a l'addició d'aigua i a l'acció de descremar-la.

L'extracte sec es calcula com a percentatge en pes després d'assecar la llet mitjançant escalfament fins a pes constant. L'escalfament de la mostra s'efectua a 102 °C en bany d'aigua. El resultat es calcula amb la següent expressió:

$$\text{extracte sec} = \frac{\text{pes final de la mostra}}{\text{pes inicial de la mostra}} \times 100$$

3.2. Greix

El mètode general és la determinació gravimètrica després de l'extracció del greix amb un dissolvent orgànic. Es pesa la quantitat adient de mostra (directament o després de la seua trituració), i es tracta amb una mescla d'etanol i amoníac. Tot seguit s'hi afegeix un dissolvent orgànic per a l'extracció del greix; el dissolvent pot ser èter etílic o èter de petroli. Després de separar les fases i d'evaporar el dissolvent, la quantitat de greix en la mostra analitzada es determina gravimètricament.

Com que cal conèixer el contingut de greix en la llet molt sovint, hi ha un mètode alternatiu (mètode de Gerber) que és el més emprat per a aquest tipus de mostres a causa de la seua simplicitat i rapidesa. El mètode es basa en la utilització d'un butiròmetre, que és un instrument com el que es mostra en la figura.

S'introdueix en el butiròmetre una quantitat coneguda de la mostra i un volum de dissolució de H₂SO₄. En medi àcid i escalfant s'obtenen dues fases, l'aquosa en la part inferior i el sobrenedant, que correspon al greix; per afavorir la separació de les fases s'addiciona alcohol amílic. Tot seguit es centrifuga, i si les quantitats de mostra i àcid han



Butiròmetre

estat triades adequadament, el greix queda en el coll graduat del butiròmetre. Per tant, de la diferència de lectures s'obté la quantitat de greix en la mostra.

3.3. Proteïnes

Per a la determinació del contingut proteic d'una llet s'utilitza el mètode de Kjeldahl, que tal com s'ha explicat en el capítol III proporciona la quantitat de proteïnes totals, i que és la magnitud que interessa habitualment. Si es desitja conèixer únicament la fracció de caseïna, la proteïna més abundant de la llet, cal aplicar un mètode específic. En altres casos pot ser necessària la identificació d'altres proteïnes minoritàries com ara les lactoglobulines, per tractar-se de composts específics de cada tipus de llet.

Caseïna

La **caseïna** es desnaturalitza, és a dir coagula, a pH 4,6. Per tant, la seua determinació consisteix a separar-la de la resta de constituents mitjançant un tractament amb tampó acètic-acetat. La quantitat de nitrogen en el líquid filtrat (on es trobaran la resta de proteïnes) permet calcular la quantitat de caseïna si prèviament s'ha determinat el nitrogen total de la mostra.

El procediment consisteix a tractar la quantitat adient de mostra amb tampó acètic-acetat escalfant suaument. La fracció precipitada de caseïna i greix se separa per filtració. En el líquid recollit es determina el nitrogen (nitrogen no caseínic, NNC) pel mètode convencional (mètode Kjeldahl). També cal determinar el nitrogen total (NT). La diferència permet calcular el nitrogen degut únicament a la caseïna. Aquest valor es pot transformar directament en percentatge de caseïna fent ús del factor de conversió corresponent:

$$\text{Caseïna (\%)} = 6,38 (\text{NT} - \text{NNC})$$

Lactoglobulines

Les lactoglobulines són proteïnes específiques de cada espècie animal. La seua identificació i quantificació és útil per establir la puresa d'una llet o derivat, o bé la composició de mesclades. Aquesta informació és primordial en la detecció de frau. L'anàlisi de lactoglobulines en els formatges n'és un exemple.

Els formatges de llet de cabra o d'ovella es poden adulterar amb quantitats significatives de llet de vaca, que és més barata. La detecció d'aquesta possible adulteració es basa en el fet que les lactoglobulines de la llet de vaca presenten major mobilitat electroforètica que les lactoglobulines de les llets d'ovella i cabra.

El procediment consisteix a triturar la mostra problema i posar-la en digestió amb tampó àcid acètic-acetat per a la separació de la caseïna. Se centrifuga i se separa el sobrenedant (sèrum) que conté les lactoglobulines. Tot seguit es processa el sèrum per la tècnica d'electroforesi.

Segons el procediment oficial³⁰ cal aplicar la mostra i procedir al desenvolupament electroforètic sobre un gel de poliacrilamida, utilitzant com a electròlit un tampó de pH 8,3 (trishidroximetil aminometà/glicina). Per a la detecció cal derivatitzar amb el reactiu Blau

³⁰ RD 1553/1991

Coomassie R-250, i mesurar densitomètricament les bandes originades. Les bandes més allunyades del punt d'aplicació de les mostres corresponen a les lactoglobulines de la llet de vaca.

El mesurament de les altures o àrees ens donarà el contingut de cadascuna de les fraccions de llet (vaca, cabra o ovella), si prèviament s'han processat patrons. Aquest mètode permet detectar un mínim del 3% de llet de vaca en llets de cabra o d'ovella.

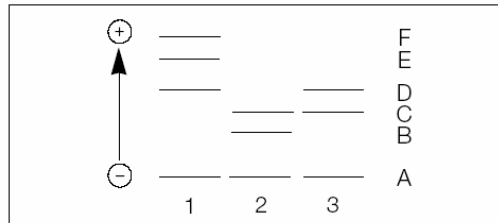


Diagrama electroforètic de les proteïnes de sèrum 1) llet de vaca, 2) llet de cabra, 3) llet d'ovella. A) seroalbúmina (BSA). B) β -lactoglobulina de cabra. C) α -lactoalbúmina (cabra i ovella). D) α -lactoalbúmina de vaca i β -lactoglobulina d'ovella. E) β -lactoglobulina B de vaca. F) β -lactoglobulina A de vaca.

3.4. Acidesa

Una vegada extreta de l'animal, i si la llet no es conserva adequadament, l'acidesa s'incrementa amb el temps fonamentalment a causa de la formació d'àcid làctic. Aquest àcid s'origina en la transformació microbiana de la lactosa. Per tant, el mesurament de l'acidesa d'una llet és una estimació de la seua qualitat higiènica. Per aquesta raó, la determinació de l'acidesa és molt important des del punt de vista industrial.

Les mesures potenciomètriques de l'acidesa són poc reproduïbles perquè el greix de la llet s'acumula en el porus de la membrana de vidre de l'elèctrode de pH. El mètode més fiable és la determinació volumètrica amb una base patró (NaOH) i utilitzant com a indicador fenolftaleïna. El resultat s'expressa com a grams d'àcid làctic (majoritari) per cada 100 ml de llet:

$$\text{acidesa} = \frac{V_{\text{NaOH}} C_{\text{NaOH}}}{V_{\text{llet}}/100} \cdot 90$$

On V_{NaOH} i C_{NaOH} són el volum (l) i la molaritat de la dissolució valorant consumida, respectivament, i V_{llet} és el volum de mostra (ml); 90 és el pes molecular de l'àcid làctic.

Exercici 13: S'agafen 20,0 ml d'una mostra de llet, s'addicionen 25 ml d'aigua destil·lada i s'homogeneïtza la mescla resultant. A continuació es valora utilitzant una dissolució de NaOH com a valorant i fenolftaleïna com a indicador, i se'n consumeixen 3,4 ml. Per a la valoració de la dissolució de sosa s'utilitza ftalat àcid de potassi. Si 0,2030 g de patró consumeixen 10,0 ml de NaOH, calculeu l'acidesa de la llet.

Resultat: 1,52 g/l.

3.5. Lactosa

La determinació es realitza després de desproteïnitzar la llet amb el reactiu àcid tungstènic. La lactosa es determina en la dissolució mitjançant una volumetria indirecta fent-la reaccionar amb cloramina T i l'excés de cloramina T amb iodur potàssic. Finalment es valora el iode generat amb tiosulfat.

El resultat s'expressa com a grams de lactosa monohidratada per cada 100 grams de mostra.

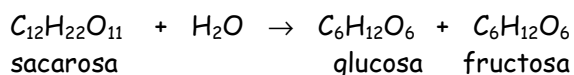
Exercici 14: A una mostra de 10,0 ml de llet s'addicionen 40 ml de reactiu tungstènic per realitzar la desproteïnitació i s'afora a 100 ml. Es filtra i s'agafen 10,0 ml del filtrat. A aquesta part alíquota s'addicionen 5 ml de iodur potàssic i 20 ml de cloramina T. S'agita i finalment es valora amb una dissolució de tiosulfat 0,04 N i se'n consumeixen 3,3 ml. Si la valoració d'un blanc ha consumit 9,5 ml de tiosulfat, calculeu el percentatge de lactosa en la llet.

Resultat: 4,5%.

3.6. Sacarosa

Una aplicació de l'anàlisi polarimètrica de sucres és la determinació de sacarosa en la llet. Les determinacions polarimètriques es realitzen mesurant l'angle de desviació de la llum que es produeix en incidir la llum polaritzada en una dissolució transparent. Per tant, la primera etapa és l'aclariment de la llet, la qual cosa exigeix la precipitació o coagulació de les proteïnes i d'altres substàncies presents. El procediment d'aclariment consisteix a la coagulació amb àcid acètic i la defecació amb acetat de plom, seguida de l'eliminació de l'excés de plom amb sulfat sòdic. També es pot utilitzar NH_3 per a la coagulació de les proteïnes, seguida de neutralització i defecació amb acetat de zinc; l'excés de zinc s'elimina amb ferrocianur. El precipitat de ferrocianur de zinc i potassi produït engloba la matèria orgànica coagulada.

La polarimetria és una tècnica no selectiva, però aprofitant la hidròlisi de la sacarosa es pot convertir en un procediment selectiu per a aquest sucre. La llet condensada ensucrada conté usualment lactosa i sacarosa; també hi pot haver una proporció de sucre invertit. S'anomena "inversió" el procés de desdoblament de la sacarosa (dextrogira) mitjançant hidròlisi per produir dextrosa (glucosa) i levulosa (fructosa). Aquesta inversió pot realitzar-se per escalfament en medi HCl. Una quantitat d'1 g de sacarosa origina per inversió 1,053 g de sucre invertit:



Per determinar la sacarosa s'utilitza el mètode de Clerget, o de doble polarització, que consta de dues etapes. En la primera es realitza la lectura polarimètrica del poder rotatori total de la llet, P_d . Aquesta lectura és funció de la quantitat de sacarosa, x , de la quantitat de lactosa, y , de la quantitat de sucre invertit, z , i dels poders rotatoris específics respectius dels tres sucres. En la segona etapa es realitza la lectura polarimètrica del poder rotatori de la llet després de la seua inversió, P_i . Aquesta lectura és funció de y , z i de la quantitat de sucre invertit que s'obté a partir de x . La diferència entre P_d i P_i proporciona directament el contingut en sacarosa, x . El percentatge de sacarosa ens el donarà:

$$\% \text{ sacarosa} = (P_d - fP_i) V / 0,878 d m$$

On d és la longitud de la cel·la (dm), m el pes de la mostra (g), V (ml) el volum al qual s'ha diluït la mostra després del tractament i f el factor de dilució en l'etapa d'inversió de la sacarosa. El factor de 0,878 és el resultat de la combinació dels poders rotatoris específics i el factor 1,053.

Exercici 15: Per a la determinació de sacarosa en una llet condensada es pesen 50 g, es mesclen amb aigua destil·lada a 80-90°C i després de refredar-ho fins a temperatura ambient es tracta amb 5 ml d'amoniac al 10% i es deixa en repòs 15 minuts. A continuació es neutralitza amb àcid acètic al 5%, s'agita i s'addiciona acetat de zinc i ferrocianur potàssic, es deixa en repòs i es filtra portant-ho a 250 ml. L'angle de desviació mesurat amb un polarímetre és 7,789°. A continuació es procedeix a la inversió de la sacarosa col·locant 40 ml de la dissolució anterior en un got amb 6 ml de HCl 6 M a 60°C durant 10 minuts. Es refreda a temperatura ambient i s'afora a 50 ml. Després de reposar 1 hora es mesura l'angle de desviació, que resulta ser de 0,389°. Calculeu el percentatge de sacarosa a la mostra i dedueïu la formula de Clerget.

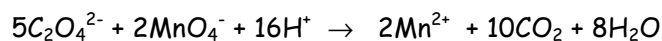
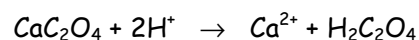
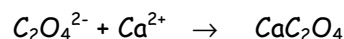
$d = 1,11$ dm; $[\alpha]_{\text{SACAROSA}} = +66,5^\circ \text{ml/dm g}$; $[\alpha]_{\text{GLUCOSA}} = +52,8^\circ \text{ml/dm g}$; $[\alpha]_{\text{FRUCTOSA}} = -93^\circ \text{ml/dm g}$; $[\alpha]_{\text{LACTOSA}} = +52,5^\circ \text{ml/dm g}$; $[\alpha]_{\text{SUCRE INVERTIT}} = -20,2^\circ \text{ml/dm g}$

Resultat: 42,5%.

3.7. Minerals: calci i fòsfor

En aquest apartat incloem els minerals propis de la llet com ara el Ca i el P. La determinació de **calci** es realitza després de la precipitació de les proteïnes amb un àcid (per exemple, àcid tricloroacètic) i posterior filtració mitjançant espectroscòpia d'absorció atòmica, addicionant a mostres i patrons una sal de lantà.

Un mètode alternatiu utilitzat per la seua senzillesa i per l'exactitud que proporciona consisteix a precipitar el calci com a oxalat, filtrar-ho, redissoldre el precipitat en medi àcid i valorar el $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ amb una dissolució patró de MnO_4^- :



El volum de permanganat es relaciona finalment amb el contingut de calci.

Exercici 16: S'agafen 50,0 ml de llet, i després de defecar-la amb àcid tricloroacètic se centrifuga i al líquid sobrenedant s'hi addiciona oxalat amònic i urea, i s'escalfa fins a l'ebullició. El precipitat obtingut es filtra i es redissol, i es valora a continuació amb una dissolució de permanganat 0,2000 M, consumint-se 4,5 ml. Calculeu el percentatge de calci en la llet en m/v.

Resultat: 0,18%.

Pel que fa a la determinació del **fòsfor** s'utilitza el procediment colorimètric ja descrit en el capítol V. En realitat aquest procediment és un mètode general per determinar fòsfor en diferents tipus de matrius, i els protocols d'anàlisi es diferencien únicament en el tractament previ de les mostres. Les mostres de llet es tracten amb àcid perclòric per a l'obtenció de fosfat, s'addiciona el reactiu molíbdic per a la formació del molibdat amònic i la reducció del derivat es du a terme amb amidol o hidrazina, i finalment es mesura l'absorbància del producte originat (blau de molibdè), cosa que permet la quantificació del fòsfor.

Exercici 17: Per calcular el contingut en fòsfor d'una mostra de llet s'addicionen a 4,0 ml de mostra i 1.0 ml d'àcid tricloroacètic al 5%. Se centrifuga i s'agafa el sèrum, i se'l porta a un volum de 25 ml. A una part alíquota de 0,5 ml s'addicionen 5 ml de NaHCO₃ 0,5 M, 5 ml de molibdat amònic al 15%. Finalment s'addiciona sulfat d'hidrazina, s'afora a 25 ml mesurant l'absorbància a 660 nm. La corba de calibratge es prepara de manera semblant. A partir de les dades de la taula calculeu el percentatge m/v de fòsfor en la llet.

Fòsfor (mg/l)	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	Mostra
Absorbància	0,177	0,284	0,397	0,508	0,621	0,415

Resultat: 0,02%.

3.8. Additius: clorurs i colorants

Entre els principals additius utilitzats en derivats lactis es troben el NaCl i els colorants.

L'addició de **NaCl** és comuna en alguns derivats com les mantegues o els formatges. La determinació de **clorurs** consisteix a extraure'ls de les mostres amb aigua calenta després de fondre-les o de triturar-les. Tot seguit el clorur es valora amb una dissolució patró de nitrat d'argent; la valoració es du a terme en presència d'unes gotes de dissolució de cromat (mètode de Mohr).

La presència de **colorants** és freqüent en derivats làctics, i especialment en els que contenen fruites o extractes de fruites, com ara iogurts o batuts. Normalment es combinen dins d'un mateix producte diferents colorants per reproduir el color desitjat. Per tant, resulta necessària una tècnica separativa per a la seua identificació i quantificació.

És significatiu el fet que els colorants més utilitzats en aquest tipus de preparats són hidrosolubles. Per aquesta raó, per a la seua anàlisi es tracta una quantitat de mostra en un medi tamponat, se centrifuga, i la determinació es realitza processant directament el líquid separat. La tècnica utilitzada és la cromatografia líquida en columna amb detecció per absorció molecular. Encara que menys utilitzada, la cromatografia de capa prima és una alternativa.

3.9. Contaminants: aflatoxines

En un sentit ampli podem incloure-hi des de contaminants associats a la presència de microorganismes (aflatoxines), fins a residus d'origen industrial, fitosanitaris... L'esquema de treball en l'anàlisi d'aquests composts és similar per a tots els possibles contaminants:

- ✓ precipitació de la fracció proteica
- ✓ extracció dels anàlits en un dissolvent orgànic, amb possible preconcentració per evaporació del dissolvent i posterior redissolució de l'extracte
- ✓ separació i detecció mitjançant una tècnica separativa, cromatografia o electroforesi.

El que diferencia el mètode analític aplicat en cada cas és la naturalesa química i l'interval de concentracions previsible. Com a exemple, s'exposa la determinació d'aflatoxines.

Les **aflatoxines** són contaminants naturals produïts per fongs. La seua presència en la llet es deu a l'alimentació del ramat amb productes contaminats. Com que són substàncies d'elevada toxicitat es controla que la seua presència es trobe per sota de certs nivells. La legislació europea fixa límits per al contingut d'aflatoxines, de les quals l'AFM₁, que és la més important en la llet i en els seus derivats, té un límit de 0,05 µg/kg.⁸

Per aïllar les aflatoxines el procediment seguit consisteix a centrifugar la llet i realitzar una extracció en fase sòlida amb una columna d'immunoafinitat. Aquest tipus de fase sòlida permet la retenció de les aflatoxines amb gran selectivitat, cosa que fa possible dur a terme la separació cromatogràfica directament, una vegada els anàlits s'elueixen de la columna d'immunoafinitat. La separació cromatogràfica es fa mitjançant cromatografia líquida de fase invertida amb una columna C₁₈, i la detecció és fluorimètrica (λ_{exc} 365 nm i λ_{em} 425 nm).

Capítol VII. Anàlisi de productes carnis

1. Introducció

El consum de carns i derivats està molt generalitzat entre l'espècie humana perquè aquest tipus d'aliments és ric en proteïnes d'alt valor biològic, vitamines, particularment del grup B, greixos i minerals. La relació de nutrients depèn de cada tipus de carn (vaca, ovella, porc, pollastre, etc.). A més, cada part d'un mateix animal manté diferents proporcions de nutrients, i si és el cas, de substàncies indesitjables. Així, les vitamines liposolubles tendeixen a acumular-se en teixits grassos, però els contaminants orgànics també ho fan.

Una bona part de la producció de carn és consumida directament, és a dir, que una vegada trossejada i classificada l'únic tractament que rep és la preparació per part del consumidor. Però també la carn es pot sotmetre a diferents tractaments per millorar-ne l'estabilitat i les característiques culinàries. Aquests tractaments sovint tenen una base tradicional però avui en dia estan totalment industrialitzats. Els més importants són la saladura, l'assaonament, el fumat i la cocció.

En l'elaboració industrial de productes carnis s'utilitzen nombrosos additius. El més freqüent és la sal comuna, que s'afegeix com a conservant i per millorar el sabor en tota mena de derivats. També hi són freqüents els nitrits i/o els nitrats (sòdics i potàssics) per la seua acció conservant, els citrats i ascorbats pel seu poder antioxidant, els fosfats i caseïnats que s'afegeixen per millorar-ne la textura, i també diversos colorants.

2. Presa i preparació de mostres

Cal diferenciar entre l'anàlisi directa sobre la matèria primera i l'anàlisi d'algun derivat. El primer cas és el més complex, ja que es tracta de mostres no homogènies. Les característiques del problema analític determinen com s'ha de fer el mostratge: de quants animals cal prendre mostra i en quins punts (teixits i òrgans). Respecte del segon, el nombre d'unitats a mostrejar i les quantitats a prendre se seleccionen segons criteris estadístics.

Un aspecte crític és la conservació de les mostres en condicions adequades, ja que alguns dels productes inclosos en aquesta categoria d'aliments tenen una estabilitat molt limitada. És aconsellable procedir al condicionament i mesurament just després de la presa de mostra. Quan això no és possible cal mantenir la mostra a baixes temperatures (congelades).

Una vegada obtinguda la mostra bruta es trossegen les diferents porcions i, si escau, es retiren pells, ossos, etc. Finalment s'homogeneïtza mitjançant trituració amb picadores. La mostra resultant, que serà una espècie de pasta o de farina, es guarda en flascons tapats per evitar-ne la pèrdua d'aigua, i es conserva refrigerada fins al moment de l'anàlisi.

Finalment, cal assenyalar que la majoria de les determinacions exigeixen la dissolució dels anàlits, la qual cosa s'aconsegueix bàsicament de dues maneres: mitjançant l'atac amb un àcid o mescla d'àcids (digestió humida), o per calcinació i posterior tractament de les cendres.

3. Determinacions d'interès en les carns i en els seus derivats

En la indústria alimentària de productes carnis són freqüents les determinacions generals com ara el contingut proteic o de greix, i també determinacions de composts utilitzats en la seua elaboració (additius). En altres aplicacions, com ara el control de la seguretat d'aquests productes, també s'han de determinar contaminants (fàrmacs, hormones i metalls tòxics).

Respecte de les determinacions de major interès industrial cal destacar les següents:

- ✓ aigua
- ✓ proteïnes
- ✓ greix
- ✓ vitamines
- ✓ minerals
- ✓ additius

3.1. Contingut d'aigua

El mètode oficial aplicable, atès que el contingut d'aigua en aquest tipus de mostres és relativament elevat (fins al 70%), és el mètode gravimètric (apartat 2.1, capítol III). Primerament se sotmet una quantitat adequada de mostra (aproximadament 5 g) a un pre-asseccament, tractant-la amb sorra i etanol a 60-80°C. Després s'introdueix en una estufa a (102 ± 2)°C en un corrent d'aire o al buit, fins arribar a un pes constant. La quantitat d'aigua en la mostra es calcula a partir de la diferència de pesos abans i després del tractament.³¹

3.2. Proteïnes

Tal com es va exposar anteriorment, el mètode general per determinar el contingut de proteïnes en aliments és el mètode de Kjeldahl (apartat 2.3, capítol III). A més del nitrogen proteic total, sovint cal determinar els nivells d'algunes proteïnes concretes, com ara el col·lagen. També, igual que en la llet i en els seus derivats, hi ha proteïnes específiques per a cada espècie animal, la qual cosa s'aprofita per obtenir informació relativa a les espècies de les quals procedeix la carn.³²

Exercici 18: Es comercialitza un derivat de porc amb un contingut mínim de proteïnes del 70%. Una mostra d'1,0500 g es tracta amb àcid sulfúric concentrat, i a continuació amb hidròxid sòdic; l'amoniac alliberat es recull en 25,0 ml de dissolució de sulfúric (1,0 ml del qual equival a 0,0542 g d'òxid mercuric). Determineu el volum màxim de sosa 0,5 N que es requereix per valorar l'excés de sulfúric si el producte compleix amb allò declarat en l'etiqueta.

Resultat: 8,22 ml.

³¹ AOAC 950.46.

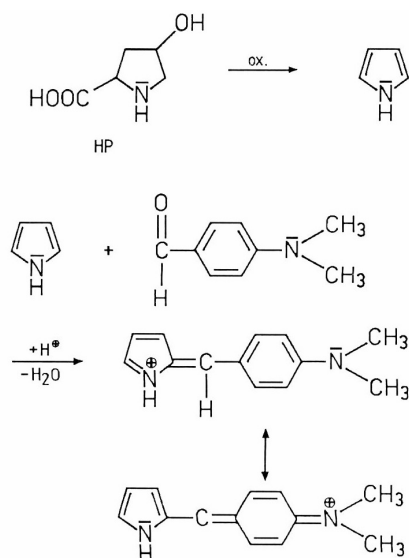
³² AOAC 928.08.

Col·lagen

El col·lagen és una de les proteïnes predominants en el teixit conjuntiu, el cartílag i els ossos dels animals. Quan se sotmet a escalfament, el col·lagen es transforma en gelatina. El col·lagen és de menor utilitat biològica, i difereix de la resta de proteïnes de la carn en la quantitat i proporció d'aminoàcids. Així, en el col·lagen els nivells de glicina, prolina, 4-hidroxiprolina i 5-hidroxilisina són molt superiors als que hi ha en els teixits musculars. De fet, l'hidroxiprolina es troba de manera pràcticament exclusiva en el col·lagen.

Es dedueix, per tant, que el mesurament del nivell de col·lagen, i més concretament del nivell de 4-hidroxiprolina (HP), és una bona estimació de la qualitat d'un derivat carni, ja que un elevat nivell d'aquest compost és indicatiu de la utilització de parts de menor interès nutricional (i de menor preu) en la seua elaboració.

Per a la determinació de la HP se sotmet la mostra a hidròlisi àcida amb àcid clorhídric a reflux, per alliberar la HP del teixit conjuntiu. Després de separar la fracció de greix, es neutralitza i es dilueix la fracció aquosa, que conté la HP. Aquesta fracció es tracta amb cloramina T. El producte d'oxidació origina composts de condensació amb el reactiu *p*-dimetilaminobenzaldehyd. Aquests composts són d'un color roig intens i poden ser determinats colorimètricament.



La determinació es fa mesurant l'absorbància a 558 nm.³³ La quantitat de HP es pot transformar en col·lagen multiplicant-la per un factor de 7,14, ja que el percentatge de HP en el col·lagen és del 14% (100/14 = 7,14).

³³ AOAC 990.26.

Exercici 19: Es trituren 2,9007 g de carn de corder i es tracten amb HCl concentrat durant 7 hores. Després s'ajusta el pH de les dissolucions entre 6 i 7 i es porta a 200 ml. Una part alíquota de 25 ml es dilueix en 250 ml amb aigua destil·lada. A 1 ml d'aquesta dissolució s'afegeixen 2 ml d'isopropanol, 1 ml de cloramina T i tampó de pH 6. S'agita i després de 10 minuts s'addicionen 3 ml d'àcid perclòric al 17,5% i 2 ml de *p*-dimetilaminobenzaldehyd, mantenint a 60°C durant 20 minuts. Finalment es porta a un volum total de 12 ml mesurant l'absorbància a 560 nm.

Per a l'obtenció de la corba de calibratge s'agafen parts d'alíquota (0,5, 1,0, 1,5 i 2,0 ml) d'una dissolució de 250 µg/ml d'hidroxiprolina i es porten a 25 ml. Un mil·lilitre de cadascuna d'aquestes dissolucions se sotmet al mateix tractament que la dissolució de la mostra. A partir de les dades de la taula calculeu el percentatge d'hidroxiprolina i de col·lagen en la mostra.

Dissolució	Patró 1	Patró 2	Patró 3	Patró 4	Mostra
Absorbància	0,123	0,219	0,308	0,416	0,202

La identificació del **tipus de carn** present en un determinat producte pot ser de gran interès tant per a la caracterització de mesclures com per a la detecció de frau. Com en el cas de llet i dels seus derivats, aquest tipus de proves es basen en la detecció de proteïnes específiques. Tot i que una caracterització completa requereix una separació cromatogràfica o electroforètica, existeixen tests de immunoassaig que permeten diferenciar entre carns de diferent origen. Els assajos es fan amb el líquid procedent de la maceració de les mostres. Cal fer una prova diferent per a cada tipus d'espècie assajada amb els antígens propis d'aqueixa espècie.

3.3. Greix

El més habitual és extraure el greix amb un dissolvent apropiat (hexà o èter de petroli) en un aparell de tipus Soxhlet, i després pesar l'extracte sec³⁴ (apartat 2.2, capítol III).

3.4. Vitamines

La determinació de vitamines, en general, està molt condicionada pel fet que aquestes siguin hidrosolubles o liposolubles. La diferència fonamental és el tractament de la mostra previ a la determinació. Tot seguit veurem en dos exemples a fi d'il·lustrar aquest punt:

- ✓ Determinació de vitamina A (retinol), liposoluble. És important en preparats carnis rics en greixos, i particularment en els que contenen fetge. En aquest cas, la vitamina A s'allibera de la mostra, que haurà d'estar finament triturada, per hidròlisi alcalina (a ebullició en presència de KOH en metanol). El retinol s'extrau amb èter, i posteriorment

³⁴ AOAC 991.36.

es determina espectrofotomètricament (a 310, 325 o 334 nm), o bé per cromatografia líquida. En el primer cas l'extracte s'ha de purificar fent-lo passar a través d'una columna d'alúmina.

- ✓ Determinació de vitamina B₁ (tiamina), hidrosoluble. L'anàlit s'extrau en medi àcid, per a la qual cosa es tracta la mostra amb H₂SO₄ a reflux, i tot seguit se sotmet a hidròlisi enzimàtica amb diastasa. Després de refredar-ho, diluir-ho i filtrar-ho per purificar, la dissolució resultant es tracta amb ferrocianur, cosa que origina tiocrom (blau). La determinació de la concentració de tiocrom en la dissolució final es fa mitjançant espectrofotometria o, atès que el tiocrom és fluorescent, mitjançant fluorimetria.

3.5. Minerals

S'utilitza el pes de les cendres obtingudes en la calcinació de la mostra com a estimació del contingut total en minerals. Respecte d'elements concrets, les determinacions es verifiquen després de lixiviar-los, generalment en medi àcid, i de filtrar-los. Aquest esquema de treball és també utilitzat per als metalls tòxics, per exemple Pb i Cd.

La tècnica analítica utilitzada depèn, lògicament, de l'element a determinar i del nivell de concentració previsible. La determinació de fòsfor es fa a terme pel procediment general descrit per a aquest element (apartat 3.10, capítol V). El Na i el K s'analitzen per fotometria de flama (apartat 3.10, capítol V), i la resta de metalls per espectrofotometria d'absorció atòmica o formant un derivat acolorit i amb posterior colorimetria.

3.6. Additius: clorur de sodi, nitrats i nitrits, caseïnes i caseïnats

Es consideren únicament els més freqüents i que no han estat exposats anteriorment.

NaCl

Es determina mesurant el nivell de clorurs. El mètode oficial³⁵ consisteix a tractar la mostra amb aigua calenta i àcid nítric per alliberar-ne els clorurs; també s'hi afegeix un agent que coagule les proteïnes (per exemple, acetat de zinc). A la dissolució resultant després de filtrar, en la qual es troba el clorur, se li afegeix un excés de dissolució patró de AgNO₃, de manera que precipita AgCl. La quantitat d'anàlit es determina per retrocés, i es valora l'excés de Ag⁺ amb dissolució patró de KSCN. Com a indicador s'afegeixen al medi de valoració unes gotes de dissolució de Fe³⁺ (mètode de Volhard).

Nitrats i nitrits

Aquests conservants es fan servir en alimentació des de fa segles, però avui se sap que poden reaccionar amb certes amines i produir nitrosamines, que són cancerígenes. Per tant, el seu contingut no ha de superar els valors màxims indicats en la legislació.⁶

Per a la seua determinació primerament se sotmet la mostra a digestió. En la bibliografia apareixen descrits diferents procediments, com per exemple el tractament amb bòrax i aigua

³⁵ AOAC 935.47.

calenta, seguit de la desproteïnitització. Per separar les proteïnes s'afegeixen dues alíquotes de dissolucions de ferrocianur i d'acetat de zinc, respectivament. Finalment es filtra i es treballa amb la dissolució.

Hi ha diferents alternatives per al mesurament de nitrats i nitrits en dissolució. Respecte dels nitrits, el mètode més conegut es basa en la reacció amb àcid sulfanílic i a-naftilamina.³⁶ El producte originat presenta una forta coloració rogenca, cosa que fa possible la determinació espectrofotomètrica.

D'altra banda, el total $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$, es pot determinar reduint prèviament el NO_3^- amb Cd metàl·lic utilitzant una columna farcida de Cd. Si prèviament s'ha determinat el NO_2^- , la diferència entre el total i la quantitat de NO_2^- permet calcular el contingut de NO_3^- .

Si només cal determinar el nivell de NO_3^- és preferible l'aplicació d'un mètode específic per a aquest ió. La formació d'un derivat acolorit amb brucina i mesurament de l'absorbància a 410 nm del derivat és l'opció recomanada. La determinació es fa seguint un procediment similar al descrit anteriorment per a l'extracció dels nitrats de la mostra.

Alternativament pot fer-se ús d'un elèctrode selectiu. En aquest procediment cal preparar una sèrie de dissolucions patró de NO_3^- i obtenir la corba de calibratge $E = f(\log a_{\text{NO}_3^-})$.

Com que és impossible conèixer la força iònica de la dissolució de la mostra, per a la determinació del nitrat es fa ús de l'addició estàndard. Es mesura el potencial (E_p) desenvolupat per la dissolució de la mostra (preparada tal com s'ha indicat anteriorment) i per una altra dissolució obtinguda en afegir un volum conegut (V_s) de dissolució patró de nitrat 0,1 M (E_s) a un volum (V_M) de la dissolució de mostra. El contingut de nitrats s'obté mitjançant l'aplicació de la següent expressió:

$$C_M = \frac{C_S V_S}{(V_M + V_S) 10^{\frac{-(E_S - E_P)}{|s|}} - V_M}$$

On el terme "s" és el pendent del calibratge obtingut anteriorment.

Caseïnes i caseïnats

La caseïna i els caseïnats són àmpliament utilitzats en embotits escaldats i en alguns aliments precuinats a base de carn, ja que són bons dispersants i, per tant, estableixen aquests productes. La caseïna i els derivats són fosfoproteïnes. Per això, la seua determinació consisteix a tractar la mostra amb aigua i centrifugar-la per separar-los d'altres composts fosforilats solubles. El precipitat, en el qual es troben les caseïnes i caseïnats, es tracta amb HClO_4 , de manera que s'origina una quantitat equivalent de fosfat. Finalment, es determina la concentració de fosfat resultant pel mètode general (apartat 3.10, capítol V).

³⁶ AOAC 973.31.

3.7. Contaminants

Entre els més importants cal assenyalar els metalls i les restes de fàrmacs (o els seus metabòlits). L'esquema general per a la determinació de metalls ja s'ha exposat en els capítols anteriors.

Pel que fa als fàrmacs, la qüestió es planteja de manera similar a altres contaminants orgànics: extracció dels anàlits amb un dissolvent orgànic i la preconcentració d'aquests per evaporació del dissolvent, purificació i finalment separació i detecció mitjançant una tècnica separativa, normalment cromatografia líquida o de gasos, en funció de les característiques fisicoquímiques de l'anàlit.

Capítol VIII. Anàlisi de metalls i d'aliatges

1. Introducció

La **metal·lúrgia** és l'activitat industrial dedicada a l'obtenció i elaboració de metalls i de les seues mescles a partir dels minerals. La metal·lúrgia és en realitat una pràctica molt antiga. Així, per exemple, els grecs i els romans eren autèntics experts en bronzes i llautons, encara que aquests aliatges ja eren coneguts des de molt abans. No obstant això, l'empenta industrial va arribar en el segle XVIII, en incorporar als forns d'elaboració el carbó de coc com a substitut de la llenya. Actualment la indústria metal·lúrgica produeix infinitat de materials de molt diverses característiques que fan possible la fabricació d'objectes d'extrema resistència mecànica, d'estructures metàl·liques lleugeres, o de peces de joieria de molt diversa aparença.

La metal·lúrgia del ferro és la més important des del punt de vista econòmic. El ferro és l'element base dels **acers**. Els acers ordinaris (no aliats) estan constituïts per ferro i quantitats variables de carboni, a més d'altres elements minoritaris. Aquests elements són sofre, fòsfor, manganès i silici. Les propietats físiques i químiques d'un acer varien amb la proporció dels elements minoritaris, però de manera molt especial amb el percentatge de carboni.

La presència de quantitats significatives d'altres metalls en els acers també en modifica substancialment les propietats. Així, el manganès millora la mal·leabilitat de l'acer, mentre que el crom augmenta la resistència a la corrosió, per la qual cosa les mescles de Fe (>50 % en pes) i crom reben el nom d'acers inoxidable (també hi poden haver quantitats variables de níquel). Per tant, els elements que trobem en els acers poden ser de dos tipus:

- ✓ elements presents en qualsevol tipus d'acer, i que a més del Fe són C, P, S, Si i Mn
- ✓ elements d'aliatge, és a dir, elements afegits per aconseguir materials amb propietats modificades, i que són fonamentalment Cu, Ni, Cr, V, Mo, Al i Ti.

Altres aliatges molt importants són els **llautons** i els **bronzes**. Els llautons són mescles coure-zinc amb un contingut mínim de coure del 58%, i de zinc del 5 - 40%. A més, s'hi poden afegir petites quantitats d'altres metalls, com ara el Pb, que augmenta la resistència mecànica. Els bronzes són aliatges coure-estany, amb continguts d'aquest últim element del 5 - 30%. S'hi poden trobar altres elements com ara l'alumini, el manganès o el fòsfor. Es tracta d'aliatges molt resistents a la corrosió i poc deformables, que s'utilitzen, per exemple, en la fabricació d'objectes d'art.

Finalment, en aquest capítol parlarem dels **aliatges emprats en joieria**, ja que aquests aliatges tenen una gran rellevància econòmica. L'or i l'argent són aliats amb altres metalls per donar-los diversos graus de duresa i coloracions (grogua, roja, blanca, etc.).

2. Presa i preparació de mostres

Hi ha moltes situacions que requereixen determinar la composició d'un o més elements amb elevada exactitud i precisió en mostres de naturalesa metàl·lica. Els controls analítics han de realitzar-se tant a les matèries primeres com als productes finals, i també al llarg dels processos d'obtenció, purificació i aliatge (control de processos).

En les determinacions que es duen a terme durant els processos d'obtenció dels metalls i aliatges la major dificultat de la presa de mostra està relacionada amb les enormes quantitats de material implicades (fins a centenars de tones diàries). A més a més, en certes aplicacions el conjunt de material a analitzar presenta un elevat grau d'heterogeneïtat. Per assegurar la representativitat de les mostres seleccionades cal aplicar acurats plans de mostratge. Aquest plans han d'assegurar la presa de fraccions en diferents punts del conjunt per reflectir les possibles variacions espacials. També, si visualment es detecten aquestes diferències, cal prendre partícules de diferent grandària o naturalesa, etc. En l'anàlisi de control de processos també cal fixar la freqüència de mostratge.

En el cas de l'anàlisi de productes finals, que poden ser tant objectes d'ús directe com materials que han de rebre un tractament posterior (planxes, barres, granulat), els principis són semblants, encara que l'heterogeneïtat és menor. El mostratge implica extraure porcions d'un o més punts en forma de llimadures, ferritges... Si el conjunt de matèria a estudiar està fos la presa de mostra és més fàcil, ja que només cal submergir una sonda per extraure la quantitat adient de mostra.

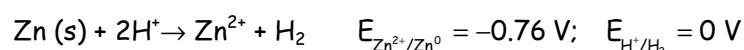
Al final d'aquest procés s'obtenen uns pocs centenars de grams, els quals són sotmesos a un procés de trituració per disminuir la grandària de partícula amb la finalitat de mantenir la representativitat amb uns pocs grams de mostra, ja que amb la instrumentació dels laboratoris no és pràctic treballar amb quantitats majors.

La trituració i mòlta es realitza amb trituradores i molins, respectivament. La grandària de partícula s'assegura utilitzant un tamís de pas adequat. Òbviament, els instruments utilitzats en la presa i tractament de les mostres han d'estar fabricats amb materials més durs que el material a mostrejar, i han de ser resistents a l'abració. A més, han de prendre's certes precaucions. Per exemple, si es desitja determinar el contingut en C d'un acer, la reducció de la grandària de partícula ha de fer-se en condicions que eviten escalfaments excessius, ja que en cas contrari podria produir-se la combustió d'aquest element.

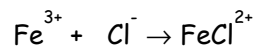
La conservació de les mostres fins al moment de la seua anàlisi no és tan crítica com en altres tipus de mostres tractades anteriorment, però cal mantenir-les protegides de factors externs (humitat, per exemple) per evitar alteracions químiques.

La majoria de les determinacions relatives a l'anàlisi de minerals, i també dels metalls extrets d'aquests i dels seus aliatges, impliquen la dissolució de les mostres mitjançant una digestió àcida, o bé mitjançant l'atac amb un fundent.

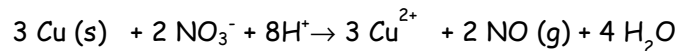
La dissolució de la mostra per via humida es realitza de manera general escalfant-la amb un àcid o mescla d'àcids, seleccionats en funció del tipus d'aliatge. Així, en el cas de metalls reductors l'atac amb un àcid no oxidant com ara el HCl és suficient, ja que el potencial del parell H^+/H_2 és més alt que el del metall:



En certes ocasions la dissolució de la mostra s'afavoreix en presència d'un anió capaç de formar complexos estables amb algun dels metalls de la mostra. Aquest és el cas de la dissolució d'acers, per als quals s'utilitza àcid clorhídric, ja que l'anió Cl^- forma complexos molt estables amb el ferro:



Però altres vegades pot ser necessària la utilització d'un àcid oxidant, com ara en la dissolució de materials de coure, que es fa amb àcid nítric:



Sovint es requereix una mescla d'àcids que combinen diverses accions, per exemple, l'oxidació i la formació de complexos. Les més utilitzades són la mescla nítricoperclòrica i l'aigua règia (clorhídric:nítric 1:3).

Diverses roques i minerals, i també certs aliatges ferrosos, no poden dissoldre's mitjançant atac àcid o bé ho fan molt lentament. En aquests casos cal el **tractament amb un fundent** àcid o bàsic. Aquest tractament de mostra resulta lent i complex, i està exposat a certs problemes com ara la contaminació causada per la utilització de grans quantitats de fundent o la pèrdua de metalls volàtils. Per això l'atac amb fundents està restringit a aquells materials per als quals no és possible utilitzar una digestió per via humida.

En certes aplicacions és possible treballar amb mostres sòlides. Aquest és el cas dels assajos que es fan per la tècnica de fluorescència de raigs X. Aquesta tècnica és àmpliament utilitzada en la indústria metal·lúrgica, i en general en l'anàlisi qualitativa d'elements metàl·lics. Precisament un dels avantatges respecte d'altres tècniques qualitatives és que no cal dissoldre les mostres.

3. Determinacions d'interès en metalls i d'aliatges

La caracterització de metalls i aliatges inclou tant l'anàlisi qualitativa com la quantificació dels diferents elements (metalls i no metalls) que hi poden estar presents. Tot seguit es tractaran alguns dels aspectes bàsics de l'anàlisi qualitativa i quantitativa. En punts successius s'exposen les determinacions bàsiques proposades per als components dels acers, i dels elements presents en altres aliatges no ferrosos d'ús comú (bronzes, llautons), i també la determinació de metalls nobles.

3.1. Anàlisi qualitativa

La tècnica més utilitzada per a la identificació dels components de mostres metàl·liques és la fluorescència de raigs X. Aquesta tècnica presenta alguns avantatges que la fan útil en l'anàlisi d'aquest tipus de mostres: es pot treballar amb mostres sòlides, i és una tècnica d'anàlisi multielemental. Tanmateix té algunes limitacions, com ara la falta de sensibilitat per a l'anàlisi de traces, i el fet de no detectar elements amb nombre atòmic inferior a 8.

Els raigs X són radiacions molt energètiques³⁷ produïdes per transicions electròniques de les capes més internes de l'àtom. Com que les transicions electròniques de les capes internes estan poc afectades per l'entorn químic, l'emissió de fluorescència és característica de cada

³⁷ Comprenen l'interval de longituds d'ona entre 10^{-5} i 100 \AA , encara que l'interval més utilitzat per les tècniques analítiques és $0,1\text{-}25 \text{ \AA}$.

àtom. Per aquesta raó, els espectres de fluorescència de raigs X proporcionen informació molt precisa respecte de la composició qualitativa d'una mostra.

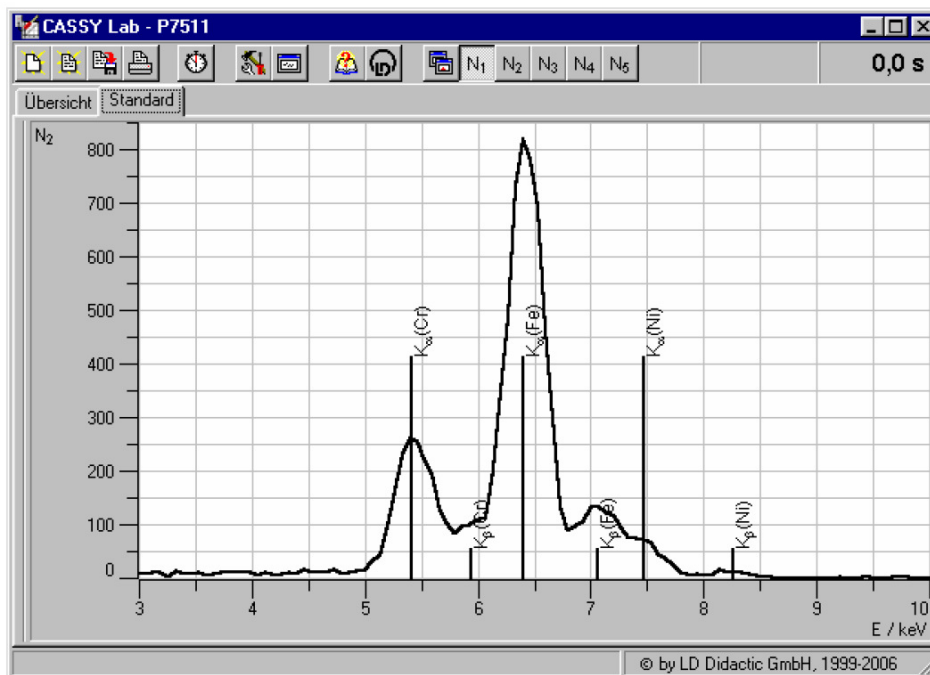
L'anàlisi qualitativa es basa en la identificació de les línies corresponents a les diferents transicions electròniques (sèries K, L, M), que s'emeten després de sotmetre la mostra a una radiació produïda per una font de raigs X; la longitud d'ona d'aquestes línies és característica de cada element.

Altres tècniques analítiques fan possible l'anàlisi de mostres sòlides, com ara l'espectrometria d'emissió d'arc i de guspira (o espurna). Aquestes tècniques es basen en el pas d'un corrent elèctric entre dos elèctrodes de tal manera que es produeix l'atòmització i l'excitació dels àtoms de la mostra. Com que els metalls són conductors de l'electricitat la mostra sòlida pot utilitzar-se com un dels elèctrodes, mentre que l'altre habitualment és de carboni.

En el cas de l'**espectrometria d'arc** els dos elèctrodes estan units a una font que crea una diferència de potencial, però com que aquests elèctrodes estan separats per un gas no hi ha flux d'electrons. Si els elèctrodes es posen en contacte hi haurà un pas de corrent que continuarà encara que se separen, gràcies a un increment de la temperatura per l'efecte Young.

Pel que fa a l'**espectrometria de guspira**, els dos elèctrodes estan units a un corrent d'elevada diferència de potencial, i els ions presents en el gas que separa els elèctrodes aconseguixen una elevada velocitat, per la qual cosa es produeixen col·lisions i nous ions i, com a conseqüència, un flux d'electrons. Els elèctrodes es posen incandescent la qual cosa proporciona majors temperatures que en el cas de l'arc.

Com a exemple es mostra l'espectre de raigs X d'un acer inoxidable on s'han identificat les línies corresponents al ferro, el níquel i el crom.



Espectre de fluorescència de raigs X on s'identifiquen les línies K_{α} i K_{β} corresponents a Fe, Cr i Ni

3.2. Anàlisi quantitativa

Les tècniques incloses en el punt anterior també es poden utilitzar amb finalitat quantitativa. La major dificultat és disposar de patrons adequats, ja que els efectes de la matriu són importants. En espectrometria d'arc i de guspira s'utilitza habitualment un patró intern per evitar els problemes causats per la falta de reproductibilitat.

Per això, l'anàlisi quantitativa de metalls es realitza habitualment mitjançant altres tècniques espectroscòpiques. Les més utilitzades són l'espectroscòpia d'emissió atòmica de flama, l'espectroscòpia d'absorció atòmica (bé amb atomització en flama o bé amb atomització electrotèrmica), i l'espectroscòpia d'emissió amb plasma acoblat inductivament. La selecció de la tècnica està en funció tant del tipus d'element com de la seua concentració. Així, els alcalins s'analitzen freqüentment per espectroscòpia d'emissió atòmica amb flama, i els elements no alcalins per espectroscòpia d'absorció atòmica amb flama. Si el nivell de concentració dels metalls és baix caldrà emprar una tècnica més sensible, com ara l'espectroscòpia d'absorció atòmica electrotèrmica, i si el que interessa és realitzar una anàlisi multielemental el més convenient serà utilitzar l'espectroscòpia d'emissió amb plasma acoblat inductivament.

Un cas especial es l'anàlisi d'elements com l'arsènic, l'antimoni o el mercuri, que es determinen per tècniques atòmiques que realitzen l'atomització de l'element aprofitant-ne les característiques químiques, i que constitueixen unes potents eines per a la seua determinació: la tècnica de generació d'hidrurs i la tècnica del vapor fred.

La determinació d'ions metàl·lics en dissolució també es pot dur a terme mitjançant diverses tècniques electroanalítiques, com ara la voltamperometria o l'electrogravimetria.

Sovint, el nivell de concentració dels anàlits és suficientment alt per poder aplicar un mètode clàssic (volumètric i gravimètric) si el nivell d'interferències baix. També es disposa de nombrosos procediments colorimètrics, com ara la tradicional determinació de ferro amb *o*-fenantrolina.

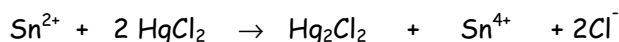
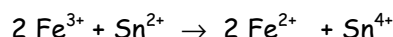
A continuació es descriuran els procediments analítics habitualment emprats en la indústria. La majoria són clàssics, encara que per la seua rapidesa i selectivitat s'estan imposant cada vegada més les tècniques instrumentals.

3.3. Ferro

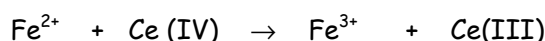
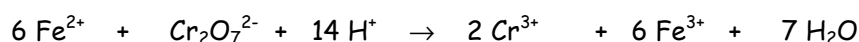
El ferro és l'element majoritari dels acers, amb percentatges en pes superiors al 50%. Per a la seua determinació en nombroses mostres ferroses es pot utilitzar una senzilla volumetria. En altres aliatges en què la concentració de Fe pot ser molt més baixa cal utilitzar procediments més sensibles.

Hi ha diverses opcions per a la determinació volumètrica de ferro, totes elles fonamentades en una reacció redox. L'esquema operatiu és el mateix: dissolució de la mostra, reducció del Fe^{3+} a Fe^{2+} , i valoració amb un agent oxidant patró com ara el permanganat, el dicromat o el ceri (IV). La dissolució de la mostra es du a terme en un medi fortament àcid i en presència de HCl (apartat 2).

Per reduir el Fe^{3+} cal utilitzar un reductor previ com ara Sn(II) o una columna reductora de Jones (que conté una amalgama de Zn). En cas d'utilitzar Sn(II) cal eliminar l'excés de reductor amb HgCl_2 abans de procedir a la valoració:



Finalment es valora el Fe^{2+} amb una dissolució patró de MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ o Ce(IV) :

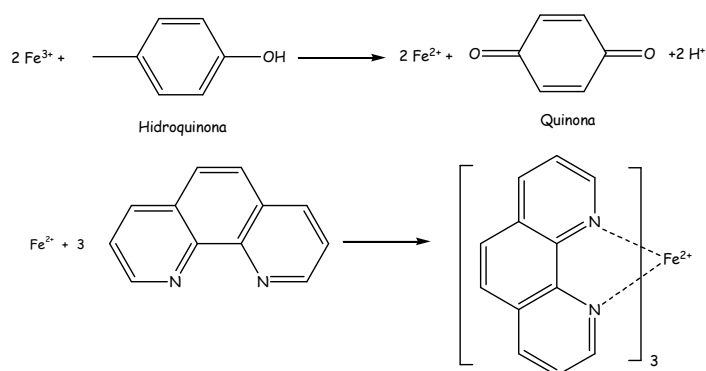


La primera és una reacció autoindicadora, mentre que si els valorants són $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ o Ce(IV) s'utilitza difenilamina i *o*-fenantrolina, respectivament, per a la detecció del punt final. Les condicions de treball han d'ajustar-se segons la reacció de valoració aplicada. A més a més, aquestes reaccions no són específiques del ferro i, per tant cal tenir en compte les possibles interferències, sobretot en aliatges en què aquest no és l'element majoritari. Les interferències més serioses es deuen a la presència de titani i de vanadi.

Així, si el contingut de Ti és elevat (acers al Ti) la utilització del reductor de Jones ha de descartar-se, ja que amb aquest reductor el Ti (IV) també es pot reduir a Ti(III) i reaccionar posteriorment amb el valorant. Pel que fa al V, aquest element el redueix el Hg_2Cl_2 a vanadil VO^{2+} el qual es pot oxidar amb MnO_4^- , encara que no amb $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ si el pH és adequat.

Per a la determinació de menors quantitats de ferro es requereix la utilització de procediments més sensibles, com ara l'espectroscòpia d'absorció atòmica de flama o la colorimetria després de la formació prèvia d'un derivat amb *o*-fenantrolina.

La formació del derivat amb *o*-fenantrolina també requereix la reducció prèvia del Fe^{3+} a Fe^{2+} , que es pot realitzar amb hidroquinona.



El producte de la reacció presenta una forta coloració rogenca, cosa que fa possible la determinació de ferro mesurant l'absorbància a 508 nm.

3.4. Carboni i sofre

Carboni

Tal com s'ha indicat en l'apartat 1, el percentatge de carboni en un acer té gran importància tècnica perquè és determinant de les seues propietats mecàniques. En els materials ferrosos el carboni pot existir com a grafit (lliure) i combinat en forma de carbur. En general es determina el contingut total de carboni, que és inferior al 0,7%. Variacions de l'ordre del 0,1% canvien substancialment les propietats de l'acer. Per tant, per a la quantificació d'aquest element han d'aplicar-se mètodes suficientment sensibles i reproduïbles.

La quantificació de carboni en acers es basa en la combustió de la mostra en atmosfera d'oxigen, de manera que el carboni es transforma en CO_2 . Posteriorment es determina la quantitat de CO_2 originada mitjançant un procediment gravimètric, conductimètric, etc.

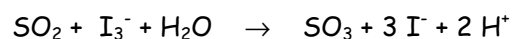
Per a la combustió s'utilitza un tren de combustió on la mostra se sotmet a un escalfament a elevada temperatura (1000 - 1100°C) i en corrent d'oxigen. L'equip incorpora elements per purificar l'oxigen, és a dir, per eliminar traces de CO_2 o d'aigua que hi pogueren haver. El CO_2 originat durant la combustió de la mostra l'arrossega el mateix corrent d'oxigen i es recull amb un absorbent o es dirigeix fins a un instrument de mesura. L'aparell de combustió també està proveït d'absorbents per a la retenció d'altres composts produïts durant la combustió com ara SO_2 (originat pel sofre de la mostra) de manera que s'eviten possibles interferències.

En la determinació gravimètrica el CO_2 es recull en un adsorbent prèviament pesat. Alternativament, el CO_2 pot determinar-se mitjançant un detector de conductimetria, ja que la diferència de conductivitat respecte d'una cel·la de referència és proporcional a la quantitat de CO_2 originada per la mostra. També es pot fer servir amb la mateixa finalitat un espectròmetre d'infraroig (IR) proveït d'una cel·la de flux.

Sofre

Els procediments proposats per determinar el sofre d'un acer tenen el mateix principi que en el cas del carboni: la combustió de la mostra i la posterior quantificació del SO_2 originat. Una possibilitat és transformar el SO_2 en SO_4^{2-} fent circular el gas a través d'una dissolució oxidant; tot seguit l'anió sulfat es quantifica gravimètricament com a BaSO_4 . Aquest és un mètode exacte però és bastant lent, de manera que no és apropiat com a mètode de rutina.

La determinació volumètrica és més ràpida. El SO_2 es reté en una dissolució de I_2/I^- , i posteriorment el iode en excés es valora amb $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:



Una altra possibilitat és afegir IO_3^- automàticament al medi de reacció que ja conté iodur, de tal manera que el iode generat ($\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$) el consumeix el SO_2 a mesura que progressa la combustió. L'addició de IO_3^- es controla automàticament mitjançant una cèl·lula (sensor), que a través de la mesura del color de la dissolució ajusta el flux d' IO_3^- a la quantitat de SO_2 . Com a indicador s'utilitza midó, de manera que un color blau persistent indica el punt final.

També es pot fer ús de detectors conductimètrics o d'infraroig per augmentar la rapidesa de l'anàlisi. Aquestes opcions són les utilitzades durant el control dels processos de fabricació d'acers, tal com s'explica a continuació.

Determinació simultània de carboni i sofre: control del procés d'obtenció d'acers

L'obtenció de ferro a partir d'un mineral es fa als alts forns. Des del punt de vista químic aquesta transformació consisteix a grans trets en la reducció a elevada temperatura del ferro de la matèria primera a ferro metàl·lic, amb el carboni com a reductor (carbó de coc, que actua també com a combustible). També cal afegir un fundent per afavorir l'eliminació de la ganga.

Evidentment, el ferro que s'obté durant aquest procés no és pur, sinó que conté altres elements procedents de les matèries primeres o del fundent. Els elements que més influència tenen en les propietats del producte obtingut són el carboni i el sofre.

La inevitable presència de carboni i de sofre fa que el producte que s'obté durant aquesta primera etapa no tinga utilitat directa. Per això en una segona etapa se n'ajusta el contingut en un forn elèctric (afinat). Amb aquesta finalitat es fa servir un corrent d'oxigen, que a la temperatura de treball (fins a 3.000°C) provoca la combustió de les impureses. Cal conèixer el nivells de carboni i sofre al llarg d'aquest procés, per adoptar les correccions precises a fi d'obtenir el producte desitjat. Quan s'arriba al producte amb la qualitat adient es buida el forn, i es repeteix el procés amb una nova partida de material.



Des d'un punt de vista analític, el control d'aquest procés requereix mètodes analítics d'exactitud i precisió elevada, i suficientment ràpids com per tenir informació química del producte pràcticament en temps real. Això fa que l'opció preferida siga la detecció dels productes de combustió per espectroscòpia d'infraroig amb un equip no dispersiu. Així la quantificació del CO_2 i del SO_2 es fa simultàniament i en uns pocs segons. Periòdicament es prenen mostres d'acer directament a la boca del forn, tal com es mostra en la figura.

Preses de mostres durant l'obtenció d'acer.

3.5. Fòsfor

La determinació de fòsfor que major exactitud aporta per a aquest tipus de mostres és la gravimètrica, basada en la precipitació del PO_4^{3-} amb molibdat amònic. El fosfomolibdat amònic originat, després del tractament tèrmic a 450°C, es transforma en $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{MoO}_3$. Aquesta determinació requereix aproximadament 0,5 g de mostra, que cal dissoldre prèviament amb HNO_3 a ebullició.

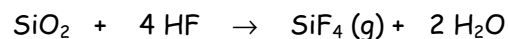
Alternativament, el fosfomolibdat amònic es pot determinar colorimètricament si es transforma en blau de molibdè (apartat 3.10, capítol V).

Exercici 20: Es van pesar 1,4200 g d'una mostra d'acer, es van dissoldre i es precipitaren com a fosfomolibdat amònic per determinar el fòsfor. El precipitat es va redissoldre i reprecipitar ara com a molibdat de plom; aquest últim precipitat pesava 0,0820 g. Calculeu el percentatge de P_2O_5 en la mostra i el seu factor gravimètric.
Resultat: 0,093%; 0,0161.

3.6. Silici

Per a la determinació de silici s'aprofita que la sílice és insoluble en medi àcid, la qual cosa permet separar-la de la resta dels elements. Així, en el procediment recomanat es tracten entre 1 i 5 grams de mostra (segons el contingut previsible de Si) amb H_2SO_4 , $HClO_4$, HCl o HNO_3 o bé una mescla d'àcids (la selecció del tractament dependrà dels metalls que hi puga haver). La mostra s'escalfa fins a l'ebullició, a continuació s'hi afegeix aigua, de manera que tots els elements quedaran en dissolució, bé com a anions (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , etc.) bé com a cations metàl·lics (Fe^{3+} , etc.) mentre que el Si romandrà com a SiO_2 , que és extraordinàriament poc soluble (només es dissol amb HF , cosa que origina SiF_4). Després es procedeix a la filtració de la sílice, i tot seguit es tracta tèrmicament i es pesa.

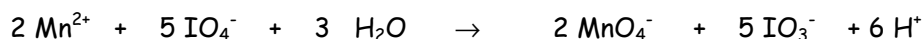
En treballs de gran precisió, una vegada pesada la sílice, el residu es tracta amb HF per volatilitzar-la:



Per tant, si la sílice contenia impureses, aquestes quedaran com a residu. La diferència de pes donarà directament el contingut de SiO_2 .

3.7. Manganès

El manganès d'un acer pot determinar-se amb precisió i exactitud adequades fins i tot a concentracions baixes després de la transformació en MnO_4^- , ja que aquest ió presenta una forta coloració amb un màxim d'absorbància a 550 nm. Amb aquesta finalitat cal dissoldre la mostra (1 g aproximadament) amb HNO_3 i escalfar. Tot seguit s'hi afegeix un agent oxidant fort, com ara el persulfat ($S_2O_8^{2-}$) o el periodat (IO_4^-):



La presència de metalls lleugerament acolorits (Ni, Cu) no pertorba si es fa un blanc amb la mostra, però en presència de quantitats importants de Cr (tal seria el cas d'acers inoxidable) aquest és oxidat a Cr(VI) que pot produir un error significatiu perquè a la longitud d'ona corresponent al màxim d'absorbància del MnO_4^- també absorbeix l'ió $Cr_2O_7^{2-}$.

Aquest problema pot resoldre's realitzant una determinació multicomponent, és a dir, mesurant a dos λ , ja que les absorbàncies són additives i, per tant, la resolució del sistema d'equacions proporcionarà ambdues concentracions:

$$\begin{aligned}(A_M)_{\lambda_1} &= (\epsilon_{\text{MnO}_4^-})_{\lambda_1} b [\text{MnO}_4^-] + (\epsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}})_{\lambda_1} b [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \\ (A_M)_{\lambda_2} &= (\epsilon_{\text{MnO}_4^-})_{\lambda_2} b [\text{MnO}_4^-] + (\epsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}})_{\lambda_2} b [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]\end{aligned}$$

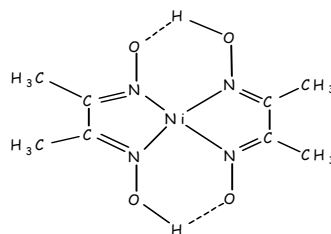
Si el percentatge de manganès és elevat pot determinar-se volumètricament amb un reductor com ara el Fe^{2+} segons la reacció descrita en el punt 3.3.

Exercici 21: El manganès contingut en un acer es determina oxidant-lo a permanganat. Es pren una mostra de 2,5038 g, es dissol en àcid i s'oxida. El permanganat format es redueix amb 25 ml de dissolució 0,05 M de Fe(II), i l'excés d'aquesta es valora amb permanganat 0,02146 M amb un consum de 8,0 ml. Calculeu el percentatge de Mn en l'acer.

Resultat: 0,17%.

3.8. Níquel

El níquel es quantifica tant gravimètricament com colorimètricament amb dimetilgloxima (DMG). Es dissol la mostra amb una mescla de HCl i HNO_3 , tal com s'ha explicat repetidament, i s'afegeix DMG i àcid tartàric ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$). L'àcid tartàric forma complexos molt estables amb el Fe, de manera que evita la precipitació del Fe_2O_3 , ja que la precipitació del níquel es du a terme en medi amoniacal. Finalment, el precipitat es filtra, es renta i se seca a 100-120°C.



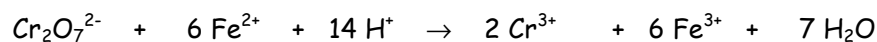
Dimetilgloximat de níquel

Si el percentatge de níquel és baix (< 1 %) pot determinar-se per espectroscòpia d'absorció atòmica o bé colorimètricament amb dimetilgloxima, que origina un complex roig-rosat amb l'anàlit soluble en dissolvents orgànics.

3.9. Crom

La determinació de crom es basa en la seua oxidació amb persulfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) en medi àcid i en presència de Ag^+ , que actua com a catalitzador. Posteriorment es mesura l'absorbància del dicromat originat a 455 nm. Tal com hem esmentat adés, cal esperar interferències significatives per part del Mn; en aquests casos és preferible una determinació multicomponent.

Alternativament, si el percentatge de crom és elevat, el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ pot determinar-se volumètricament amb un reductor com ara el Fe^{2+} , després de destruir l'excés de persulfat per ebullició:



En aquesta determinació ha de tenir-se en compte la presència de V(IV), ja que el VO^{2+} es pot oxidar a VO_3^- , que també reaccionaria amb el Fe^{2+} :



Aquesta interferència es pot evitar si com a agent valorant s'utilitza MnO_4^- i la valoració es realitza per retrocés.

Exercici 22: Es pesen 1,0353 g de mostra d'acer que conté l'1% de Cr i el 0,5% de V. La mostra, després de dissolta, s'oxida amb persulfat en presència d'argent, i l'excés de persulfat s'elimina per ebullició.

a) Calculeu l'error que es produirà en la determinació volumètrica de crom si aquesta es realitza de manera directa amb una dissolució de Fe(II) 0,05 M.

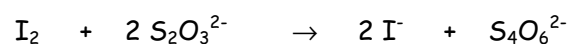
b) I si es realitza una valoració afegint 15 ml de Fe(II) 0,05 M i valorant l'excés de permanganat 0,01 M?

Resultat: 17%; 0%.

3.10. Coure

Des de temps prehistòrics, el coure ha estat considerat com un dels elements més útils per a la humanitat, i bé directament o bé a través dels seus aliatges, s'ha utilitzat en la producció d'infinitat d'objectes (utensilis domèstics, cables elèctrics, revestiments, etc.).

El procediment més adequat per a la determinació del coure depèn de la seua concentració. Quan s'hi troba en un elevat percentatge és suficient aplicar un mètode volumètric en què el Cu(II) es tracte amb iodur produint iodur de coure (I) i iode; el iode format es determina per valoració amb tiosulfat emprant midó com a indicador:



Si la quantitat de Fe és elevada, aquest element pot interferir-hi, ja que també reacciona amb el I^- alliberant I_2 , però la interferència s'elimina afegint-hi NaF, ja que l'anió F^- emmascara el ferro.

Una altra possibilitat (vàlida per a percentatges de Cu entre el 0,1% i el 100%) és l'electrodeposició sobre un càtode de Pt. La mostra es dissol amb HNO_3 , se submergeixen en la dissolució l'ànode i el càtode, i s'aplica un potencial adequat per a l'electrodeposició de Cu^{2+} al càtode. El procés es prolonga fins que desapareix el color blau del coure en dissolució. El pes de l'elèctrode donarà la quantitat de Cu en la mostra.

Si a més la mostra conté Pb, a l'ànode s'electrodepositarà com a PbO_2 . D'aquesta manera es poden quantificar Cu i Pb, que són els elements majoritaris dels llautons.

Si el Cu hi és en forma de traces cal fer ús necessàriament de mètodes instrumentals alternatius, com ara l'espectroscòpia d'absorció atòmica o la voltamperometria, o bé mitjançant una colorimetria després de la derivatització amb ditizona, tècniques que presenten menors límits de detecció.

Exercici 23: Es dissol una mostra de llautó que conté el 75,02 % de coure i l'1,95 % de plom i que pesa 0,8025 g.

a) Si es dilueix la dissolució a 100 ml i se'n prenen 20 ml, quin volum de tiosulfat 0,1102 M cal emprar per determinar el coure mitjançant addició de iodur potàssic i valoració del iode alliberat?

b) Quin volum de permanganat 0,01098 M caldrà per a la determinació del plom present en els 0,8025 g de la mostra si es precipita aquest com a cromat de plom, es dissol en àcid, es redueix el cromat amb 25 ml de Fe(II) 0,0400 M i es valora l'excés de Fe(II) amb permanganat? Escriviu totes les reaccions que hi tenen lloc.

Resultat: 17,2 ml; 14,09 ml.

3.11. Alumini

L'alumini és la base de nombrosos aliatges, ja que per les seues característiques s'utilitza àmpliament en la fabricació d'infiniat d'utensilis domèstics, embolcalls, ponts i grans construccions, avions, automòbils, etc. Açò es deu, entre altres raons, al fet que es tracta d'un metall de baixa densitat, per tant, resulta molt apropiat per a la construcció d'estructures lleugeres. A més, és fàcil d'obtenir i molt fàcil de laminar i modelar.

Per dur a terme la determinació d'alumini el mètode més exacte consisteix a precipitar-lo com a hidròxid, i tot seguit sotmetre'l a tractament tèrmic, pesant-lo com Al_2O_3 . Per poder aplicar aquest procediment gravimètric, però, el percentatge d'alumini ha de ser elevat.

Si la seua concentració és molt baixa, el mètode gravimètric no és apropiat i cal utilitzar un mètode instrumental, entre els quals el mètode recomanat és la colorimetria o fluorimetria després d'un tractament de l'alumini amb aluminó, morina o alitzarina. L'aluminó és una sal ferrosa de l'àcid aurintricarboxílic. Es tracta d'un colorant orgànic que forma laques amb l'hidròxid d'alumini de color rosa pàl·lid. Una alternativa és realitzar la colorimetria emprant alitzarina S en medi amoniacal, ja que forma amb l'alumini un derivat de color roig. El tercer procediment consisteix a la formació d'un derivat amb morina (pentahidroxi flavona) que presenta una forta fluorescència de color verd a pH àcid.

3.12. Or

La indústria joiera és molt potent econòmicament. La puresa de l'or es mesura en quirats, de tal manera que l'or pur conté 24 quirats i l'or de primera llei 18 quirats. Pel que fa als aliatges

d'argent, antigament la seua puresa es mesurava en diners (l'argent pur té 12 diners, i cada diner és divisible en 24 grans), i actualment s'expressa en mil·lèsimes.³⁸

Al nostre país la comercialització d'or es realitza bàsicament amb peces de primera llei (18 quirats), sempre que hagen passat els controls analítics d'un laboratori autoritzat. Segons la legislació espanyola³⁹ es marquen com a peces de primera o de segona llei en funció del seu contingut en or (primera llei = 750 mil·lèsimes i segona llei = 585 mil·lèsimes).

El toc és un procediment visual, semiquantitatiu i no destructiu d'anàlisi metal·lúrgica, destinat específicament a la determinació de la llei d'una peça d'or o d'argent. Consisteix en la comparació visual de les marques fetes sobre una pedra de color negre pel fregament tant de la peça problema com d'una altra o d'altres prèviament calibrades; la llei de la primera serà aproximadament igual a aquella el calibre de la qual resulte més semblant. El mètode es coneixia ja en temps de la Grècia clàssica, però potser és molt anterior. L'utilitzaren regularment miners, orfebres, argenters i canvistes al llarg de la història, almenys fins a la consolidació dels procediments químics d'anàlisi, ja ben avançat el segle XIX.

Independentment d'aquest antecedent semiquantitatiu, les peces actualment se sotmeten a un control analític rigorós i, encara que hi ha procediments alternatius, com ara l'espectroscòpia d'absorció atòmica o la fluorescència de raigs X. El procediment de referència per a les peces d'or consisteix en una gravimetria, i per a les d'argent en una volumetria (mètode de Volhard).

El mètode d'anàlisi d'or s'anomena copel·lació, i és un procediment heretat de l'alquímia. Consisteix a mesclar la peça amb plom i realitzar un "paquet" que es col·loca en una copel·la fabricada a partir de cendres d'os. A continuació la copel·la s'introdueix en una mufla i en presència d'un corrent d'aire a alta temperatura (1000°C durant 30 minuts) es produeix la fusió dels metalls que es volatilitzen o queden adsorbits a les parets de la copel·la porosa en ser oxidats els metalls vils (no nobles). Per tant, el "botó" resultant d'aquest procés únicament contindrà Au i Ag.

A continuació el "botó" es lamina, s'enrotlla i es tracta amb àcid nítric 1:4 fins que es completa la reacció, i després amb àcid nítric 1:1 10 minuts a fi de dissoldre l'argent. Com que aquest àcid no pot oxidar l'or, roman en estat metàl·lic. Finalment l'or pur obtingut s'asseca a 700°C i es pesa.

³⁸ Les joies d'argent són de primera o de segona llei segons si tenen 925 o 800 mil·lèsimes.

³⁹ Llei 17/1985, sobre objectes fabricats amb metalls preciosos.

Capítol IX. Anàlisi de pintures

1. Introducció

De manera genèrica pot dir-se que les pintures són materials fluids que, estesos sobre una superfície i després d'un procés d'asseccament o enduriment, proporcionen una pel·lícula sòlida que pot complir diverses funcions, bàsicament protecció i decoració.

La utilització de pintures data d'èpoques remotes. Les pintures es preparaven a partir de diverses combinacions de substàncies naturals, segons la civilització i el període històric, com ara minerals —sobretot òxids de ferro o lapislàtzuli—, resines i ceres naturals, albúmina d'ou, etc. Com és lògic, el nostre interès se centrarà en les pintures de producció industrial, que inclouen com a components nombrosos productes sintètics, i que per tant comparteixen pocs ingredients amb les pintures d'èpoques passades.

La producció industrial de pintures data del segle XIX, i ja a mitjan segle XX estava generalitzada als països industrialitzats; en l'actualitat constitueix un sector de gran pes econòmic.

Els **ingredients bàsics** d'una pintura són:

- ✓ pigments i càrregues
- ✓ adhesius
- ✓ dissolvent o mescla de dissolvents

Els ingredients es mesclen en la proporció adequada, de manera que formen una dispersió homogènia i estable. A més, en les pintures habitualment s'incorporen un seguit d'additius que compleixen diverses funcions, com per exemple estabilitzants o fungicides.

Els **pigments** són partícules de diversos materials amb una grandària controlada, que proporcionen a la pintura color, brillantor, opacitat i protecció de l'oxidació atmosfèrica. El color depèn de la naturalesa química dels materials seleccionats com a pigments. S'utilitzen nombrosos composts tant inorgànics com orgànics.

Entre els pigments inorgànics destaquen diversos òxids, carbonats, sulfats, cromats, molibdats, etc. Pel que fa als orgànics destaquen les anilines i les ftalocianines. Encara que actualment la majoria dels colorants orgànics són sintètics, també s'utilitzen alguns colorants d'origen natural, el més conegut dels quals és l'àcid carmínic. Aquest compost s'extrau de l'insecte cotxinilla, i a més de la fabricació de pintures té nombroses aplicacions industrials, per exemple com a colorant alimentari. A continuació veurem alguns exemples de pigments classificats segons el color que proporcionen:

- ✓ blancs: destaquen TiO_2 , ZnO o PbSO_4
- ✓ negres: la majoria dels pigments es preparen a partir de carbó
- ✓ vermells: utilitzen diverses mescles d'òxids de Fe , Cu o Pb ; entre els orgànics destaca el carmí
- ✓ blaus i verds: la majoria són composts orgànics sintètics derivats de la ftalocianina o de l'antraquinona
- ✓ grocs: sobretot mescles de PbCrO_4 , PbSO_4 i PbO en diverses proporcions.

A més a més, hi ha un seguit de **pigments especials** que aporten altres característiques. Així, s'utilitzen materials metàl·lics, com ara l'alumini, el coure o el bronze finament dividits, ja que proporcionen una brillantor metàl·lica a les superfícies pintades. També hi ha pigments de substàncies fluorescents o fosforescents, que proporcionen efectes visuals especials, per exemple lluminositat a la foscor (pintures per a senyalització viària).



Juntament amb els pigments s'utilitzen una sèrie de composts, més barats i de menor poder de recobriment, per abaratir costos i ajustar algunes propietats de la pintura (viscositat, brillantor, etc.). Es tracta de substàncies com ara el CaCO_3 , el BaCO_3 o el talc, i que s'anomenen càrregues.

Els **adhesius** són materials que uneixen les partícules de pigments i les càrregues de manera homogènia i estable a la superfície pintada (aglutinats). Es tracta generalment de resines bé naturals o bé sintètiques. Les resines naturals són mesclades complexes de substàncies (àcids carboxílics, olis, terpens) produïdes per vegetals, com per exemple gomes, ambre i oli de llinosa.

Les resines sintètiques alquídiques, polièster, poliuretà, epoxi, acríliques, etc., són les més utilitzades en l'actualitat.

Un dels paràmetres més importants en la fabricació de pintures és la relació següent:

$$\frac{\text{Volum de pigments} + \text{Volum de càrregues}}{\text{Volum de pigments} + \text{Volum de càrregues} + \text{Volum d'adhesius}} \times 100$$

Ja que les propietats del producte depenen d'aquesta relació.

Els **dissolvents** s'utilitzen per dissoldre els adhesius i proporcionar una viscositat adequada. Poden ser dissolvents orgànics o més sovint mesclades, bàsicament alcohols, èters, esters, cetones, hidrocarburs alifàtics o aromàtics, o bé aigua. Els dissolvents i els adhesius constitueixen el vehicle de la pintura.

El procés d'assecatment o enduriment d'una pintura consisteix en la simple evaporació del dissolvent o bé en diverses reaccions químiques entre els adhesius.

Finalment, els **additius** són substàncies de diversa naturalesa que s'afegeixen en petites quantitats a la pintura amb diverses finalitats, per exemple, evitar la formació de bromera (antiespumants), com a biocides, estabilitzants, etc.

2. Presa i tractament de mostres

El procés de mostratge es fa seguint els criteris estadístics habituals per establir el nombre d'envasos i increments en el producte acabat, freqüència del mostratge en línies de producció que operen en règim continu, etc.⁴⁰

Durant l'emmagatzematge, i donat que moltes pintures contenen dissolvents orgànics, si no es prenen les precaucions necessàries, aquests es poden evaporar i ocasionar errors significatius en les determinacions. En particular, si no és possible realitzar l'anàlisi immediatament després de la presa de mostra cal seleccionar les condicions de conservació pel que fa a l'envàs, que ha de ser hermètic i d'un material inert. A més, les mostres s'han de mantenir refrigerades.

Pel que fa a la preparació de les mostres, el fet més significatiu és que la pràctica totalitat de les determinacions requereixen la separació de la pintura en les seues diferents fraccions, és a dir, pigments i càrregues, adhesius i dissolvents. Amb aquestes fraccions es duen a terme les diferents proves, directament o bé després d'un tractament posterior.

Per a la **separació de pigments i de càrregues** es procedeix a la ultracentrifugació d'una quantitat coneguda de mostra, de manera que totes les partícules (càrregues + pigments) queden dipositades en els fons del tub de centrifugadora. Si la pintura és molt viscosa cal afegir prèviament a la mostra un dissolvent per afavorir la separació. Aquest diluent sol ser tetrahidrofurà en pintures amb dissolvents orgànics, i H₂O en pintures a l'aigua.

El residu obtingut es filtra i purifica a base de reiterats rentatges amb porcions del dissolvent utilitzat com a diluent, i se sotmet després a tractament tèrmic per eliminar les restes de líquid. Finalment es pesa el residu obtingut, que ens donarà directament la massa total de pigments + càrregues. Totes les determinacions que afecten aquests components es duen a terme amb aquest residu.

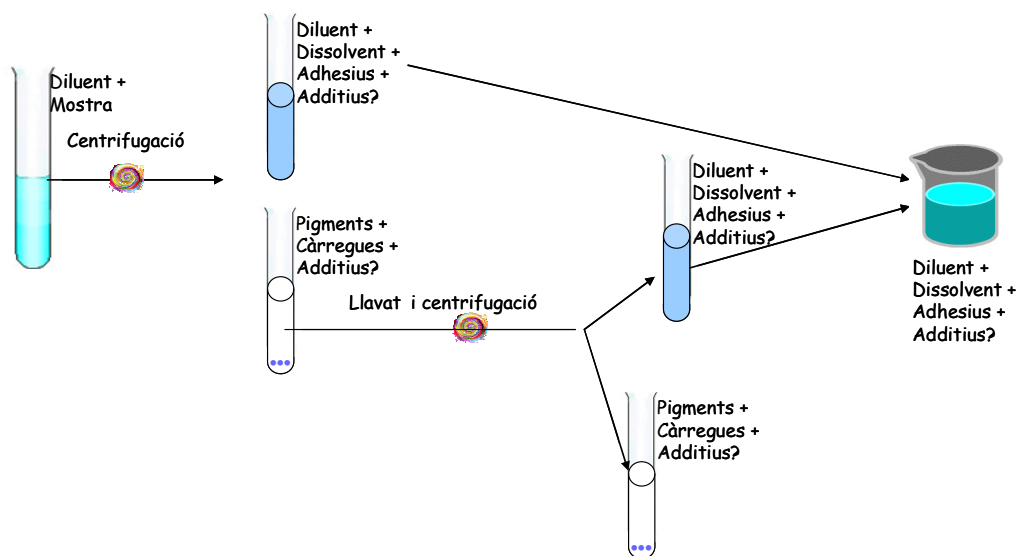
D'altra banda, el líquid sobrenedant, i també les diferents fraccions utilitzades en la purificació dels pigments, s'agrupen, i sobre elles es determinen els altres components.

La **separació d'adhesius i dissolvents** s'aconsegueix mitjançant destil·lació al buit. En el destil·lat es recolliran els dissolvents propis de la pintura i, si és el cas, del dissolvent utilitzat com a diluent. Sobre aquest líquid es procedirà a la identificació i/o quantificació dels dissolvents. En el residu arreplegat després de la destil·lació es trobaran els adhesius.

Els additius, en funció de la seua naturalesa química, poden quedar en una o altra fracció.

L'esquema de treball es resumeix en la figura.

⁴⁰ ISO 1513; ISO 15528.



Tot i que en la pràctica poden donar-se situacions més complexes (per exemple, que una part de l'adhesiu no se solubilitze i quede juntament amb els pigments), l'esquema anterior es pot considerar com el més general.

3. Caracterització de pintures

L'anàlisi de pintures és molt important en diferents àmbits com ara el control de qualitat dels productes industrials, el desenvolupament de nous productes o la caracterització de pintures desconegudes. Evidentment, a més de la caracterització química, també és important mesurar certs paràmetres físics que s'utilitzen com a estimadors de les propietats d'un producte: viscositat, densitat, poder de recobriment, brillantor, el temps d'assecat a l'aire o la grandària de les partícules en dispersió.

Respecte de la composició química, les determinacions més importants per a cada fracció de la mostra són:

- ✓ quantitat i tipus de pigments i de càrregues
- ✓ quantitat i tipus d'adhesius (tipus de resina, quantitat de monòmer, grau de polimerització)
- ✓ tipus i proporció de dissolvents.

Ocasionalment cal realitzar proves per determinar el tipus i/o la proporció d'algun additiu.

3.1. Anàlisi qualitativa de pigments i de càrregues

Una caracterització completa de la fracció de pigments i càrregues requereix les següents proves específiques:

- ✓ anàlisi elemental (inorgànics)

- ✓ anàlisi de grups funcionals (orgànics)
- ✓ anàlisi de formes cristal·lines.

Anàlisi elemental

Es tracta d'establir quins elements estan presents, com pas previ abans d'establir la identitat dels pigments de la pintura. Així, si es detecta Ti, pot establir-se que amb una elevada probabilitat la pintura conté TiO_2 .

La tècnica més utilitzada en anàlisi elemental és la fluorescència de raigs X (apartat 3.1, capítol VIII). Aquesta tècnica és apropiada per identificar la pràctica totalitat dels elements utilitzats com a pigments i càrregues, particularment tots els metalls que constitueixen els pigments inorgànics. També és útil en la identificació d'una àmplia varietat de pigments orgànics que són sals de composts orgànics, per exemple ftalocianina de Cu en pintures verd-blavenques. Una important excepció seria el carboni utilitzat en pintures negres.

Com sempre, i alternativament, es pot fer ús de l'espectroscòpia atòmica, però cal dissoldre prèviament els pigments, la qual cosa requereix procediments molt dràstics, generalment un tractament amb fundents, ja que la majoria dels pigments són molt insolubles.

Exercici 24: De la fracció de pigments obtinguda després de fraccionar una mostra de pintura comercial aplicant el tractament adient es va sotmetre una porció de 0,1879 g a fusió i atac àcid. La dissolució resultant s'aforà fins a un volum de 100 ml. La concentració de Pb en la dissolució es determinà mitjançant espectroscòpia d'absorció atòmica, i resultà ser de $2,6501 \cdot 10^{-3}$ M. Si la quantitat inicial de pigments era 2,3381 g, quin és el percentatge d'òxid de plom (PbO_2) en els pigments?
Resultat: 33,7%.

Anàlisi de formes cristal·lines

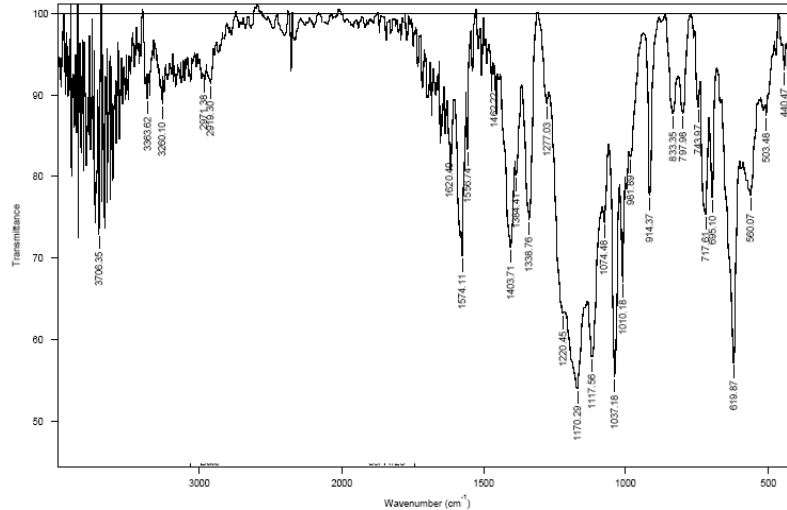
Es tracta d'establir les diferents varietats en què es troba un determinat tipus de pigment en la mostra; per exemple, les distintes varietats cristal·logràfiques d'un òxid d'un metall. Aquesta informació no es pot deduir de l'anàlisi elemental.

La tècnica analítica utilitzada és la difracció de raigs X. Aquesta tècnica permet establir les distàncies d'espaiat cristal·lí, paràmetre característic de cada forma cristal·lina. L'anàlisi es realitza directament sobre una petita quantitat de la fracció de pigment separada utilitzant un difractòmetre de raigs X.

Anàlisi de grups funcionals

En aquest cas s'obtenen els espectres d'infraroigs. Aquests espectres proporcionen, a través de la posició de bandes característiques, informació sobre els tipus d'enllaç i de grups funcionals. La identitat dels pigments es determina per comparació de l'espectre de la mostra

amb els de la biblioteca d'espectres. A títol d'exemple, en la figura es mostra el registre de la malaquita ($2\cdot\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$), un pigment natural de color verd.



Espectre d'infraroig de la malaquita

3.2. Anàlisi quantitativa de pigments i de càrregues

El primer paràmetre d'interès és la quantitat total de pigments + càrregues. Per tant, es procedeix a pesar la fracció una vegada separat el vehicle tal com s'ha indicat en l'apartat 2.

Si es pretén la quantificació d'un determinat pigment inorgànic, per exemple, la quantitat d'òxid d'un metall, l'opció més emprada és la quantificació per una tècnica d'espectroscòpia atòmica després de dissoldre la mostra.

Per a la quantificació de pigments de tipus orgànic s'utilitza l'espectroscòpia d'absorció molecular, tenint en compte que aquestes molècules presenten absortivitats molars molt intenses. En aquest cas, la fracció de pigments es tracta amb un dissolvent o mescla de dissolvents orgànics. Una vegada dissolts, els pigments es quantifiquen i es mesura l'absorbància a la longitud d'ona característica d'aqueix pigment. Si la pintura conté una mescla de pigments cal fer una determinació multicomponent.

3.3. Adhesius

La identificació d'adhesius es realitza, després de la separació d'aquests, mitjançant espectroscòpia infraroja. L'espectre d'infraroig permet obtenir informació sobre el tipus d'adhesiu, a través de les bandes característiques de cada tipus de resina; per exemple, bandes degudes a grups epoxi o grups ester, etc. Per a l'obtenció de l'espectre és suficient dipositar sobre un vidre apropiat unes gotes de la fracció obtinguda després de separar els pigments, i esperar que s'evapore el o els dissolvents.

També és de gran utilitat la cromatografia líquida en la seua modalitat de permeació, ja que la fase estacionària (generalment inert) discrimina els components de la mostra segons la seua grandària. Açò permet obtenir informació sobre la distribució de grandàries moleculars en una mostra donada (quantitat de monòmer lliure, grau de polimerització, etc.). A més indirectament, els cromatogrames obtinguts aporten informació sobre el tipus de resina, ja que la distribució presenta un perfil característic.

En ambdós casos és possible utilitzar les tècniques assenyalades amb finalitat quantitativa per estimar, després del calibratge, la quantitat de resina present. No obstant això, el paràmetre de major interès és la quantitat total d'adhesius, ja que, tal com s'ha indicat, aqueix paràmetre, i més concretament la seua relació respecte al total de pigments + càrregues, és de gran interès. Com en el cas anterior, aquesta determinació implica el fet de pesar la fracció d'adhesius, una vegada evaporats els dissolvents.

3.4. Dissolvents

L'anàlisi de dissolvents es verifica sobre la fracció d'aquests, després de la separació de càrregues, pigments i adhesius.

Com que es tracta de dissolvents orgànics, la caracterització es pot realitzar mitjançant espectroscòpia d'infraroig. Alternativament es pot utilitzar amb la mateixa finalitat un instrument de cromatografia de gasos acoblat a un espectròmetre de masses.

Per a la quantificació dels dissolvents, la tècnica més útil és la cromatografia de gasos, ja que les substàncies a determinar són volàtils. En aquestes aplicacions, un detector d'ionització de flama proporciona l'exactitud i la sensibilitat adequades.

3.5. Additius

Tal com s'ha assenyalat anteriorment, els additius emprats en les pintures poden tenir finalitats molt diferents i, per això, ser de naturalesa molt diversa. Precisament la seua naturalesa és el que determinarà en quina fracció s'identifiquen i/o quantifiquen. Tan sols en comentarem dos exemples característics:

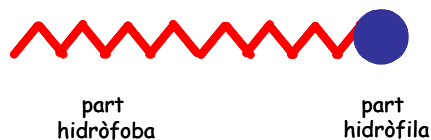
- ✓ Anàlisi d'activadors: es tracta generalment de metalls o sals que acceleren la polimerització en el procés d'assecamment d'una pintura. La seua determinació es verifica sobre la fracció de pigments/càrregues, habitualment utilitzant tècniques d'espectroscòpia atòmica.
- ✓ Tensioactius: s'utilitzen com a estabilitzants, en formar micel·les que envolten els pigments. Com que les micel·les presenten càrregues del mateix signe es repel·leixen entre elles, cosa que n'evita l'atapeïment. La seua determinació es realitza en la fracció obtinguda després de la separació de pigments. L'estudi de les tècniques utilitzades en la identificació i quantificació de tensioactius s'abordarà detalladament en el capítol X.

Capítol X. Anàlisi de productes tensioactius i detergents

1. Introducció

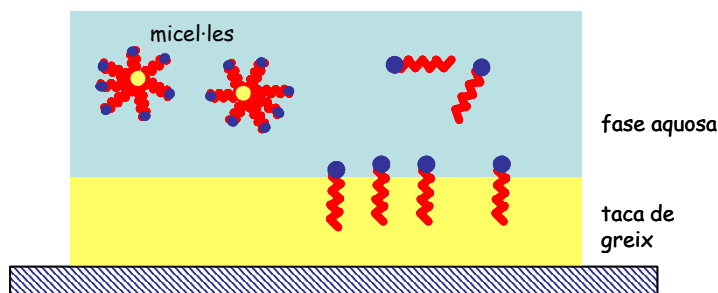
Els **detergents** són productes industrials que s'utilitzen en la neteja de tota mena d'objectes, i que contenen tensioactius com a components bàsics, juntament amb altres ingredients que milloren la seua acció. Aquests productes s'utilitzen en diferents àmbits (domèstic, indústria alimentària i àmbit sanitari).

Químicament, els tensioactius són composts asimètrics amb una part hidròfila i una altra d'hidròfoba. La part hidròfoba és una cadena alifàtica lineal o ramificada, que en general conté entre 10 i 18 àtoms de carboni. En els tensioactius naturals predominen les cadenes lineals, mentre que en els sintètics i els derivats del petroli predominen les ramificades. La part hidròfila és un grup polar, per exemple de caràcter àcid com un sulfat, un sulfonat o un carboxilat, o bàsic com una amina, un amoni quaternari o un ió piridínic. La part hidròfila és la responsable de la solubilitat dels tensioactius en aigua.



A causa d'aquesta doble estructura els tensioactius presenten propietats molt interessants. Així, en presència de dues fases immiscibles orienten cadascun dels grups a una fase diferent i s'acumulen en la interfase. D'aquesta manera disminueix la tensió superficial. En dissolució aquosa, i per sobre d'una certa concentració, els tensioactius s'organitzen formant micel·les. Les micel·les poden formar associacions amb altres constituents, és a dir, que canvien la solubilitat i l'estat d'altres constituents. Aquest comportament explica l'efecte detergent dels tensioactius.

Un exemple en pot ser una taca de greix dipositada sobre una superfície, que és precisament la superfície a netejar. En contacte amb una dissolució de concentració prou elevada de tensioactiu dissolt es formen micel·les que allotgen al seu interior microgotetes del greix, de manera que formen una emulsió estable. Evidentment, la neteja de la superfície es completa amb l'arrossegament de l'emulsió.



El tensioactius es classifiquen segons la naturalesa de la part hidròfila en:

- ✓ tensioactius aniònics, en què el grup hidròfil està carregat negativament; aquests grups poden ser carboxilats (sabó), alquilsulfats o alquilbenzè-sulfats ($-SO_3^-$), etc.; són els composts més utilitzats
- ✓ tensioactius catiònics, en els quals el grup hidròfil està carregat positivament; són sobretot sals d'amoni quaternari
- ✓ tensioactius no iònics, que són composts sense càrrega neta, com ara els alcohols etoxilats
- ✓ tensioactius amfòters, que presenten alhora càrrega positiva i negativa i es comporten com a anions o cations en funció del pH del medi; hi destaquen les betaines.

Generalment, en els detergents comercials s'utilitzen mescles de diferents tensioactius.

A més de tensioactius, els detergents contenen altres components entre els quals cal destacar els coadjuvants o reforçadors, que tenen la finalitat d'ablanir l'aigua per precipitació (carbonat), la formació de complexos (EDTA, fosfat, citrat...) o el bescanvi iònic (zeolites...), blanquejants oxidants com ara el perborat sòdic i el percarbonat sòdic, que reaccionen amb l'aigua alliberant peròxid d'oxigen que a pH bàsic actua com a oxidant, els blanquejants basats en l'alliberament de clor o òptics, els enzims (proteases i lipases), que catalitzen la descomposició de la brutícia de tipus proteínic, els controladors de bromera, etc. També hi ha substàncies que s'hi afegeixen per ajustar la composició o l'aparença del producte (càrregues). Finalment cal assenyalar la incorporació, en el cas dels detergents líquids, de composts auxiliars com ara urea o isopropanol, que s'utilitzen per incrementar la solubilitat i la miscibilitat de tots els components en aigua.

A més dels detergents hi ha una categoria de productes anomenats netejadors, que s'utilitzen en la neteja i manteniment de superfícies com ara sòls, cristalls, objectes de fusta etc., i que juntament amb els anteriors inclouen ingredients més específics com ara ceres o dissolvents orgànics.

2. Presa i preparació de mostres

Si es tracta de detergents líquids, abans de prendre la mostra cal agitar-los per obtenir una mostra homogènia. En el cas de detergents sòlids, cal prendre precaucions si es tracta de productes no homogenis, per assegurar la representativitat de la mostra (per exemple, agafar mostres a diferents nivells dels contenidors).

Respecte del tractament de mostres, si cal referir el resultat de l'anàlisi a l'extracte sec el primer pas és asseca la mostra per escalfament. Per a la posterior dissolució dels tensioactius el procediment més comú consisteix a tractar el residu sec amb etanol. Els tensioactius i certs additius solubles passen a la fase etanòlica, i en queda un residu sòlid constituït per composts inorgànics utilitzats com a additius (sals, zeolites, etc.). Les determinacions poden realitzar-se en aquestes dues fraccions o bé procedir a nous fraccionaments.

Així, la fracció etanòlica amb els tensioactius es pot fraccionar mitjançant resines bescanviadores d'anions o cations per retenir els tensioactius aniònics o catiònics, respectivament. Una altra opció és afegir un reactiu capaç de formar un parell iònic amb el tensioactiu, i posteriorment extraure el parell iònic format amb un dissolvent orgànic. Si el tensioactiu és no iònic l'extracció es pot dur a terme directament.

3. Caracterització de detergents

En moltes aplicacions relatives a la caracterització de detergents industrials cal conèixer els tipus de tensioactius i/o les concentracions en què s'hi troben. També hi ha un conjunt de determinacions d'interès referides als additius. A títol d'exemple s'explicaran les següents:

- ✓ identificació de tensioactius
- ✓ quantificació de tensioactius (total, biodegradabilitat i individualitzada)
- ✓ altres determinacions: alcalinitat.

3.1. Anàlisi qualitativa

Una primera aproximació a l'anàlisi qualitativa és identificar els grups funcionals presents en la fracció etanòlica. La tècnica més habitual és l'espectroscòpia infraroja. Aquesta tècnica permet extraure informació sobre la naturalesa dels tensioactius que hi ha (derivats de benzè, del xilè, alifàtics, etc.). Si és d'interès, també es pot registrar l'espectre de la fracció insoluble, però la identificació dels elements presents en aquesta fracció es fa habitualment per fluorescència de raigs X.

També és possible identificar els tensioactius mitjançant el mesurament dels temps de retenció o de migració després d'una separació per cromatografia o per electroforesi capil·lar, respectivament.

3.2. Anàlisi quantitativa

Total

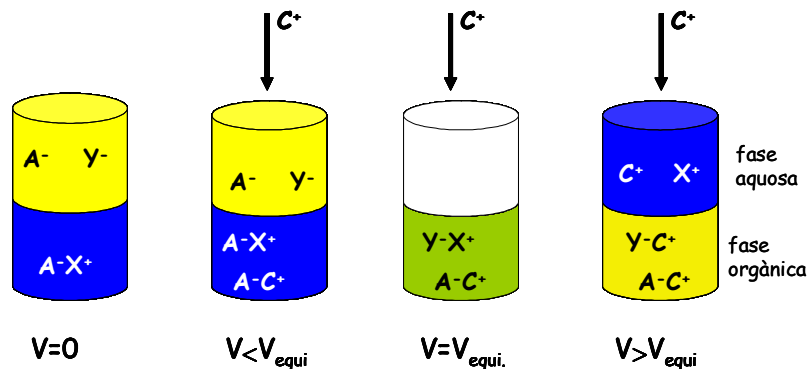
El percentatge total de tensioactius dins de cada categoria (aniònics, catiònics, etc.) és una estimació rutinària d'interès per avaluar l'eficàcia d'un producte. Els resultats s'expressen referits al tensioactiu majoritari del producte. Com a exemple, exposarem la determinació del total de tensioactius aniònics, ja que són els més utilitzats.

Amb aquesta finalitat pot fer-se ús d'una valoració en dues fases, utilitzant una dissolució patró de tensioactiu catiònic (C^+) com a valorant, que pot ser clorur de benzetonil o bromur d'hexadeciltrimetilamoni, i una mescla d'indicadors també iònics (X^- i Y^-).

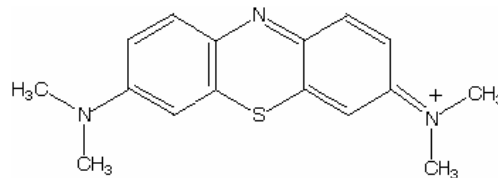
A l'inici de la valoració la major part del tensioactiu aniònic (A^-) està en la fase aquosa amb l'indicador aniònic, i en la fase orgànica es troba una petita quantitat del parell iònic format entre el tensioactiu i l'indicador catiònic (A^-X^+). Quan comença la valoració el valorant catiònic afegit forma una quantitat equivalent de parell iònic amb l'anòlit (A^-C^+), el qual s'extrau en la fase orgànica. En el punt d'equivalència l'indicador catiònic passa a la fase aquosa i es produeix un canvi de color de les dues fases. Quan s'afegeix un excés de valorant es forma el parell iònic entre el valorant i l'indicador aniònic (YC^+) que s'extrau en la fase orgànica, cosa que produeix un nou canvi de color. Els canvis observats permeten conèixer el volum del punt d'equivalència.

Els tensioactius catiònics es poden valorar mitjançant un procediment semblant, però afegint-hi un excés de tensioactiu aniònic i fent la valoració per retrocés.

A⁻ - tensioactius aniònics
 C⁺ - valorant
 X⁺, Y⁻ - indicadors



Una altra alternativa és determinar els tensioactius colorimètricament. La determinació consisteix a afegir a la dissolució etanòlica un excés d'un reactiu acolorit capaç de formar un parell iònic amb els tensioactius. El més conegut i utilitzat és el blau de metilè, que és un catíon i per tant, s'utilitza en la determinació dels tensioactius aniònics. El parell format s'extrau amb un dissolvent orgànic com ara el CH₃Cl. L'absorbància de la fase orgànica es mesura a 652 nm.



Blau de metilè

Els tensioactius catiònics es determinen colorimètricament amb blau de disulfina, que a pH 5 forma un parell iònic que s'extrau en un dissolvent orgànic i que presenta un màxim a 628 nm. Finalment, els tensioactius no iònics es determinen amb tiocianat de cobalt [Co(SCN)₂], amb el qual formen un parell iònic [R(OCH₂CH₂)_nOHCo²⁺ Co(SCN)₄²⁻] igualment extraïble amb un dissolvent orgànic, i que té un màxim a 620 nm.

Exemple 25: Per establir el percentatge de tensioactius d'un detergent comercial es van prendre 0,4356 g de producte sec, i es van tractar en un bany d'ultrasons amb 50 ml d'etanol. Després de filtrar la dissolució resultant es va tractar amb una dissolució etanòlica de blau de metilè i amb altres 50 ml de tetraclorur de carboni, i es va esperar 15 min fins a completar la reacció. Finalment es van prendre uns ml de la fracció del tetraclorur, i se'n va mesurar l'absorbància a 652 nm. El valor obtingut va ser 0,232. Prèviament es van preparar dissolucions patró de SDS (dodecilsulfat sòdic), que es van sotmetre al mateix procediment de derivatització/extracció. L'equació de la recta de calibratge obtinguda va ser $A = -0,002 + 0,213 C$ (C expressada en g/l). Calculeu el percentatge de tensioactius aniònics en la mostra. Resultat: 12,6%.

Per garantir un impacte mínim sobre el medi ambient, la comercialització d'un nou tensioactiu únicament s'autoritza si es demostra que els microorganismes el poden degradar adequadament. Aquesta capacitat es determina mitjançant assaigs de biodegradabilitat. D'acord amb la legislació⁴¹ un producte es considera adequat si té una biodegradabilitat mínima del 80% (degradació primària).

Per determinar aquest valor es mesuren els nivells de tensioactiu abans i després d'un procés de degradació simulada en una aigua residual sintètica. La diferència entre la quantitat de tensioactius abans i després del procés de degradació, i calculada com a percentatge, és la biodegradabilitat.⁴²

Així, per exemple, la quantitat de tensioactius aniònics es mesura com a quantitat de substàncies actives al blau de metilè (expressada com a grams de dodecilbezenosulfonat sòdic). Aquesta determinació, per tant, es basa en els principis descrits en el punt anterior. Els tensioactius s'han d'aïllar, després de dissoldre'ls amb etanol, en columna bescanviadora d'anions (apartat 2).

Individual

La quantificació individualitzada de tensioactius es fa aplicant una tècnica separativa, generalment cromatogràfica. El tipus de tècnica cromatogràfica i les condicions experimentals s'han d'ajustar per a la separació de grups de composts (aniònics, catiònics).

La cromatografia líquida és la tècnica més utilitzada, ja que el tractament previ de la mostra és més senzill. La separació de tensioactius iònics es pot aconseguir amb la modalitat de cromatografia iònica. No obstant això, per raons pràctiques la variant més utilitzada és la cromatografia de partició en fase invertida, que permet separar els tensioactius després d'haver format els respectius parells iònics amb un reactiu adient. La cromatografia de gasos s'aplica sobretot a la separació de tensioactius no iònics.

3.3 Altres determinacions: alcalinitat

En la fracció insoluble es determina l'alcalinitat. Aquest paràmetre és molt important per avaluar l'eficàcia detergent d'un producte. El pH resultant en dissoldre en aigua un producte detergent determina la forma química en què es trobaran els tensioactius en cas que aquests tensioactius presenten grups ionitzables. Si no es troben en la forma adequada l'eficàcia del producte serà menor que l'esperada. En els productes industrials es defineixen intervals òptims de pH, és a dir, intervals òptims d'alcalinitat.

L'alcalinitat es pot determinar mitjançant una valoració acidimètrica de la fracció insoluble en etanol quan aquesta es tracta amb aigua. La posterior valoració es fa amb un àcid patró fent servir fenolftaleïna com a indicador. El resultat s'expressa com a equivalents de OH⁻ per cada gram de mostra.

⁴¹ Reglament CE 648/2004.

⁴² Mètode OCDE de juny de 1976, ISO 11733.

Lliçó XI. Anàlisi de combustibles fòssils

1. Introducció

Dins d'aquesta categoria de productes es troben una sèrie de matèries que per combustió alliberen una gran quantitat d'energia, per la qual cosa s'utilitzen massivament com a combustibles amb finalitats molt diverses (transport, generació d'energia elèctrica o calefacció). Químicament, els combustibles fòssils són **hidrocarburs**, és a dir, composts formats per hidrogen i carboni; contenen també petites quantitats d'altres elements. Aquestes substàncies es formen a partir de matèria orgànica soterrada fa milions d'anys, sota capes de sediments a causa de la calor i la pressió creixent que exerceixen les capes de sediments acumulades. Els combustibles fòssils més utilitzats són el petroli, el carbó i el gas natural.

El petroli no és una substància de composició única i ben definida, sinó que la seua composició varia d'uns dipòsits a altres segons les característiques geològiques, el grau d'envelliment, etc. El que sí que és comú a tots els petrolis és que estan constituïts per una mescla de composts (milers de composts) entre els quals destaca el predomini d'hidrocarburs (entre un 50% i un 98%). Dins d'aquests podem trobar alcans i cicloalcans tant saturats com insaturats, hidrocarburs aromàtics (derivats del benzè, hidrocarburs aromàtics policíclics), composts amb sofre (tiols, sulfurs i disulfurs), composts nitrogenats (derivats de la piridina, asfaltens), i composts amb oxigen (furà i derivats). També s'hi troben petits percentatges de composts organometàl·lics, els metalls més abundants dels quals són Ni, Mn, V, Zn, Cu, Co, Cr i Mo. El petroli cru és separat a les refineries en gasolina, gasoil, fueloil i querosè, que són els combustibles utilitzats en el transport (automòbils, avions). També se separen asfalts, i s'obtenen altres productes com ara plàstics, fertilitzants, pintures, pesticides, medicines o fibres sintètiques.

El carbó és un combustible molt utilitzat per generar energia elèctrica, mentre que el gas natural s'empra sobretot en calefacció, en la generació d'aigua calenta i en la producció de l'aire condicionat d'edificis comercials i residencials. El gas natural es troba en regions poroses de l'interior de l'escorça terrestre, sovint en contacte amb bosses de petroli. Està format d'un petit grup d'hidrocarburs volàtils a temperatura ambient, fonamentalment **metà** i quantitats menors de propà, butà i traces d'altres hidrocarburs superiors, a més de N_2 , CO_2 , H_2S i He. El gas natural es distribueix normalment per conduccions de gas a pressió (gasoductes) fins als punts d'utilització. El propà i el butà se separen del gas natural i s'utilitzen com a combustibles domèstics per cuinar i escalfar, distribuïts en bombones.

La separació dels diferents combustibles derivats del petroli i del gas natural es basa en les diferències de volatilitat dels diferents hidrocarburs, és a dir, que es fa per destil·lació. De vegades, la destil·lació va acompanyada d'un procés de craqueig (*cracking*) o ruptura de les molècules d'hidrocarburs en altres de més senzilles, és a dir, amb menor nombre d'àtoms de carboni, ja que hi ha una demanda molt superior d'aquests hidrocarburs.

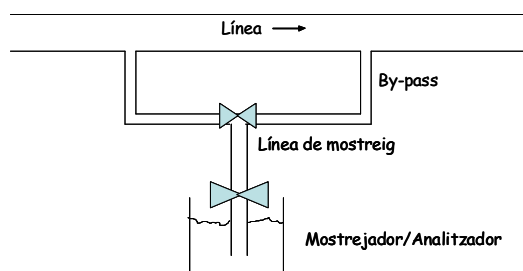
A continuació s'indiquen les condicions de separació, composició i usos dels diferents productes extrets del petroli i dels combustibles gasosos.

Fracció	Temperatura de separació	Composició (nombre d'àtoms de C)	Ús
Gas natural i combustibles embotellats	20 - 60°C	C ₁ - C ₆	Combustibles d'ús domèstic i industrial
Gasolines	40 - 180°C	C ₄ - C ₁₂	Combustible d'automòbils
Querosè	175 - 275°C	C ₁₀ - C ₁₆	Combustible en avions de reacció
Gasoil, fueloil	250 - 360°C	C ₁₅ - C ₂₀	Combustible en motors diesel, màquines de vapor, calefaccions
Olis, parafines, asfalts, coc	300°C	C ₂₀ - C ₃₀	Lubricants

2. Presa de mostres

La presa de mostres en el cas de combustibles gasosos és diferent de la resta de mostres tractades fins ara, majoritàriament sòlides o líquides, i per això es tractaran amb més profunditat. El mostratge és relativament simple en relació amb les mostres sòlides o líquides, ja que els problemes de falta d'heterogeneïtat no són tan importants, però amb aquest tipus de mostratge cal tenir un control molt exacte de certes condicions de treball com ara la temperatura i la pressió. Hi ha diferents procediments, segons la finalitat de l'anàlisi i les característiques dels components a analitzar.

En l'anàlisi de composts gasosos en un flux, una possibilitat és treballar amb dispositius de tipus *bypass*, de manera que un petit corrent de gas que flueix per la instal·lació es desvia permanentment cap a l'analitzador, però es reintegra al flux principal en tot moment, excepte quan es procedeix a la presa de mostra. Aquesta opció serveix per a la monitorització en continu. La incorporació d'elements de control del flux i del temps de mostratge permet conèixer la quantitat de mostra (volum) per poder expressar la quantitat d'anàlit com a concentració o com a percentatge.



Per a determinacions convencionals al laboratori l'opció general és prendre un volum adequat de mostra en un contenidor a elevada pressió, o bé passar el gas per una dissolució o filtre amb una bomba per a la retenció de les espècies d'interès. En el primer cas l'opció més senzilla és que la mostra desplaci l'aire inicialment contingut en el recipient, de manera que deixi circular la mostra problema durant un temps abans de segellar el contenidor per eliminar l'aire que hi havia. Altres opcions són que la mostra desplaci un líquid contingut en el recipient, o bé utilitzar un recipient en el qual s'ha fet el buit.

Si cal determinar partícules en suspensió, la línia de presa de mostra està proveïda de filtres apropiats per retenir les partícules. Per a l'anàlisi posterior de les partícules es treballa amb els filtres, que poden ser de niló, carbó actiu o un altre material adequat segons el tipus de partícules d'interès. En altres casos cal fer circular la mostra per una dissolució. La presa de mostra s'ha de prolongar durant un temps prou llarg per assegurar que s'ha pres la suficient quantitat d'anàlit, és a dir, que la quantitat d'anàlit arreglada està per sobre del límit de detecció del mètode.

Les condicions de referència i els equipaments necessaris per a la presa de mostres en tota mena de combustibles estan descrits en procediments d'organismes com ara l'ASTM⁴³ o l'ISO.

3. Caracterització fisicoquímica de combustibles

Per a la caracterització fisicoquímica de combustibles hi ha nombrosos paràmetres que cal conèixer, molts d'ells amb límits legiscats. Alguns d'aquests paràmetres són comuns per a tot tipus de combustibles; la capacitat calòrica i l'anàlisi elemental en són els més importants.

La necessitat de conèixer la capacitat calòrica resulta evident si es considera l'ús d'aquest tipus de productes. Es tracta d'un paràmetre físic que es determina amb calorímetres. D'altra banda, l'anàlisi elemental és important perquè la qualitat d'un combustible és funció de la quantitat de certs elements. Així, el contingut de sofre i de nitrogen és molt important per l'impacte ambiental que té l'emissió massiva a l'atmosfera dels corresponents òxids originats en el procés de combustió.

A banda d'aquestes determinacions generals, hi ha nombrosos paràmetres analítics d'interès per a cada tipus de combustible. A continuació se n'exposen alguns dels més importants en la caracterització del gas natural i dels combustibles derivats del petroli:

Gas natural:

- ✓ humitat
- ✓ matèria en suspensió
- ✓ hidrocarburs
- ✓ composts amb sofre

⁴³ ASTM, American Standard for Testing Materials.

Combustibles derivats del petroli:

- ✓ caracterització de fraccions i anàlisi d'hidrocarburs
- ✓ anàlisi d'additius en gasolines

3.1. Anàlisi elemental

Actualment es comercialitzen equips que determinen simultàniament els elements més importants, C, H, N i S. L'anàlisi està basada en la completa oxidació de la mostra per mitjà d'una combustió amb oxigen pur a una temperatura aproximada de 1000°C. Els diferents productes de combustió —CO₂, SO₃, etc.—, o es transporten mitjançant un gas portador (He) a través d'un tub de reducció i després se separen selectivament en columnes específiques. Finalment, els gasos són desorbitats tèrmicament i conduïts de manera separada fins a un detector de conductivitat tèrmica que proporciona un senyal proporcional a la concentració de cadascun dels components individuals de la mescla.

3.2. Humitat en gas natural

La presència d'humitat és indesitjable a causa del deteriorament que provoca en les instal·lacions, ja que els hidrats que es formen en presència seua poden quedar dipositats i generar obstruccions.

La determinació d'aigua es realitza per mitjà d'una gravimetria. Amb aquesta finalitat, es fa passar la mostra a través d'un dessecant com ara CaCl₂ o Mg(ClO₄)₂ i l'aigua es reté per adsorció. El temps de mostratge ha de ser adequat per assegurar un increment de massa en l'adsorbent que proporcione una exactitud i una precisió satisfactòries. Per a controls rutinaris la humitat pot establir-se mesurant la temperatura de punt de rosada.⁴⁴

3.3. Partícules en suspensió en gas natural

Les partícules que podem trobar en suspensió són bàsicament Fe₂O₃ procedent de les conduccions, NaCl, quitrà o sílice. La presència d'aquestes partícules és totalment indesitjable, ja que originen obstruccions. El que interessa conèixer és la quantitat total de matèria en suspensió, que ha de mantenir-se per sota d'uns límits.

Tal com s'ha indicat anteriorment, es fa passar un volum de mostra a través d'un filtre amb un diàmetre de porus adequat; la quantitat total de partícules es determina gravimètricament.

Si escau, el filtre amb les partícules retingudes es pot sotmetre a diversos tractaments: calcinació fins a l'obtenció de cendres i posterior dissolució d'aquestes, o immersió en algun dissolvent per a l'extracció dels anàlits. Les determinacions individuals es fan amb les dissolucions resultants.

⁴⁴ ASTM D-1142.

Exercici 26: Per determinar la matèria en suspensió d'un combustible gasós es fa passar la mostra durant 20 minuts a un cabal de $0,02 \text{ m}^3/\text{min}$ per un filtre de diàmetre adequat i pes inicial de $0,03878 \text{ g}$. Després de passar la mostra el pes és de $0,04415 \text{ g}$. A continuació, el filtre i la matèria retinguda se sotmeten a calcinació, i posteriorment a un tractament amb HNO_3 . El residu es filtra, i després de tractament tèrmic el pes és de $0,00463 \text{ g}$. Tenint en compte que la densitat del gas és $0,6 \text{ kg/m}^3$, calculeu el percentatge de matèria en suspensió i de sílice en la mostra.
Resultat: $0,0022\%$; $1,93 \cdot 10^{-4}\%$.

3.4. Hidrocarburs en gas natural

La tècnica de referència és la cromatografia de gasos. Hi ha procediments ràpids que permeten la separació i quantificació únicament dels hidrocarburs més abundants (< C_6). Com que el percentatge d'hidrocarburs en el gas natural és inversament proporcional a la seua volatilitat, i per tant al nombre d'àtoms de carboni, es pot prescindir de la determinació d'hidrocarburs superiors en la major part de les aplicacions. El procediment experimental es pot simplificar si la temperatura es manté constant, mentre que per a la detecció és suficient amb un detector d'ionització de flama, o bé de conductivitat tèrmica. L'anàlisi pot fer-se extensiva a altres gasos com ara el CO i el O_2 .

Per a un coneixement més profund d'una mostra els procediments d'anàlisi són més complexos, i és fa necessari l'ús de columnes de major poder de resolució i treballar amb programació de temperatures. Aquestes condicions fan possible la determinació d'hidrocarburs minoritaris (fins a composts C_8).

3.5. Composts amb sofre en gas natural

El principal component amb sofre del gas natural és el H_2S . Cal assenyalar que al gas natural se li afegeixen odorants com ara mercaptans i altres hidrocarburs sulfurats d'olor fàcilment perceptible, amb la finalitat d'alertar l'usuari en cas de fuga.

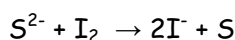
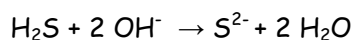
El percentatge total de sofre es determina mitjançant l'anàlisi elemental (apartat 3.1). Alternativament pot transformar-se en SO_4^{2-} arreplegant els gasos de combustió amb una dissolució oxidant; el SO_4^{2-} es determina gravimètricament amb Ba^{2+} .⁴⁵

També és freqüent la determinació del nivell de H_2S . A més de problemes mediambientals, el H_2S té efectes negatius sobre la conservació d'instal·lacions i equipaments, ja que es tracta d'un àcid corrosiu. Els nivells d'aquest compost en el gas natural poden ser molt variables d'uns jaciments a altres.

Si el seu nivell no és molt baix, es pot recórrer a una valoració amb I_2 . Amb aquesta finalitat, es fa circular un volum de mostra a través d'una dissolució bàsica que reté l'anàlit

⁴⁵ ASTM 4468.

com a sulfur. Una vegada que s'ha completat el mostratge, es procedeix a l'acidificació i immediata valoració amb I_2 :



Per calcular la quantitat de H_2S en la mostra cal conèixer exactament el volum de mostra que s'ha fet circular. Això és possible treballant a flux de bombeig constant i mesurant la durada del mostratge.

Com a mètode alternatiu es pot utilitzar una colorimetria basada en la formació de blau de metilè. Aquest mètode consisteix a arregar el H_2S bombejant a través d'una dissolució d'acetat de Zn (precipita el ZnS). A continuació s'afegeix N,N-dimetil-p-fenilendiamina i $FeCl_3$ al medi de reacció, amb la qual cosa s'origina blau de metilè.

La quantitat de H_2S es calcula a partir de l'absorbància (previ calibratge) i del volum de la mostra (apartat 3.2, capítol X). El resultat s'expressa com a ppm_v.

Exercici 27: Calculeu el temps de presa de mostra necessari per determinar el contingut en àcid sulfhídric d'una mostra de gas natural si la concentració teòrica de H_2S en la mostra és de 0,5 ppm_v i:

- Es determina per valoració amb iode després de recollir la mostra en 50 ml d'una dissolució de pH bàsic a un cabal de 1 l/min i el límit de detecció és de 10^{-3} M.
- Es determina colorimètricament per formació del blau de metilè i l'interval dinàmic lineal és de $(0,5-10) 10^{-6}$ M.

Resultat: 37,3 hores; 11,2 min.

3.6. Caracterització de fraccions i anàlisi d'hidrocarburs en combustibles derivats del petroli

L'anàlisi del petroli o, per ser més exactes, d'algunes de les seues fraccions, té interès en diverses aplicacions com ara la seua caracterització o el control dels combustibles d'ús directe.

Com en el cas de combustibles gasosos, es necessiten tècniques separatives. La cromatografia de gasos és la tècnica de referència. No obstant això, en aplicacions concretes és preferible l'ús de la cromatografia líquida. Tal és el cas de la determinació d'hidrocarburs aromàtics policíclics, ja que són composts poc volàtils.

Els moderns equips incorporen com a tècnica de detecció l'espectroscòpia de masses, que proporciona una informació més completa de la identitat dels composts presents. La selectivitat pot millorar-se si les mostres es tracten amb dissolvents orgànics per fraccionar els hidrocarburs segons la seua polaritat.

Així i tot, com que són mesclades molt complexes, les condicions cromatogràfiques han d'adaptar-se per aconseguir la resolució de grups de composts. Per exemple, hi ha

mètodes de referència independents per a la determinació d'hidrocarburs des de C_2 fins a C_5 ,⁴⁶ o de xilè i tiofè en gasolines⁴⁷ per cromatografia de gasos. Aquests procediments s'apliquen en el control de la qualitat dels productes finals.

En altres aplicacions les condicions de l'etapa cromatogràfica s'ajusten per aconseguir una resolució d'hidrocarburs minoritaris, però que aporten informació complementària. Així, la relació entre diferents tipus d'hidrocarburs permet establir la procedència geogràfica d'un combustible, la qual cosa pot ajudar a identificar els responsables de vessaments incontrolats.

Exercici 28: Per a la determinació de benzo[a]pirè en quitrà es tracten 0,1363 g de mostra amb dues fraccions de 100 ml d'hexà. Després de combinar les dues fraccions s'evapora el dissolvent amb un rotavapor i finalment el residu es dissol en 5 ml d'hexà. L'extracte s'analitza per cromatografia líquida. A partir de les dades de la taula calculeu el contingut de benzo[a]pirè en la mostra en ng/g.

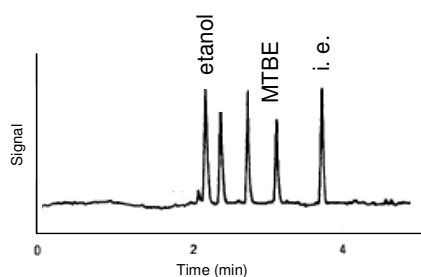
Rendiment d'extracció	90%
Recta de calibratge	Àrea= 10,12 + 10723 C (ng/L)
Àrea de la mostra	523,43

Resultat: 1,95 ng/g.

3.7. Additius en gasolines

La gasolina és la fracció més lleugera separada del petroli (40-180°C) amb hidrocarburs entre 4 i 12 àtoms de carboni. És el combustible utilitzat en vehicles amb motor d'explosió. Durant la fabricació d'aquest combustible s'hi afegeixen productes que actuen com a antidetonants i incrementen l'anomenat índex d'octans. L'objectiu és que durant la combustió les explosions es produïsquen de manera més suau i contínua.

Fins fa pocs anys s'empraven com a additius antidetonants derivats del plom, però actualment s'utilitzen alcohols de baix pes molecular (propanol, metil-propanol), cetones com la propanona, i èters com el metil terc-butil èter (MTBE). Encara que la mesura de l'índex d'octans es fa per mitjans mecànics, la determinació de la concentració d'additius antidetonants és important en el control de qualitat de la gasolina. Aquesta determinació es fa per cromatografia de gasos, ja que són volàtils.



Cromatograma obtingut per a una mostra comercial de gasolina en el qual s'han assenyalat els pics corresponents als additius trobats.

⁴⁶ ASTM D3798.

⁴⁷ ASTM D435.

Bibliografia

Harris, D.C. (2001): *Anàlisi química quantitativa*, Ed. Reverté S. A.

Institut d'Estudis Catalans, Secció de Ciències i Tecnologia (2007): *Compendi de nomenclatura de química analítica*.

Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales (2004): *Guía técnica para la evaluación y prevención de los riesgos presentes en los lugares de trabajo relacionados con agentes químicos*.

Kellner, R.; J.-M. Mermet; M. Otto; H. M. Widmer (1998): *Analytical Chemistry*, Wiley.

Kolthoff, I. M.; E. B. Sandell; E. J. Meehand; S. Bruckenstein (1979): *Anàlisi química quantitativa*, Ed. Nigar.

Matissek R.; F. M. Schnepel; G. Steiner (1998): *Análisis de los alimentos*, Acribia S. A.

McDermott H. J.; S. A. Shirley (2004): *Air Monitoring for Toxic Exposures*, Wiley Interscience.

PANREAC QUIMICA, S.A. *Colección Métodos Analíticos en Alimentaria:*

- *Aceites y grasas*
- *Carne y productos cárnicos*
- *Leche y productos lácteos*
- *Productos derivados de la uva, aguardientes y sidras*
- *Técnicas usuales de análisis en enología*

Skoog D. A.; F. J. Holler; T. A. Nieman (2001): *Principios de análisis instrumental*, Ed. McGraw Hill.

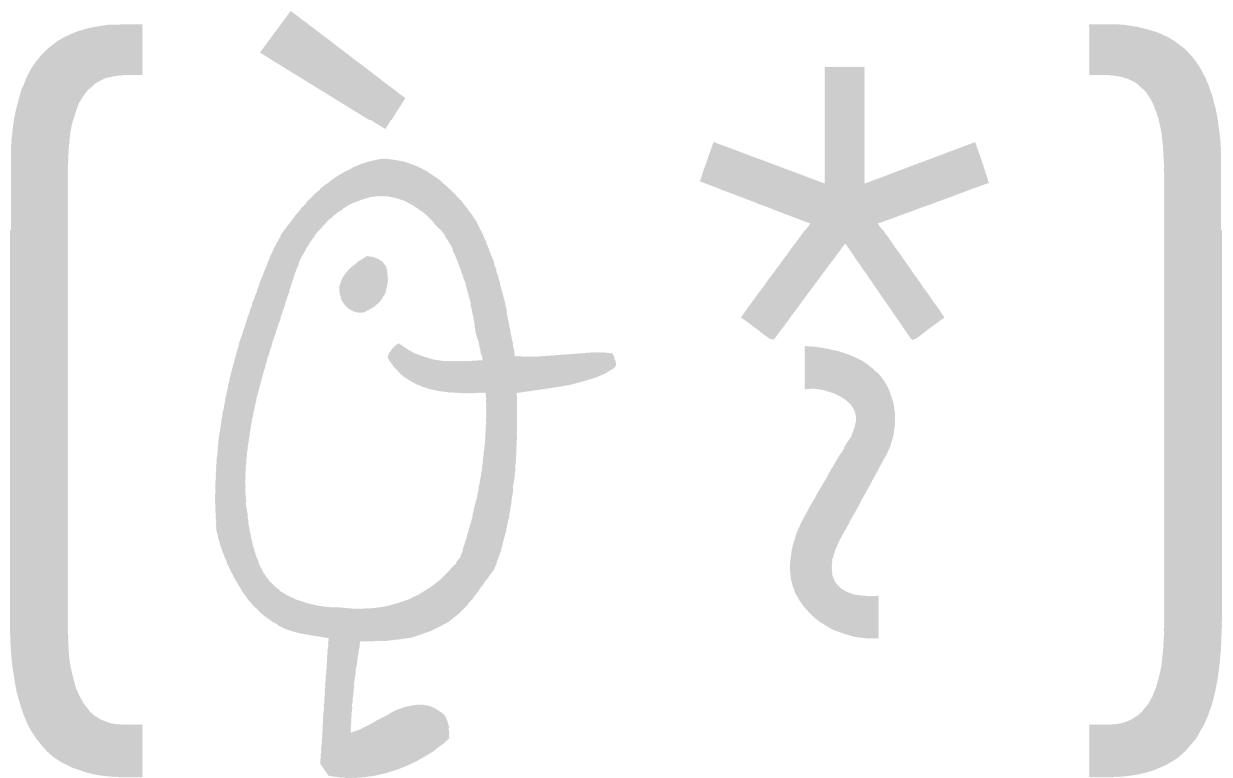
Skoog, D. A.; D. M. West; F. J. Holler (2005): *Fundamentos de química analítica*, Ed. Thomson.

Townshed, A. (ed.) (1995): *Encyclopedia of Analytical Science*, Academic Press.

Valcárcel M.; A. Rius (1992): *La calidad en los laboratorios analíticos*, Reverté S. A.

Annex I

Pràctiques de laboratori relacionades
amb l'anàlisi industrial



LABORATORI DE QUÍMICA ANALÍTICA I
LLICENCIAT EN QUÍMICA
TIPUS TRONCAL 7,5 CRÈDITS

Determinació volumètrica de ferro amb dicromat.
Determinació volumètrica de coure mitjançant iodometria.
Determinació electrogravimètrica de coure.
Determinació espectrofotomètrica de crom.
Determinació del contingut en calci en la llet per absorció atòmica.

LABORATORI DE QUÍMICA ANALÍTICA II
LLICENCIAT EN QUÍMICA
TIPUS TRONCAL 6 CRÈDITS

Determinació gravimètrica de níquel en un acer.
Determinació de sacarosa en la llet.
Determinació de mercuri mitjançant la tècnica del vapor fred.
Determinació de plom en aliments per absorció atòmica electrotermica.

EXPERIMENTACIÓ INSTRUMENTAL AVANÇADA
LLICENCIAT EN QUÍMICA TIPUS OPTATIU 4,5 CRÈDITS

Determinació de cumarina en mostres de vainilla comercial (additiu alimentari) mitjançant espectroscòpia derivada.
Determinació d'aigua mitjançant Karl-Fischer amb detecció bipotenciomètrica.
Determinació de nitrats en productes carnis.
Identificació d'impureses i determinació de metanol en begudes alcohòliques d'alta graduació mitjançant cromatografia gasosa.
Determinació de cafeïna en begudes refrescants mitjançant cromatografia líquida.
Optimització de variables en fluorescència molecular: determinació de quinina en aigua tònica.

LABORATORI D'ANÀLISI INDUSTRIAL**ENGINYER QUÍMIC****TIPUS OPTATIU 1,5 CRÈDITS**

Anàlisi de greixos i olis: determinació del grau d'acidesa i de l'índex de saponificació d'un oli.

Determinació del contingut d'humitat i de matèria grassa en un aliment.

Determinació de mescles de cafeïna, àcid benzoic i aspartam per cromatografia líquida.

Determinació gravimètrica de níquel en un acer.

Determinació d'aigua en una mostra de llet en pols.

ANÀLISI INSTRUMENTAL**ENGINYER QUÍMIC****TIPUS OPTATIU 1,5 CRÈDITS**

Determinació electrogravimètrica de coure.

Determinació espectrofotomètrica de crom.

Determinació del contingut en calci en la llet per absorció atòmica.

TÈCNIQUES ANALÍTIQUES**LLICENCIAT EN FARMÀCIA****TIPUS TRONCAL 2,5 CRÈDITS**

Identificació d'alcohols superiors en begudes alcohòliques d'alta graduació mitjançant cromatografia de gasos.

Determinació de quinina en aigua tònica.