



Défi

Évaluation fiable et efficace des niveaux d'éléments dans les huiles comestibles pour la surveillance des processus ainsi que le contrôle de la qualité et de la sécurité alimentaire

Solution

HR ICP-OES pour l'analyse sensible et sans interférence de paramètres élémentaires pertinents pour les processus, la qualité et la sécurité des huiles et graisses comestibles directement à partir de solutions dans des solvants organiques

Détermination des oligo-éléments et de la teneur en minéraux des huiles et graisses comestibles par HR ICP-OES

Introduction

Les huiles et les graisses comestibles, en particulier les huiles végétales, sont essentielles à une alimentation saine car elles fournissent des nutriments à l'organisme, sont pauvres en cholestérol, riches en acides gras insaturés, facilitent l'absorption des vitamines et servent de support aux arômes. Les huiles et les graisses sont produites à partir de graines oléagineuses et de sources animales. Aujourd'hui, la production annuelle d'huiles végétales dépasse largement les 200 millions de tonnes^[1]. Palmier, palmiste, colza, soja, noix de coco, arachide et tournesol sont parmi les huiles les plus utilisées, avec la production annuelle en tonnage la plus élevée. Traditionnellement, les industries alimentaires et cosmétiques sont parmi les principaux consommateurs d'huiles et de graisses comestibles. Dans le cas de l'huile de palme, l'utilisation dans les produits alimentaires représente 70 % de la production annuelle d'huile de palme, suivie par l'utilisation pour les biocarburants et les produits oléochimiques. L'huile de palme est utilisée dans des produits tels que la margarine, l'huile de cuisson, les pâtes à tartiner, le chocolat, les produits de nettoyage, les cosmétiques, les bougies et bien d'autres encore. L'huile de noix de coco est utilisée pour la cuisine depuis des milliers d'années. Mais on la trouve aussi dans les produits cosmétiques.

Après la récolte des graines oléagineuses, des méthodes d'extraction ou de broyage sont appliquées pour séparer l'huile végétale de la graine. Dans le cas de l'huile de palme, un processus de broyage sépare l'huile de palme brute (CPO) de l'amande de la palme, qui elle-même est source pour produire l'huile d'amande de palme. Après la libération de l'huile, d'autres traitements sont effectués afin de modifier

des caractéristiques telles que la couleur, le goût, l'odeur, la cristallinité, la capacité de transformation et la durée de conservation. L'ampleur du traitement dépend de l'utilisation finale visée ainsi que de la qualité de la matière première. Les procédés de raffinage peuvent contenir une démulcination, neutralisation, lavage, blanchiment, désodorisation et fractionnement à sec. Ces procédés font appel à une altération chimique des composants de l'huile par glycérolyse (transestérification), interestérification ou hydrogénation. Tout au long du processus de raffinage, la qualité des produits intermédiaires et finaux nécessite une analyse approfondie, non seulement pour déterminer le rendement et la pureté des produits, mais aussi pour contrôler le niveau des éléments traces qui sont toxiques pour la santé humaine ou qui ont des effets négatifs sur la qualité ou la durée de conservation. Des niveaux élevés de nickel provenant des catalyseurs utilisés pendant l'hydrogénation ainsi que de fer et de cuivre qui peuvent provenir des équipements de traitement ou des emballages accélèrent les processus d'oxydation dans l'huile et ont donc des effets considérables sur la durée de conservation des produits alimentaires contenant de l'huile. De même, les teneurs en calcium, en plomb, en magnésium, en sodium et en zinc sont fréquemment contrôlées car elles peuvent réduire l'efficacité du processus ou entraîner une baisse de la qualité du produit. Du point de vue du traitement, les composés contenant du phosphore, tels que les phosphatides, doivent être éliminés avant l'étape de désodorisation. Les niveaux de phosphore supérieurs à 1 mg/kg dans les huiles raffinées et blanchies présentent un risque d'empoisonnement du catalyseur ainsi que des arômes bizarres dans les produits finaux et doivent donc être évalués dans les huiles intermédiaires correspondantes. Outre le contrôle de la qualité et du processus, les huiles alimentaires doivent être conformes aux réglementations en matière de sécurité alimentaire concernant les éléments traces toxiques tels que l'arsenic, le cadmium, le plomb, le mercure et l'étain, avec des niveaux maximums autorisés de l'ordre de quelques µg/kg.

La quantification précise des éléments dans les huiles et les graisses comestibles nécessite une méthodologie analytique sensible et sélective. En raison de sa capacité de détermination multi-éléments (jusqu'à 70 éléments), de sa gamme linéaire dynamique élevée et de ses capacités de détection des éléments traces, la spectrométrie d'émission optique avec plasma à couplage inductif (ICP-OES) est largement utilisée pour l'analyse des huiles et des graisses. L'application est décrite dans des procédures standard telles que ISO 10540-3, ISO 21033 et AOCS Ca 17-01.^[2-4] Selon ces procédures standard, les huiles comestibles sont diluées dans des solvants à faible viscosité (par exemple, 1-butanol, kérosène, xylènes) avant d'être aspirées directement. Par rapport à une minéralisation complète par incinération ou digestion, cette approche "diluer et aspirer" présente les avantages suivants : moins de préparation et de manipulation de l'échantillon, utilisation de moins d'équipement, et réduction significative du risque d'erreurs liées à la manipulation de l'échantillon. Cependant, les mélanges organiques ainsi obtenus sont des matrices d'échantillons difficiles à analyser par les techniques ICP. La charge élevée et la teneur en carbone de la matrice organique nécessitent un système d'introduction d'échantillons et de plasma robuste, qui excite de manière fiable les échantillons dans l'ICP et ne souffre pas de l'accumulation de carbone dans la torche. En outre, l'émission à base de carbone présente un risque accru d'interférences spectrales et donc de résultats inexacts. À cet égard, les analyseurs ICP-OES haute résolution offrent une séparation supérieure des pics ainsi que des modèles de correction spectrale pour résoudre les interférences les plus graves.

Un troisième défi est d'analyser plusieurs éléments dans les huiles comestibles par des techniques spectrométriques est d'utiliser une large gamme de travail capable de mesurer à la fois les éléments à l'état de traces pour les problèmes de sécurité alimentaire et à la fois des niveaux de concentration moyens à élevés de minéraux et de composés naturels dans les huiles qui peuvent perturber le processus de raffinage. Les systèmes ICP-OES DualView permettent une étude efficace des traces et des niveaux majeurs à partir d'une seule mesure, sans changement de configuration ou de technologie d'analyse.

Dans le cadre de cette étude, les performances de l'ICP-OES haute résolution PlasmaQuant 9100 Elite ont été étudiées pour des échantillons d'huile de différentes étapes de traitement, des huiles brutes aux produits finis en passant par les intermédiaires. Des échantillons d'huile, notamment de palme, de noix de coco, de colza, de tournesol, de lin, d'olive, d'arachide, de sésame et de soja, ont été étudiés avec une validation de la méthode via la détermination des limites de détection de la méthode (MDL), un test de récupération des pics et une étude de stabilité à long terme.

Matériaux et méthodes

Échantillons et réactifs

Préparation des échantillons

Selon les caractéristiques des acides gras (par exemple, la longueur de la chaîne, le degré de saturation), les différentes huiles possèdent différents états de cristallinité, allant du type liquide au type solide en passant par le type semi-cristallin à température ambiante. Afin d'établir une méthodologie uniforme, une étude des solvants a été réalisée avant l'analyse. Le kérosène, le 1-butanol et les xylènes ont été testés pour leur aptitude à préparer des solutions de mesure stables des huiles et des graisses étudiées ici avec des facteurs de dilution minimum.

Les procédures standard préfèrent généralement le 1-butanol au kérosène en raison de sa meilleure tolérance à l'humidité et des taux de pompage plus élevés qu'il permet d'atteindre. Comme les xylènes ont des paramètres physiques comparables à ceux du 1-butanol, ils ont également été inclus dans l'étude. Les tests ont montré que le xylène est le solvant de choix pour ce type d'échantillon. Une dilution par cinq des échantillons solides liquéfiés donne des mélanges stables pendant plusieurs jours sans aucun signe de cristallisation. De plus, les taux de pompage sont les mêmes que pour les dilutions au 1-butanol. Les échantillons qui sont liquides à température ambiante ont été dilués par un facteur de deux.

Avant la dilution, les échantillons solides et semi-cristallins ont été liquéfiés par chauffage à une température de 60 °C. Les étalons et les échantillons dilués ont été homogénéisés dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes. L'étalon à base d'huile d'yttrium (CONOSTAN, 1000 ppm) a été dilué dans des xylènes pour obtenir une concentration de 2 mg/kg (facteur de dilution (FD) : 5) et 4 mg/kg (FD : 2), respectivement. Ces solutions ont été utilisées d'une part comme solvant pour toutes les dilutions et d'autre part pour introduire l'Y comme étalon interne.

Étalonnage

La méthodologie présentée ici a été utilisée pour analyser une grande variété d'échantillons d'huiles et de graisses comestibles en utilisant un étalonnage externe dans les xylènes comme décrit dans les normes ISO 10540-3, ISO 21033, et AOCS Ca 17-01. Les étalons ont été préparés à partir d'étalons organométalliques simples (As : CONOSTAN, 100 ppm ; Hg : CONOSTAN, 100 ppm) et d'étalons multi-éléments (S21+K, CONOSTAN, 885 ppm) en les diluant avec des xylènes aux concentrations décrites dans les tableaux 1 et 2. Un blanc d'huile a été utilisée comme blanc d'étalonnage et a été ajoutée avant la dilution afin de maintenir le rapport/la fraction d'huile et donc la viscosité constante dans la solution standard.

Tableau 1 : Concentration des standards de calibration pour l'analyse des huiles de palme et de coco en dilution quintuple

Élément	Unité	Std. 1	Std. 2	Std. 3	Std. 4	Std. 5	Std. 6
Ag, Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sn, Ti, V, Zn	mg/kg	0,107	0,256	0,524	1,050	-	-
As	mg/kg	0,099	0,259	0,505	-	-	-
Ca, K, Mg, P	mg/kg	-	-	0,524	1,050	5,545	10,12
Hg	mg/kg	0,098	0,256	0,508	-	-	-
Si	mg/kg	0,107	0,256	0,524	1,050	5,545	-

Tableau 2 : Concentration des normes d'étalonnage pour l'analyse des huiles végétales en double dilution

Élément	Unité	Std. 1	Std. 2	Std. 3	Std. 4	Std. 5	Std. 6	Std. 7	Std. 8
Ag, Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mo, Ni, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn	mg/kg	0,125	0,272	0,547	1,061	-	-	-	-
As	mg/kg	0,139	0,281	0,468	-	-	-	-	-
Ca, Mn, P	mg/kg	-	-	-	1,061	4,423	20,99	47,28	95,79
Hg	mg/kg	0,114	0,239	0,490	-	-	-	-	-
K	mg/kg	-	-	-	1,061	4,423	20,99	-	-
Na	mg/kg	0,125	0,272	0,547	1,061	4,423	-	-	-

Instrumentation

Paramètres des instruments

Pour les mesures, un ICP-OES PlasmaQuant 9100 Elite a été utilisé en combinaison avec un passeur automatique d'échantillons à agitation Teledyne Cetac Oils 7400. L'instrument était équipé du kit organique, comprenant un nébuliseur concentrique en verre de 0,4 ml/min, une chambre de nébulisation cyclonique à double passage, un tube injecteur de 1,0 mm de diamètre et une tubulure résistante aux solvants.

Le tableau 3 décrit un ensemble standard de paramètres instrumentaux qui permet de mesurer de manière fiable tous les éléments inclus dans cette méthodologie. En plus de cette configuration standard, une configuration optionnelle, incluant l'ajout d'oxygène au plasma, est suggérée afin d'atteindre les limites de détection les plus basses possibles et la précision la plus élevée possible pour le potassium et le sodium dans les échantillons d'huile. Les effets de cette configuration optimisée sont discutés ci-dessous.

Tableau 3 : Paramètres de l'instrument

Paramètre	Paramètres standard	Paramètres optionnels pour une meilleure détectabilité et précision sur K et Na
Puissance du plasma	1450 W	1300 W
Flux de gaz plasmatisque	15 l/min	
Débit de gaz auxiliaire	1,75 l/min	0,25 l/min
Débit de gaz du nébuliseur	0,35 l/min	0,30 l/min
Débit d'oxygène gazeux	0,0 l/min	0,05 l/min
Nébuliseur	Concentrique, 0.4 ml/min, borosilicate	
Chambre de nébulisation	Cyclonique à double passage, 50 ml, borosilicate	
Tube extérieur/Intérieur	Quartz/ quartz	
Injecteur	Quartz, ID : 1mm	
Tubes de pompe	Viton (noir, noir)	
Débit de pompe	0,8 ml/min	
Délai d'attente	90 s	
Position de la torche ^A	-3 mm	0 mm

^A L'espacement entre l'injecteur et la bobine réduit davantage les dépôts de carbone (pointe de l'injecteur).

Méthode et paramètres d'évaluation

Tableau 4 : Paramètres de la méthode

Élément	Raie [nm]	Visée	Mode d'intégration	Temps de lecture [s]	Évaluation			
					Nombre de pixels	Ajustement de la ligne de base, n° de pixel	Degré de polynomial	Correction
Ag	328,068	axial	pic	3	3	ABC ²	auto	Y ³
Al	396,152	axial	pic	3	3	ABC	auto	Y
As	193,698	axial	pic	10	3	ABC	auto	CSI ⁴ , Y
Ba	455,403	axial	pic	3	3	statique	auto	Y
Ca	315,887	radial	pic	3	3	ABC	auto	Y
Cd	214,441	axial	pic	3	3	ABC	auto	Y
Cr	267,716	axial	pic	3	3	ABC	auto	Y
Cu	324,754	axial	pic	3	3	ABC	auto	Y
Hg	184,886	axial	pic	10	3	ABC	auto	CSI, Y
Fe	259,940	axial	pic	3	3	ABC	auto	Y
K ¹	766,491	radial	pic	3	3	ABC	auto	Y

Élément	Raie [nm]	Visée	Mode d'intégration	Temps de lecture [s]	Évaluation			
					Nombre de pixels	Ajustement de la ligne de base, n° de pixel	Degré de polynomial	Correction
Mg	280,271	radial	pic	3	3	ABC	auto	Y
Mn	259,372	axial	pic	3	3	ABC	auto	CSI, Y
Mo	202,030	axial	pic	3	3	ABC	auto	Y
Na ¹	589,592	axial/radial ⁵	pic	3	3	ABC	auto	Y
Ni	221,648	axial	pic	3	3	ABC	auto	Y
P	213,618	axial/radial ⁵	pic	10	3	ABC	auto	Y
Pb	220,353	axial	pic	10	3	ABC	auto	Y
Si	251,611	axial	pic	3	3	ABC	auto	Y
Sn	189,611	axial	pic	3	3	statique	auto	Y
Ti	334,941	axial	pic	3	3	ABC	auto	Y
V	309,311	axial	pic	3	3	ABC	auto	Y
Zn	202,548	axial	pic	3	3	ABC	auto	Y

¹ A mesurer éventuellement avec ajout d'oxygène dans le plasma

² Correction automatique de la ligne de base

³ Correction de l'étalon interne par l'yttrium

⁴ Correction mathématique des interférences spectrales provenant des xylènes

⁵ En raison des grandes variations des teneurs en P et en Na, les lignes d'émission correspondantes ont été mesurées dans l'observation axiale et radiale du plasma.

Résultats et discussion

L'huile de palme est semi-cristalline, l'huile de coco est solide à température ambiante. Par conséquent, une dilution par cinq dans les xylènes est nécessaire pour obtenir des solutions de mesure stables. Les recherches sur l'huile de palme comprenaient l'analyse de l'huile de palme brute comme matière première ainsi que de deux intermédiaires de traitement différents, l'huile de palme rouge et l'huile de palme blanche. Les limites de détection de la méthode (MDL) bien inférieures à 15 µg/kg garantissent la conformité avec les réglementations de sécurité alimentaire pour les éléments traces toxiques et permettent une surveillance efficace des éléments qui affectent négativement le processus de raffinage ainsi que la qualité du produit. Les résultats des échantillons d'huile de palme ainsi que d'huile de coco brute (voir tableau 5) montrent des concentrations d'éléments concernant la sécurité alimentaire qui sont bien en dessous des limites réglementées. L'analyse du contrôle de la qualité tout au long du processus de raffinage de l'huile de palme montre que les niveaux d'indicateurs de qualité tels que le calcium, le cuivre, le fer, le potassium, le nickel et le sodium sont réduits à des niveaux inférieurs à de faibles mg/kg. De même, l'élimination des composés contenant du phosphore par les étapes de traitement peut être contrôlée efficacement avec un niveau de 3,9 mg/kg dans l'huile de palme brute et de 2,2 mg/kg dans l'huile de palme blanche raffinée.

La validation de la méthode pour les échantillons solides et semi-cristallins a été réalisée en dopant des échantillons d'huile de palme blanche avec 0,3 mg/kg des analytes cibles. Des taux de récupération de 89 % à 114 % prouvent la précision de la méthode employée. A long terme, la stabilité a été étudiée sur un échantillon d'huile de palme rouge. Ici, un pic de 1,0 mg/kg a montré des récupérations entre 92 % et 108 % pour une mesure de 8 heures avec une précision de mesure bien inférieure à 2 % RSD pour tous les éléments étudiés (voir figure 1).

Tableau 5 : Résultats quantitatifs pour les échantillons d'huile de palme (PO) et d'huile de coco (CO) étudiés.

Élément	Raie [nm]	MDL ¹ [µg/kg]	PO brut	PO rouge	PO blanc	CO brut	Recouvrement des ajouts du PO blanc	
			Fraction massique [mg/kg]				Valeur de l'ajout [mg/kg]	Recouvrement [%]
Ag	328,068	1,56	0,05	0,04	<MDL	0,06	0,31	98
Al	396,152	13,0	0,72	0,55	<MDL	0,20	0,31	100
As	193,698	14,8	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,30	111
Ba	455,403	0,62	0,09	0,10	<LOD	0,03	0,31	100
Ca	317,933	5,61	25,9	20,0	0,24	4,89	0,31	101
Cd	214,441	1,03	0,06	0,06	<MDL	<MDL	0,31	98
Cr	267,716	0,86	0,04	<MDL	<MDL	<MDL	0,31	102
Cu	324,754	1,81	0,06	0,09	0,02	0,02	0,31	100
Fe	259,940	2,09	6,30	3,97	0,12	1,45	0,31	101
Hg	184,886	4,42	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,26	104
K ²	766,491	13,1	7,93	2,51	0,17	27,7	0,31	89
Mg	280,271	0,95	6,55	2,50	0,06	12,6	0,31	101
Mn	259,372	0,42	0,83	0,35	0,03	0,19	0,31	100
Mo	202,030	3,58	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,31	99
Na ²	589,592	14,6	3,77	1,36	0,24	3,90	0,31	91
Ni	221,648	2,94	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,31	101
P	213,618	10,3	31,7	3,85	2,20	45,7	0,31	114
Pb	220,353	8,57	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,31	99
Si	251,611	6,38	1,30	1,55	0,06	0,43	0,31	98
Sn	189,611	15,1	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,31	101
Ti	334,941	1,17	0,06	0,06	<MDL	<MDL	0,31	99
V	309,311	1,04	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,31	100
Zn	202,548	1,69	0,57	0,33	0,11	0,17	0,31	99

¹ Limites de détection spécifiques à la méthode obtenues à partir de la méthode d'étalonnage (DF : 5)

² Mesuré avec l'ajout d'oxygène dans le plasma

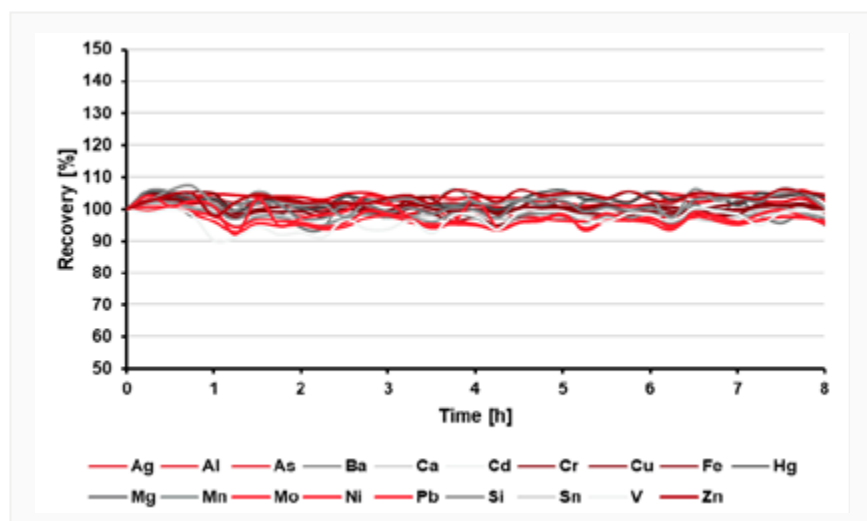


Figure 1: Pourcentage de récupération d'une mesure sur 8 heures de différents éléments ajoutés (1,0 mg/kg) à de l'huile de palme rouge diluée. Les valeurs RSD étaient inférieures à 1,8 % pour tous les éléments.

Des échantillons d'huile de colza (RO) de différentes étapes de traitement ont été étudiés pour leurs concentrations en éléments, à titre d'exemple pour les huiles comestibles qui sont liquides à température ambiante. Comme une double dilution dans les xylènes assure une bonne stabilité des solutions de mesure, les limites de détection de la méthode devraient être inférieures à celles des échantillons solides. L'étude des LDM dans l'huile de colza donne des résultats divers. Une meilleure détectabilité a été obtenue pour la majorité des éléments, alors que pour certains éléments comme l'arsenic ou le phosphore, n'ont pas montré d'améliorations significatives, ce qui peut être dû à l'augmentation de la matrice provenant de la dilution plus faible de l'échantillon. Dans l'ensemble, on peut affirmer que la détectabilité s'améliore ou présente un niveau égal d'efficacité par rapport à une dilution par cinq.

Les éléments de surveillance pertinents pour la sécurité alimentaire ainsi que pour la qualité du processus et du produit présentent le même comportement que les résultats de l'huile de palme. Comme le montre le tableau 6, les éléments toxiques critiques sont bien en dessous des limites réglementées, tandis qu'une augmentation de l'état de transformation de l'huile de colza, de l'huile brute à l'huile raffinée, montre des niveaux décroissants de calcium, cuivre, fer, potassium, nickel et sodium. Les tests de récupération par épuisement à un niveau d'épuisement de 0,26 mg/kg ont fourni de bonnes récupérations dans la gamme de 89 % à 117 %. Les tests de stabilité à long terme ont montré des récupérations comprises entre 92 % et 108 % pour une mesure sur 16 heures avec une précision de mesure bien inférieure à 2 % RSD pour tous les éléments étudiés (voir figure 2).

Tableau 6 : Résultats quantitatifs pour les échantillons d'huile de colza (RO) étudiés

Élément	Raie [nm]	MDL ¹ [µg/kg]	RO brut	RO blanchi	RO semi-raffinée	RO raffinée	Recouvrement des ajouts du RO raffiné	
			Fraction massique [mg/kg]				Valeur de l'ajout [mg/kg]	Recouvrement [%]
Ag	328,068	0,83	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,27	87
Al	396,152	22,6	0,16	0,05	0,05	<MDL	0,27	91
As	193,698	15,7	<LOD	<LOD	<LOD	<MDL	0,27	111
Ba	455,403	0,28	0,03	<MDL	<MDL	<MDL	0,27	94
Ca	317,933	1,58	58,6	0,57	0,290	0,20	0,96	114
Cd	214,441	0,34	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,27	93
Cr	267,716	0,46	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,27	93
Cu	324,754	0,67	0,01	0,003	<MDL	<MDL	0,27	87
Fe	259,940	1,31	0,57	0,03	0,01	<LOQ	0,27	93
Hg	194,159	6,09	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,27	102
K ²	766,491	26,4	28,2	0,18	<MDL	<MDL	0,96	118
Mg	280,271	0,66	11,9	0,13	0,10	0,09	0,96	93
Mn	259,372	0,10	0,17	<MQL	<MDL	<MDL	0,27	95
Mo	202,030	1,49	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,27	92
Na ²	589,592	7,55	0,14	<MDL	<MDL	<MDL	0,27	117
Ni	221,648	0,93	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,27	94
P	213,618	11,3	164	2,92	0,66	0,48	0,27	97
Pb	220,353	8,08	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,27	92
Si	251,611	2,05	0,18	<MDL	<MDL	<MDL	0,27	85
Sn	189,611	3,71	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,27	100
Ti	334,941	1,13	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,27	93
V	309,311	0,43	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,27	93
Zn	202,548	0,49	0,20	<MDL	<MDL	<MDL	0,27	93

¹ Limites de détection spécifiques à la méthode obtenues par la méthode d'étalonnage (DF : 2)

² Mesuré avec l'ajout d'oxygène dans le plasma

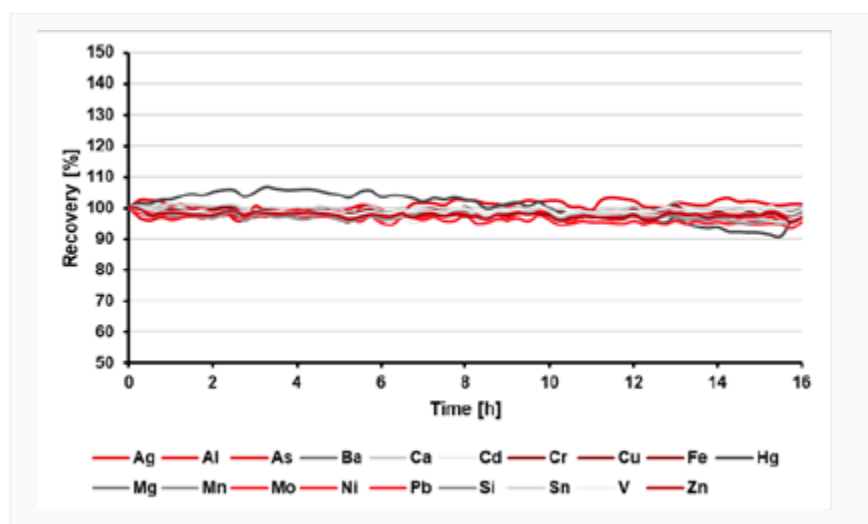


Figure 2 : Pourcentage de récupération d'une mesure sur 16 heures de différents éléments ajoutés (1,0 mg/kg) à de l'huile de colza commerciale diluée. Les valeurs RSD étaient inférieures à 1,5 % pour tous les éléments.

La méthodologie développée et validée ici peut être facilement étendue à d'autres huiles comestibles telles que l'huile de lin, d'olive, d'arachide, de sésame et de tournesol, qui sont toutes liquides à température ambiante. Ainsi, une dilution double des échantillons peut être utilisée pour la mesure par rapport à l'étalonnage effectué pour l'huile de colza. Les résultats pour sept huiles disponibles dans le commerce sont présentés dans le tableau 7.

Tableau 7 : Résultats quantitatifs pour les huiles végétales commerciales étudiées

Élément	Raie [nm]	MDL ¹ [µg/kg]	Huile de lin	Huile d'olive n° 1	Huile d'olive n° 2	Huile d'arachide	Huile de sésame	Huile de soja	Huile de tournesol
			Fraction massique [mg/kg]						
Ag	328,068	0,83	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
Al	396,152	22,6	0,13	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
As	193,698	15,7	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
Ba	455,403	0,28	0,07	0,01	0,01	0,13	0,01	0,07	0,004
Ca	317,933	1,58	57,4	0,06	0,14	10,4	0,20	11,6	1,93
Cd	214,441	0,34	<MDL	<MDL	<MDL	0,002	<MDL	<MDL	<MDL
Cr	267,716	0,46	<MDL	<MDL	<MDL	0,002	0,002	0,01	<MDL
Cu	324,754	0,67	<MDL	<MDL	<MDL	0,01	<MDL	0,002	<MDL
Fe	259,940	1,31	0,34	<MDL	0,04	0,20	<MDL	0,49	0,02
Hg	194,159	6,09	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
K ²	766,491	26,4	19,2	<MDL	<MDL	29,9	<MDL	8,58	<MDL
Mg	280,271	0,66	34,7	0,06	0,06	11,3	0,12	8,20	0,56
Mn	259,372	0,10	0,34	<MDL	<MDL	0,14	<MDL	0,08	0,02
Mo	202,030	1,49	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
Na ²	589,592	7,55	1,12	0,11	0,11	0,48	0,33	0,71	0,37
Ni	221,648	0,93	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
P	213,618	11,3	120	0,12	0,28	62,0	0,36	33,3	2,64
Pb	220,353	8,08	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
Si	251,611	2,05	<MDL	<MDL	<MDL	0,05	0,03	0,16	<MDL

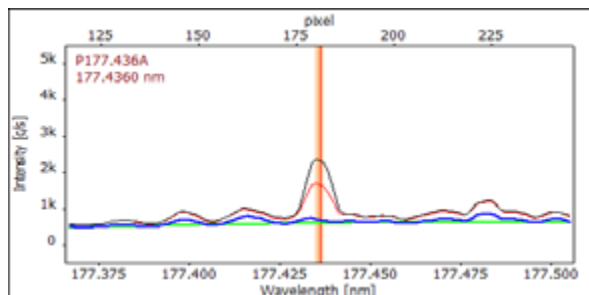
Élément	Raie [nm]	MDL ¹ [µg/kg]	Huile de lin	Huile d'olive n° 1	Huile d'olive n° 2	Huile d'arachide	Huile de sésame	Huile de soja	Huile de tournesol
			Fraction massique [mg/kg]						
Sn	189,611	3,71	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
Ti	334,941	1,13	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
V	309,311	0,43	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
Zn	202,548	0,49	1,85	<MDL	<MDL	0,21	<MDL	0,45	0,04

¹ Limites de détection spécifiques à la méthode obtenues par la méthode d'étalonnage (DF : 2)

² Mesuré avec l'ajout d'oxygène dans le plasma

L'utilisation des lignes d'émission les plus sensibles est une condition préalable à l'obtention des meilleures performances analytiques en termes de limites de détection de la méthode, ainsi que d'exactitude et de précision élevées pour la détection des éléments traces. Dans les types d'échantillons complexes tels que les matières organiques, les interférences spectrales provenant soit de la matrice elle-même, soit des principaux constituants, peuvent limiter l'utilisation des raies les plus appropriées. À cet égard, un spectromètre à haute résolution tel que celui utilisé dans le PlasmaQuant 9100 Elite améliore la séparation du signal de l'analyte et de l'interférént à un point tel qu'une quantification sans interférence de la ligne la plus sensible est possible pour presque tous les éléments. À cet égard, la figure 3 montre la comparaison des données spectrales acquises avec un spectromètre à résolution moyenne (figure 3, à gauche) et celles acquises avec un spectromètre à haute résolution (figure 3, à droite). La haute résolution révèle un second signal comme un épaulement à la raie du phosphore qui passe inaperçu dans le spectre de résolution moyenne. Cette interférence passe généralement inaperçue sur les instruments ICP-OES courants, ce qui entraîne des résultats faussement positifs, notamment lors de la recherche de teneurs en éléments traces.

P177.436 résolution moyenne (6 pm @ 200 nm)



P177.436 haute résolution (2 pm @ 200 nm)

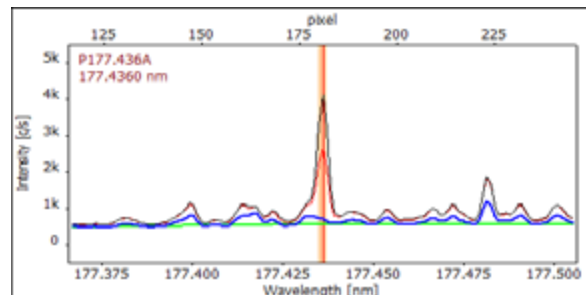
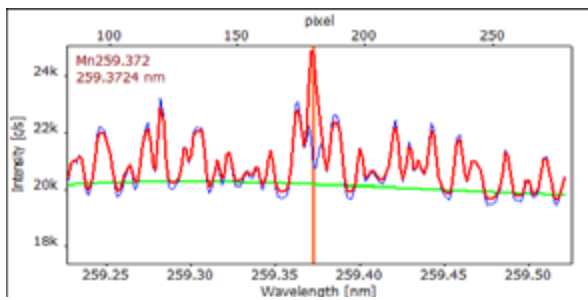


Figure 3: Comparaison des spectres P177,436 nm acquis avec une résolution spectrale moyenne (à gauche) et une haute résolution spectrale (à droite) (rouge : échantillon, noir : pic, bleu : Cal. o, vert : correction de la ligne de base.

Avec cette méthode, seuls l'arsenic, le manganèse et le mercure présentaient des signaux insuffisamment résolus sur leurs raies d'émission primaires respectives. Ici, un algorithme de correction spectrale facile à adopter, tel que l'outil logiciel CSI, permet d'éliminer les interférences importantes afin de rendre les raies d'émission souhaitées accessibles pour les mesures de routine. La figure 4 montre le spectre tel qu'enregistré de Mn259,372 nm (figure 4, à gauche) avec la raie d'émission du manganèse située dans un environnement spectral très encombré à partir duquel un ajustement de base précis et une évaluation des pics sont difficilement possibles. L'application d'une correction spectrale via l'algorithme du logiciel CSI permet d'obtenir un spectre simple à évaluer et des résultats très précis pour une ligne précédemment perturbée (figure 4, droite).

Mn259.372 (non corrigé)



Mn259.372 (CSI corrigé)

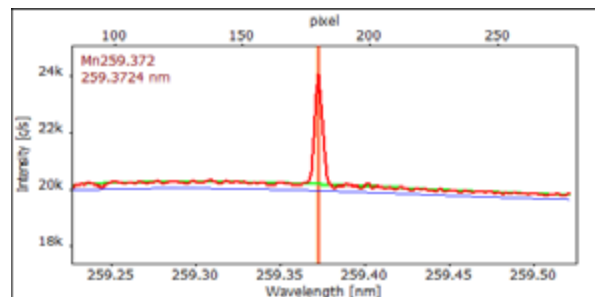


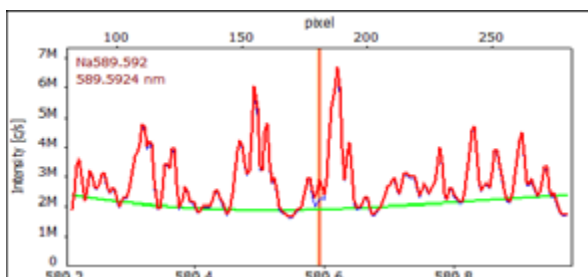
Figure 4 : Spectre tel qu'acquis de Mn259.372 nm (gauche) et spectre après application des corrections spectrales via l'algorithme CSI (droite) (rouge : échantillon, noir : pic, bleu : Cal. 0, vert : correction de la ligne de base.)

Pour l'analyse d'échantillons des type organiques, les raies d'émission dans la gamme des grandes longueurs d'onde souffrent de niveaux de fond élevés et de spectres riches en raies, en raison de l'émission du carbone issues des matrices d'huile et de solvant. Cela concerne principalement la détectabilité du sodium et du potassium. La résolution du spectromètre permet d'identifier la ligne Na589.592 nm dans un spectre très encombré (figure 5, gauche). Il est ainsi possible d'atteindre des limites de détection de l'ordre de 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, ce qui est suffisamment faible pour la plupart des applications courantes.

Cependant, étant donné que le sodium et son élimination après l'étape du processus de neutralisation jouent un rôle très important dans l'efficacité globale du processus de raffinage des huiles comestibles, un contrôle rigoureux des niveaux les plus bas peut être bénéfique pour maximiser le rendement du processus.

Le PlasmaQuant 9100 Elite permet de supprimer les signaux à base de carbone dans le spectre en éliminant le carbone dans la zone d'alimentation de l'échantillon, y compris le plasma. Pour ce faire, un petit débit d'oxygène peut être dosé pour convertir le carbone en dioxyde de carbone, qui peut facilement être extrait par la ventilation du système. Les effets sur la complexité spectrale peuvent être observés sur le spectre de la figure 5 (à droite), où le niveau de fond a été divisé par dix, tandis que le rapport signal/fond est resté le même. Cela permet de multiplier par dix la détectabilité du sodium pour atteindre une limite de détection inférieure à 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$. De plus, la ligne de base est beaucoup plus lisse, et un ajustement plus fiable de la ligne de base peut être appliqué avec les effets d'une précision considérablement améliorée pour la détection des traces.

Na589.592 (conditions normales de plasma)



Na589.592 (mode oxygène)

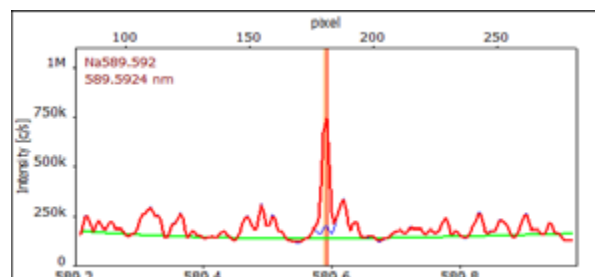


Figure 5: Spectre tel qu'acquis de Na589.592 nm (gauche) et spectre après application d'oxygène (droite) (rouge : échantillon, bleu : Cal. 0, vert : ligne de base correction).

Conclusion

La méthodologie présentée ici décrit l'analyse des paramètres élémentaires pertinents pour la surveillance des processus ainsi que le contrôle de la qualité et de la sécurité alimentaire par un ICP-OES haute résolution, le PlasmaQuant 9100 Elite. Pour atteindre la plus haute détectabilité possible, l'approche de la dilution directe des échantillons dans les xylènes a été employée, car elle permet de maintenir les facteurs de dilution au minimum. Les défis posés par l'analyse des solutions de mesure entièrement organiques sont parfaitement relevés par les caractéristiques du PlasmaQuant 9100 Elite, l'orientation verticale du plasma fournie par la torche V Shuttle, la grande robustesse du plasma grâce au générateur haute fréquence, la large plage de travail grâce aux modes d'observation du plasma DualView Plus, et le spectromètre à haute résolution.

Les résultats démontrent clairement les énormes avantages d'application découlant des caractéristiques de l'instrument. Le générateur haute fréquence associé à la torche V-Shuttle unique permet de mesurer presque tous les types d'échantillons, y compris les solvants non dilués et les échantillons à forte matrice. En particulier, l'option permettant d'augmenter la distance entre l'injecteur et le plasma offre d'énormes avantages dans la routine quotidienne des applications organiques et réduit les coûts d'exploitation, temps de maintenance grâce à des dépôts de carbone pratiquement inexistants.

De plus, l'utilisateur bénéficie de la possibilité de faire fonctionner l'instrument en mode oxygène permettant de réduire les interférences spectrales pour certains éléments et d'améliorer les limites de détection. La haute résolution spectrale permet d'utiliser les raies d'émission les plus sensibles sans compromis entre la détectabilité ou la précision pour atteindre les niveaux de concentration cibles. En combinaison avec une sensibilité élevée et un plasma robuste, il est possible d'atteindre des limites de quantification exceptionnelles (de l'ordre du sub- au faible $\mu\text{g}/\text{kg}$) avec une grande confiance dans les résultats obtenus. En outre, des outils logiciels tels que la correction automatique du bruit de fond (ABC) et en particulier la correction des interférences spectrales (CSI) réduisent considérablement le temps nécessaire à l'évaluation des données et améliorent souvent la sensibilité de l'instrument. En résumé, le PlasmaQuant 9100 Elite est bien adapté au contrôle du processus, de la qualité et de la sécurité alimentaire des huiles et des graisses comestibles.

Références

- ¹ Oléagineux : World Markets and Trade, Département de l'agriculture des États-Unis, septembre 2020.
- ² ISO 10540-3, Première édition 2002/12/1, Graisses et huiles animales et végétales - détermination de la teneur en phosphore ; Partie 3 : Méthode par ICP-OES.
- ³ ISO 21033, Première édition 2016/05/1, Graisses et huiles animales et végétales - détermination des éléments traces par spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES).
- ⁴ American Oil Chemist Society, AOCs Recommended Practice Ca 17-01, approuvé en 2001.

Ce document est vrai et correct au moment de sa publication ; les informations qu'il contient sont susceptibles d'être modifiées. D'autres documents peuvent remplacer le présent document, y compris les modifications et corrections techniques.

Siège social

Analytik Jena GmbH
Konrad-Zuse-Strasse 1
07745 Jena - Allemagne

Télé +49 3641 77 70
Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
www.analytik-jena.com

Version 1.0 | Auteur: SeWu
fr · 05/2021

© Analytik Jena GmbH | Photos ©: iStock/slpu9945