

Studiul îmbunătățirii performanțelor analitice (limite de detecție, efecte de matrice non-spectrale) pentru SSETV- μ CCP-OES pentru determinare multielementală din probe de alimente și de mediu după *ex-situ/in-situ* μ -SPE

(Activitatea 1.5, CO-UBB, P1-FI)

Deoarece microspectrometrul Maya200 Pro este echipat cu un detector multicanal CCD, în care fiecare pixel este un microdetector, care generează un semnal, există posibilitatea integrării semnalului pe mai mulți pixeli pe profilul liniei spectrale, comparativ cu măsurarea semnalului pe pixelul corespunzător maximului liniei spectrale. Astfel, a fost evaluată această posibilitate de îmbunătățire a sensibilității și a limitelor de detecție prin integrarea semnalului pe 1; 3; 5 și 7 pixeli pe profilul liniei spectrale. Limitele de detecție au fost calculate prin procedura SBR-RSDB (P.W.J.M. Boumans, *Spectrochim. Acta B*, 1991, 46, 431-445), unde SBR este raportul semnal fond pentru o anumită concentrație pe un domeniu de calibrare, și RSDB este deviația standard procentuală a fondului, obținută pe baza a 11 măsurători a spectrelor episod înainte de apariția semnalului elementelor, pe un număr de pixel, similar cu numărul de pixeli la integrarea semnalului de emisie pe linia spectrală. Astfel, sensibilitatea metodei SSETV- μ CCP-OES a fost îmbunătățită de 4.2–4.7 ori prin creșterea numărului de pixeli integratori la 7, fără aplicarea procedurii de preconcentrare μ -SPE. Raportul semnal fond a fost îmbunătățit odată cu creșterea numărului de pixeli după o ecuație de gradul 2. Ar fi fost de așteptat ca și limitele de detecție să se îmbunătățească în același mod. În realitate, însă, cele mai bune LODs au fost obținute pentru un număr de 5 pixeli de integrare a semnalului, când a fost observată o îmbunătățire de 3,7 până la 4 ori. Cele mai bune LODs pentru 5 pixeli, îmbunătățite de doar 2 până la 3 ori, comparativ cu măsurarea semnalului la pixelul central, se datorează faptului că odată cu creșterea numărului de pixeli de măsurare a fondului a fost observată o modificare a semnalului fondului la anumite linii spectrale, cazul cel mai elocvent fiind cel al Zn. Detalii despre îmbunătățirea LODs pentru un număr de până la 5 pixeli au fost publicate în referința *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2025, Advance article, DOI:10.1039/D5JA00297D, în cazul unei metode (OFC)-SSETV- μ CCP-OES la analiza unor probe de alimente fără preconcentrare μ -SPE. Astfel, au fost evaluate LODs instrumentale pe baza procedurii SBR-RSDB și LODs în probe alimentare supuse combustiei în condițiile optimizate prezentate anterior. LODs instrumentale și cele obținute în probe alimentare prin (OFC)-SSETV- μ CCP-OES prin integrarea semnalului pe 5 pixeli la linia analitică, prin combustia a 50 mg probă într-un balon de 500 mL sunt prezentate în Tabelul 1. De asemenea, sunt prezentate LODs îmbunătățite obținute în urma preconcentrării μ -SPE pe coloană C18 de silice funcționalizată cu ditizonă, în cazul preconcentrării din 10 mL soluție absorbantă rezultată în urma combustiei, și eluția în 1 mL soluție 0,2 mol L⁻¹ tiouree în 1 mol L⁻¹ HNO₃. Au fost evaluate ca și comparație LODs în metoda ICP-OES cu nebulizare pneumatică, respectiv cele obținute pentru Hg, Se și As folosind derivatizarea la vapori reci sau hidrură.

Tabelul 1. Limitele de detecție pentru metoda (OFC)-SSETV- μ CCP-OES obținute prin abordarea SBR-RSDB, cu integrarea semnalului pe 5 pixeli a liniei analitice și limitele de detecție obținute prin (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES după preconcentrarea μ -SPE pe coloană C18 funcționalizată cu ditizonă. (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)

Element	SSETV- μ CCP-OES ^a $\mu\text{g L}^{-1}$	(OFC)-SSETV- μ CCP-OES în alimente ^b mg kg^{-1}	(μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES în alimente ^c mg kg^{-1}	ICP-OES ^d mg kg^{-1}
Hg	0,05	0,010	0,001	0,04 ^a
Cu	0,14	0,030	0,003	0,62
Zn	0,04	0,010	0,001	0,04
Pb	0,35	0,070	0,007	0,85
Cd	0,05	0,010	0,001	0,06
Se	6,0	1,20	-	0,05 ^a
As	5,0	1,00	-	0,06 ^a

^a LODs instrumentale prin integrarea pe 5 pixeli, ^b LOD în alimente pentru 50 mg probă și absorbție în 10 mL soluție 0,1 mol L⁻¹ HNO₃; ^c Preconcentrare μ -SPE pe cartuș C18 funcționalizat cu ditizonă; ^d LODs obținute prin nebulizare pneumatică sau generare de vapori reci (Hg) și hidruri (Se, As) din probă mineralizată în digestor cu microunde sub presiune.

Metoda SSETV- μ CCP-OES a asigurat LODs instrumentale între 0,04 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Zn) - 6,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Se). În alimente metoda OFC a permis obținerea următorilor valori pentru LODs fără preconcentrare μ -SPE: 0,01 mg kg^{-1} (Hg, Cd, Zn); 0,030 mg kg^{-1} (Cu); 0,070 mg kg^{-1} (Pb); 1,00 mg kg^{-1} (As) și 1,20 mg kg^{-1} (Se) în probe alimentare, considerând 50 mg probă supusă combustiei în balon cu oxigen și dizolvare în 10 mL soluție 0,1 mol L⁻¹ HNO₃. În urma preconcentrării prin microextracție μ -SPE, LODs au fost îmbunătățite cu un ordin de mărime, după cum poate fi observat în Tabelul 1. În cazul probelor de apă de suprafață, dacă se aplică preconcentrarea μ -SPE, îmbunătățirea LODs poate fi cu cel puțin două ordine de mărime, fiind de ($\mu\text{g L}^{-1}$): 0,002 Cu; 0,0004 Zn; 0,004 Pb și 0,0005 Cd.

Rezultate: Performanțelor analitice îmbunătățite pentru metoda SSETV- μ CCP-OES cu și fără preconcentrare multielementală *ex-situ/in-situ* pe cartușe μ -SPE funcționalizate cu ditizonă