

Cuantificación de elementos de difícil determinación mediante la técnica Laser Induced Breakdown Spectroscopy y su aplicación en la detección de residuos de plaguicidas

- Lucila Martino,¹ Cristian DAngelo¹

¹*Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Pcia. de Buenos Aires (CIFICEN), UNCPBA - CONICET, Tandil, Argentina*

Desde hace ya unos años, la técnica de Espectroscopía de Plasmas Producidos por Láser (LIBS, por sus siglas en inglés) se ha abierto camino como una técnica de diagnóstico y análisis simple que permite la detección rápida de elementos de interés en diferentes muestras, independientemente de su estado de agregación. Esta técnica consiste en enfocar un láser pulsado de alta potencia en la superficie de la muestra para generar un plasma de temperatura y densidad electrónica elevadas, proporcionando así información sobre los elementos que componen la muestra a nivel atómico. Mediante la aplicación de la técnica LIBS, se propuso la detección y cuantificación de residuos de plaguicidas, precisamente clorpirifos ($C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$) y dimetoato ($C_5H_{12}NO_3PS_2$), sobre hortalizas de hojas verdes. Para este fin, se realizaron muestras de referencia mediante la utilización de los plaguicidas anteriormente nombrados, con concentraciones crecientes, en un rango de 0–80 mg/kg y 0–250 mg/kg, respectivamente. De esta forma se propone la cuantificación de estos plaguicidas mediante el estudio de las líneas de emisión que los componen, más precisamente S (416.26 nm), P (460.21 nm) y Cl (837.59 nm). Cabe destacar que estos elementos son de difícil determinación, no sólo con la técnica propuesta, sino también con otras técnicas analíticas, es por esto que se realizó un estudio exhaustivo que permitió encontrar las condiciones óptimas para su determinación. Las líneas seleccionadas, los arreglos experimentales y los tiempos de medición fueron elegidos para cada elemento, con el objetivo de garantizar intensidad máxima, que las líneas en cuestión se encuentren relativamente aisladas y libres de interferencias con líneas de elementos posiblemente presentes en las muestras y por último, que permitan la realización de curvas de calibración respetando las condiciones de plasma delgado. Por otra parte, debido a ciertas limitaciones en el registro de las líneas elegidas, se procedió a realizar las mediciones en condiciones de baja presión y en el caso del Cl, también fue necesario un reajuste en el equipo experimental utilizado, donde se optó por cambiar la configuración espacial, buscando el incremento de señal a partir de un aumento en el registro de la columna de plasma. Una vez obtenidos los registros de señales en cada muestras y luego de su procesamiento, se construyeron curvas de calibración mediante la gráfica de la intensidad neta de líneas frente a las concentraciones crecientes correspondientes a cada elemento. Con el fin de evaluar el rendimiento analítico del método cuantitativo LIBS, se procedieron a realizar pruebas de validación internas cruzadas y se adquirieron el error cuadrático medio (RMSE), el error absoluto medio (MAE) y el R², en cada caso. Los resultados obtenidos arrojaron valores de R² cercanos a 1 y a su vez, se encontraron valores bajos de RMSE y MAE. Por último, para explorar la capacidad de detección de LIBS se calcularon el límite de detección (LoD) y el límite de cuantificación (LoQ) en cada caso. Los LoD encontrados fueron más bajos que los reportados en la bibliografía con la misma técnica. De esta forma, se propuso la incorporación de una nueva metodología analítica, alcanzando LoD relativamente bajos para la detección de residuos de plaguicidas en alimentos, que conlleva a un avance en el análisis de la calidad de los mismos. Todo esto mediante un análisis óptico que involucra registros a distancia, mínima destrucción de muestras que posibilitan registros posteriores y la extensión de la implementación de la técnica si el efecto matriz lo permite. Estos hallazgos podrían ser utilizados como una técnica preliminar o complementaria a las ya existentes.