

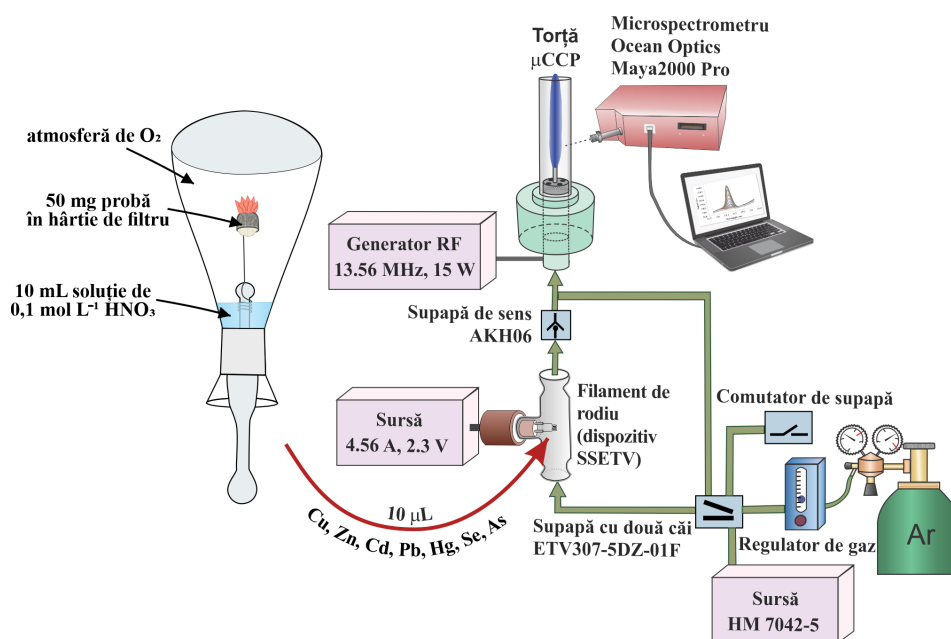
## Optimizarea digestiei probelor de alimente folosind metoda de ardere în balon de oxigen în vederea determinării metalelor prin spectrometria de emisie optică în microplasma cuplată capacitiv și evaporare electrotermică de pe un filament de Rh (SSETV- $\mu$ CCP-OES)

(Activitatea 1.1, CO-UBB)

Digestia probelor alimentare și de mediu asistată prin combustie de oxigen în balon în vederea determinării ulterioare a elementelor prin spectrometria de emisie optică în microplasma cuplată capacitiv și evaporare electrotermică de pe un filament de Rh (OFC-SSETV- $\mu$ CCP-OES) a fost optimizată în ceea ce privește: (i) volumul de oxigen utilizat la ardere, folosind baloane cu volume diferite; (ii) cantitatea de probă supusă combustiei; (iii) volumul și concentrația soluției absorbante de  $\text{HNO}_3$  diluat utilizate pentru absorbția elementelor după combustie. Optimizarea a fost realizată folosind atât probe certificate de alimente (CRMs), cât și probe reale de alimente cu matrice similară cu cea a probelor CRMs.

### a) Optimizarea combustiei probelor alimentare

Combustia probelor alimentare a fost realizată în baloane Erlenmeyer de tip Schöniger din cuarț, cu volume de 250; 500; și 1000 mL, fabricate de Exeter Analytical (Coventry, Marea Britanie), echipate cu un coș suport din platină ( $20 \times 7$  mm), fabricat de Elemental Microanalysis Ltd. (Okehampton, Devon, Marea Britanie). Schema set-up-ului experimental SSETV- $\mu$ CCP-OES pentru dezvoltarea de metode la nivel TRL4, este prezentată în Figura 1.



**Figura 1.** Reprezentarea schematică a digestiei probelor asistate prin ardere cu oxigen în balon în vederea determinării Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Se și As prin (OFC)-SSSETV- $\mu$ CCP-OES (AC. Mot, A.-I. Dudu, T. Frentiu, D. Petreus, E.-A. Levei, Z. Stupar, M. Frentiu, E. Covaci. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2025, Advance article, DOI:10.1039/D5JA00297D)

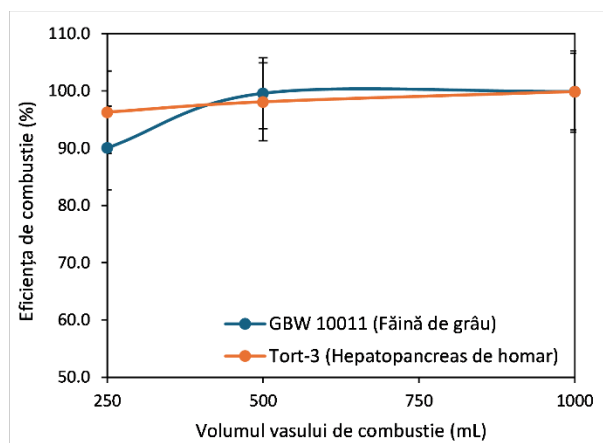
Optimizarea s-a realizat prin combustia a 50 mg de probă CRM și probe alimentare liofilizate, mojarate și omogenizate, cântărite direct pe suporturi de hârtie de filtru

Whatman® Grade 542 fără cenușă, cu dimensiuni de 3 cm × 2 cm. Probele au fost apoi împăturite și plasate în coșul de platină atașat de dopul balonului Erlenmeyer. Cantitatea de probă de 50 mg și volumul baloanelor pentru optimizare au fost selectate în funcție de capacitatea sistemului de combustie, care depinde de cantitatea de oxigen necesară pentru o combustie eficientă a matricilor bogate în carbon, precum probele alimentare. Un volum de 10 mL de soluție absorbantă de HNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> a fost introdus în balon pentru reținerea gazelor generate în timpul combustiei. Ulterior, balonul a fost purjat cu oxigen de puritate 5.0 timp de 5 minute, la un debit de 1 L min<sup>-1</sup>. Hârtia de filtru conținând proba a fost aprinsă manual și introdusă imediat în balonul Erlenmeyer prin dop, care permite închiderea ermetică a balonului. Combustia s-a realizat cu balonul poziționat cu gura în jos pentru a preveni pierderea gazelor. Gazele rezultate au fost absorbite timp de 10 minute în soluția de acid azotic, agitând manual balonul la fiecare 2 minute. În paralel, a fost preparată o probă martor prin combustia în aceleași condiții cu probele test a unei hârtii de filtru fără probă, cu dimensiunile prezentate anterior.

Eficiența combustiei a fost evaluată pe baza bilanțului de masă a fracțiunii de carbon organic total (TOC) în proba solidă și cea reziduală din soluția absorbantă, respectiv reziduul eventual rămas după combustie. În acest scop a fost determinat conținutul de carbon total (TC), fracțiunea TOC și fracțiunea de carbon anorganic total (TIC) în monstra solidă, respectiv în soluția/suspensia rezultată după combustie și absorbție. Determinările experimentale pentru TC, TOC și TIC au fost efectuate folosind echipamentul Multi N/C 2100S Analyzer (Analytik Jena, Jena, Germania), în conformitate cu standardul ISO 20236:2024. Carbonul total în solid a fost măsurat direct prin combustia probei la 1100 °C, în timp ce fracțiunea TOC a fost determinată după îndepărtarea fracțiunii TIC, prin tratarea probelor solide cu 0,1 mL de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, timp de 30 minute, direct în nacelele de ceramică. În probele lichide, cu conținut posibil de particule în suspensie, determinările au fost realizate prin oxidarea catalitică la 800 °C. Inițial, probele au fost omogenizate prin vortexare timp de 2 minute, urmate apoi de agitarea continuă în timpul măsurătorii. Eficiența combustiei (EC, %) a fost calculată pe baza relației (1)

$$EC = \frac{m_{TOC \text{ probă alimentară}} - m_{TOC \text{ suspensie}}}{m_{TOC \text{ probă alimentară}}} \times 100 \quad (1)$$

Rezultatele obținute, pentru diferite probe CRMs și alimente, prezentate în Tabelul 1 și Figura 2, indică faptul că fracțiunea TOC a fost predominantă, fiind cuprinsă între 49% și 99%, cu ponderi mai mici observate în suplimentele alimentare. În soluția absorbantă, concentrația TOC a fost cuprinsă între 8,2 și 50,2 μg mL<sup>-1</sup>, iar fracțiunea TIC a reprezentat cea mai mare pondere, între 39-89%, datorită CO<sub>2</sub> absorbit în soluție după combustie. Această observație se bazează pe faptul că în cazul soluțiilor purjate cu azot, fracțiunea TIC a fost sub limita de detecție a metodei de 1 mg L<sup>-1</sup>, fiind determinată numai fracțiunea TOC dizolvată. Eficiența de combustie, în cazul arderii unei cantități de 50 mg probă într-un vas de 250 mL a fost de 96,3 ± 7,2% pentru Tort-3 (Hepatopancreas de homar) și 90,1 ± 7,3% pentru GBW 10011 (Făină de grâu), indicând o ardere incompletă prin reziduul rămas pe coșul de platină. Ca urmare, volumul balonului a fost crescut la 500 și 1000 mL, când au fost obținute grade de combustie de 98,1 ± 6,8% și 99,9 ± 6,7% în cazul Tort-3, și 99,6 ± 6,2% și 99,9 ± 7,1% pentru GBW 10011, respectiv prin cantitatea de reziduu de 0,2-20 mg rămas pe coșul de platină cu conținut de TOC sub limita de detecție a metodei. Deși în cazul vasului de 1000 mL nu a fost observat reziduu nears, pentru determinările ulterioare a fost considerat balonul de 500 mL, când a fost obținută o eficiență medie de combustie de 99,7 ± 5,7%, considerată totală pentru combustia probelor alimentare testate în acest studiu.



**Figura 2.** Eficiența de combustie (%) pentru 50 mg de GBW 10011 (Făină de grâu) și Tort-3 (Hepatopancreas de homar) în baloane de 250, 500 și 1000 mL. Barele de eroare corespund deviației standard relative pentru  $n = 3$  măsurători repetate. (AC. Mot, A.-I. Dudu, T. Frentiu, D. Petreus, E.-A. Levei, Z. Stupar, M. Frentiu, E. Covaci. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2025, Advance article, DOI:10.1039/D5JA00297D)

#### *b) Optimizarea combustiei probelor de mediu*

În cazul probelor de mediu, procedura de combustie a fost optimizată pentru probele de sol. În acest scop a fost studiat efectul cantității de probă supusă combustiei (50, 100 și 150 mg), a volumului (10, 20 și 30 mL) și concentrației de  $\text{HNO}_3$  în soluția absorbantă (0,05; 0,1 și 0,3 mol  $\text{L}^{-1}$ ), asupra gradelor de regăsire (%), obținute prin metoda SSETV- $\mu$ CCP-OES din proba CRM SQC001-30G Metale în sol (Sigma Aldrich, Laramie, SUA). Determinările experimentale au fost efectuate pe set-up-ul experimental (OFC)-SSETV- $\mu$ CCP-OES la nivel TRL4, prezentat în Figura 1. Combustia a fost realizată folosind balonul de 500 mL. Determinările multielementale au fost efectuate direct în soluția absorbantă, după centrifugare la 3000 rpm timp de 10 minute, pentru îndepărtarea particulelor în suspensie. Sistemul experimental SSETV- $\mu$ CCP-OES constă dintr-o torță de microplasmă cuplată capacitiv (Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca), operată la 15 W și 150  $\text{mL min}^{-1}$  Ar, alimentată de la un generator de radiofrecvență (13,56 MHz) miniaturizat (Universitatea Tehnică, Cluj-Napoca), interfațată cu un microspectrometru Maya2000 Pro (Ocean Optics, Dunedin, SUA), purjat cu argon de puritate 6.0, acoperind domeniul spectral de 165-309 nm cu o rezoluție de 0,35 nm. Microproba cu un volum de 10  $\mu\text{L}$  a fost evaporată prin intermediul unui dispozitiv miniaturizat SSETV (Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca) de pe un microfilament de Rh cu diametrul de 250  $\mu\text{m}$  și puritatea 99,9% (Goodfellow, Cambridge, UK). Microfilamentul a fost încălzit folosind sursa de putere programabilă Tenma 72-13360 (Tenma, China) la 80  $^{\circ}\text{C}$  (0,25 V și 1,93 A) pentru 180 s pentru uscarea probei, și la 1500  $^{\circ}\text{C}$  (2,3 V și 4,56 A) timp de 10 s pentru vaporizarea probei. Observarea spectroscopică pentru înregistrarea spectrelor episodice tridimensionale (semnal - lungime de undă - timp) cu un timp de integrare de 100 ms per spectru a fost realizată prin intermediul unei lentile cu distanța focală de 10 mm, fără fibră optică, la o înălțime de 0,8 mm deasupra microelectrodului vârf de Mo.

**Tabelul 1.** Concentrația de carbon total (TC), carbon anorganic total (TIC) și carbon organic total (TOC) în probele alimentare și în soluția absorbantă/suspensie pentru CRMs și probele reale de alimente (AC. Mot, A.-I. Dudu, T. Frentiu, D. Petreus, E.-A. Levei, Z. Stupar, M. Frentiu, E. Covaci. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2025, Advance article, DOI:10.1039/D5JA00297D)

Probă	Frațiuni de carbon în probele alimentare $\pm$ SD <sup>a</sup> ( $\mu\text{g mg}^{-1}$ )			Frațiuni de carbon în proba lichidă/suspensie obținută după combustie ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )			Eficiența de combustie (%) <sup>b</sup>
	TC	TIC	TOC	TC	TIC	TOC	
<i>Materiale standard certificate (CRMs)</i>							
Tort-3 (Hepatopancreas de homar)	482 $\pm$ 15	158 $\pm$ 27	324 $\pm$ 22	50.2 $\pm$ 0.9	19.7 $\pm$ 3.0	30.5 $\pm$ 3.1	98.1 $\pm$ 6.8
CE278k (Țesut de midie)	436 $\pm$ 27	66 $\pm$ 32	370 $\pm$ 17	9.8 $\pm$ 0.5	7.3 $\pm$ 1.0	2.5 $\pm$ 1.1	99.9 $\pm$ 4.6
CS-M-3 (Pulbere de ciuperci uscate)	445 $\pm$ 25	19 $\pm$ 31	426 $\pm$ 19	8.7 $\pm$ 0.2	6.2 $\pm$ 0.5	2.5 $\pm$ 0.5	99.9 $\pm$ 4.5
GBW 10011 (Făină de grâu)	395 $\pm$ 25	25 $\pm$ 34	370 $\pm$ 23	10.6 $\pm$ 0.9	8.0 $\pm$ 0.8	2.6 $\pm$ 1.2	99.6 $\pm$ 6.2
SRM 3280 (Tablete multivitamine)	129 $\pm$ 7	3 $\pm$ 9	126 $\pm$ 6	15.9 $\pm$ 0.9	13.2 $\pm$ 0.8	2.7 $\pm$ 1.2	99.6 $\pm$ 4.8
<i>Probe de alimente și suplimente alimentare</i>							
Țesut de pește 1	537 $\pm$ 33	175 $\pm$ 39	362 $\pm$ 21	20.3 $\pm$ 1.3	14.0 $\pm$ 1.5	6.3 $\pm$ 2.0	99.7 $\pm$ 5.8
Țesut de pește 2	495 $\pm$ 24	177 $\pm$ 31	318 $\pm$ 19	18.4 $\pm$ 1.1	13.1 $\pm$ 0.8	5.3 $\pm$ 1.4	99.7 $\pm$ 6.0
Ciuperca 1	409 $\pm$ 27	2 $\pm$ 37	407 $\pm$ 26	8.2 $\pm$ 0.9	6.2 $\pm$ 0.6	2.0 $\pm$ 1.1	99.9 $\pm$ 6.4
Ciuperca 2	464 $\pm$ 30	67 $\pm$ 41	397 $\pm$ 28	19.3 $\pm$ 0.8	16.7 $\pm$ 0.9	2.6 $\pm$ 1.2	99.9 $\pm$ 7.1
Ciuperca 3	438 $\pm$ 31	34 $\pm$ 40	404 $\pm$ 25	24.3 $\pm$ 1.1	20.2 $\pm$ 0.8	4.1 $\pm$ 1.4	99.8 $\pm$ 6.2
Ciuperca 4	451 $\pm$ 29	38 $\pm$ 38	413 $\pm$ 24	15.9 $\pm$ 0.8	14.2 $\pm$ 0.5	1.7 $\pm$ 0.9	99.9 $\pm$ 5.8
Supliment alimentar 1	693 $\pm$ 51	353 $\pm$ 53	340 $\pm$ 16	9.2 $\pm$ 0.8	6.0 $\pm$ 0.9	3.2 $\pm$ 1.2	99.8 $\pm$ 4.7
Supliment alimentar 2	636 $\pm$ 43	346 $\pm$ 46	290 $\pm$ 16	8.7 $\pm$ 1.1	5.8 $\pm$ 0.8	2.9 $\pm$ 1.4	99.8 $\pm$ 5.5
Supliment alimentar 3	164 $\pm$ 7	68 $\pm$ 8	96 $\pm$ 4	8.3 $\pm$ 0.6	6.1 $\pm$ 0.6	2.2 $\pm$ 0.9	99.5 $\pm$ 4.2
Eficiența medie de combustie (%)							99.7 $\pm$ 5.7

<sup>a</sup>SD este deviația standard pentru n = 3 măsurători repetate;

<sup>b</sup>Eficiența de combustie (%) a fost calculată folosind relația  $\frac{m_{TOC} \text{ probă alimentară} - m_{TOC} \text{ suspensie}}{m_{TOC} \text{ probă alimentară}} \times 100$  pentru 50 mg probă și combustie în balon de 500 mL

Gradele de regăsire obținute prin metoda (OFC)-SSETV- $\mu$ CCP-OES, centralizate în Tabelul 2, au indicat faptul că în condițiile testate, s-au obținut grade de regăsire între  $90 \pm 13\%$  și  $111 \pm 11\%$ . Pentru studiile următoare a fost selectată masa probei ca fiind de 50 mg, volumul soluției absorbante de 10 mL și concentrația de  $\text{HNO}_3$  de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , condiții care vor permite dezvoltarea unor metode atractive în acord cu principiile chimiei analitice verzi privind consumul de reactivi și de probă, respectiv cantitatea de deșeurii generate.

**Tabelul 2.** Gradele de regăsire (%) obținute prin metoda OFC-SSETV- $\mu$ CCP-OES în proba CRM SQC001 *Metale în sol* în diferite condiții de combustie

Valorile certificate ( $\text{mg kg}^{-1}$ )			Hg	Cd	Cu	Pb	Zn	Se
			$2,86 \pm 0,1$	$118 \pm 2$	$330 \pm 4$	$144 \pm 2$	$874 \pm 11$	$154 \pm 3$
Condiții combustie probă			Grade de regăsire $\pm U_{\text{lab}}$ (%)					
Masa probei (mg)	Volumul soluției absorbante (mL)	Concentrația $\text{HNO}_3$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )						
50	10	0,05	$94 \pm 17$	$90 \pm 9$	$100 \pm 13$	$108 \pm 8$	$100 \pm 7$	$102 \pm 9$
50	20	0,3	$105 \pm 12$	$106 \pm 12$	$111 \pm 11$	$90 \pm 13$	$107 \pm 13$	$94 \pm 10$
50	30	0,1	$108 \pm 10$	$101 \pm 14$	$100 \pm 9$	$109 \pm 12$	$92 \pm 12$	$89 \pm 13$
100	10	0,3	$106 \pm 17$	$95 \pm 6$	$107 \pm 10$	$104 \pm 12$	$96 \pm 7$	$97 \pm 12$
100	20	0,1	$104 \pm 17$	$98 \pm 11$	$102 \pm 9$	$95 \pm 6$	$107 \pm 9$	$95 \pm 14$
100	30	0,05	$90 \pm 18$	$94 \pm 15$	$106 \pm 8$	$106 \pm 8$	$110 \pm 8$	$101 \pm 11$
150	10	0,1	$93 \pm 16$	$90 \pm 15$	$95 \pm 7$	$104 \pm 10$	$109 \pm 9$	$94 \pm 13$
150	20	0,05	$103 \pm 10$	$108 \pm 7$	$107 \pm 11$	$97 \pm 11$	$102 \pm 12$	$103 \pm 12$
150	30	0,3	$92 \pm 16$	$99 \pm 15$	$106 \pm 8$	$103 \pm 13$	$104 \pm 9$	$98 \pm 12$

**Rezultate:** Digestie asistată de combustie în balon cu oxigen optimizată pentru determinarea Cd, Pb, Cu, Zn, Hg și Se prin SSETV- $\mu$ CCP-OES.