



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00332

(22) Data de depozit: 14.05.2012

(41) Data publicării cererii:
29.11.2013 BOPI nr. 11/2013

(71) Solicitant:
• INCDO-INOE 2000, FILIALA INSTITUTUL
DE CERCETĂRI PENTRU
INSTRUMENTAȚIE ANALITICĂ,
STR.DONATH NR.67, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO

(72) Inventatori:
• SIMEDRU DORINA, CALEA BACIULUI
NR. 27E, BL. Z5, Y5, AP. 47, BACIU, CJ, RO;
• NAGHIU ANCA, BD. NICOLAE TITULESCU
NR. 16, BL. P7, AP. 35, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO;
• ROMAN CECILIA, STR. PIAȚA ABATOR,
BL.B, AP.5, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) METODĂ DE DETERMINARE A HAP-URILOR DIN APĂ
UTILIZÂND TEHNICA LC/MS/MS DUPĂ EXTRAȚIA
PREALABILĂ A PROBELOR PRIN FAZĂ SOLIDĂ (SPE)

(57) Rezumat:

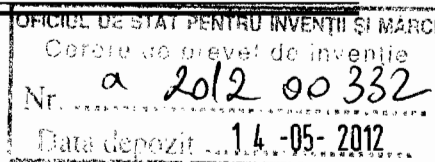
Invenția se referă la o metodă de determinare a hidro-carburilor policiclice aromatice din probe de apă. Metoda conform invenției constă din extracția probelor în faza solidă, urmată de analiza rapidă și selectivă a probei pe o coloană cromatografică, la o temperatură de 25...45°C, gradient de fază mobilă de H₂O/CH₃CN, un debit de 400...600 μL/min, utilizând o sursă de

ionizare la presiune atmosferică, cu parametrii de sursă și compus corespunzători fiecărei hidrocarburi policiclice aromatice analizate.

Revendicări: 1
Figuri: 1



DESCRIERE



Invenția se referă la o metodă analitică de determinare a hidrocarburilor policiclice aromatice (HAP-uri) din ape utilizând tehnica LC/MS/MS (cromatografie de lichide cuplată cu spectrometrie de masă) după o extracție prealabilă a probelor utilizând extracția în fază solidă SPE.

În străinătate, cele mai des întâlnite metode de investigare a HAP-urilor din probe de mediu și aliment sunt: cromatografia lichidă de înaltă performanță (HPLC) cu detecție în fluorescență (FLD) și cromatografia de gaze cu detecție prin spectrometria de masă (CG/MS) [1-3]. Deoarece HPLC-FLD este o tehnică greu de utilizat pentru HAP-urile care au transmisie slabă în fluorescență precum indeno[1,2,3-cd]piren [4] iar CG/MS este o tehnică potrivită pentru analiza compușilor cu polaritate scăzută [1] dar necesită o derivatizare a compușilor, în ultimii ani s-a încercat înlocuirea acestor metode cu tehnica LC/MS/MS utilizând surse diferite pentru ionizarea acestor compuși [1-4]. Ionizarea prin electrospray (ESI) și ionizarea chimică la presiune atmosferică (APCI) deși sunt utilizate pentru marea majoritate a compușilor s-au considerat a fi inadecvate pentru HAP-uri [1, 2]. Fotoionizarea la presiune atmosferică (APPI) este un tip nou de sursă de ionizare și este în testare pentru această aplicație [1, 4]. Pentru toate aceste tipuri de instrumente analitice, metodele de extracție utilizate sunt: extracția lichid-lichid și extracție în fază solidă (SPE).

În țară, determinarea hidrocarburilor policiclice aromatice (HAP-uri) din probe de mediu și alimente este o problemă de actualitate [5-8]. Totuși, după informațiile noastre, până în acest moment nu s-a utilizat ca metodă analitică pentru determinarea acestor compuși din ape tehnica LC/MS/MS după o extracția anterioară a probelor utilizând tehnica de extracție în fază solidă (SPE).

Scopul prezentei invenții este dezvoltarea unei metode analitice LC/MS/MS (cromatografie de lichide cuplată cu spectrometrie de masă) de determinare a unor HAP-uri din ape utilizând extracția în fază solidă (SPE).

Problemele tehnice pe care le rezolvă invenția sunt: separarea, identificarea, detecția și cuantificarea analiților care se realizează simultan prin LC/MS/MS, acesta permițând confirmarea prezenței analiților în probe prin prezența ionilor caracteristici



Descrierea invenției

în primul MS concomitent cu prezența fragmentelor specifice analiților studiați în cel de-al doilea MS.

Avantajele metodei: este rapidă, economicoasă și selectivă permițând analiza unor volume reduse de probă;

Avantajele metodei de extracție: este rapidă, selectivă și permite eliminarea unor solvenți toxici din etapele de preparare a probei pentru analiza.

Metoda propusă permite determinarea unor HAP-uri din probe de apă utilizând ca metodă de extracție, extracția prin fază solidă.

În figura 1 este prezentată o cromatogramă obținută pentru HAP-urile studiate în apă.

Extracția în fază solidă constă în condiționarea, încărcarea, spălarea și eluția cartușelor utilizate cu diferite volume V de cantitate mică de CH₂Cl₂, H₂O și CH₃OH și reconstituită în final cu un volum V de fază mobilă.

Analiza cromatografică a hidrocarburilor policiclice aromatice din apă se efectuează prin injectarea unui volum V de probă printr-o coloană cromatografică dedicată cu dimensiunile 5μm, 4.6×150 mm menținută la o temperatură de 25...45°C. Analiții au fost purtați prin coloana cromatografică cu ajutorul unui gradient de fază mobilă de H₂O/CH₃CN, v/v, cu un debit de 400...600 μL/min, unde procentul de H₂O variază între 0...20% într-un interval de timp de 0..35 min. Proba ajunsă la detector este ionizată cu o sursă de tip APCI (ionizarea chimică la presiune atmosferică). Parametrii de sursă și de compus sunt determinați pentru a obține o arie cât mai bună pentru fiecare pereche ion precursor-produs caracteristică fiecărui HAP analizat.

Parametrii de performanță ai metodei de determinare a HAP-urilor din probe de apă sunt:

- limitele de detecție: cuprinse între 0.009-0.019 mg·L⁻¹;
- limitele de cuantificare: cuprinse între 0.027-0.057 mg·L⁻¹;
- grade de recuperare: cuprinse între 59-97%.

1. Michael Smoker, Kevin Tran, Robert E. Smith, Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs in Shrimp, J. Agric. Food Chem., 58 (23), 2010, 12101–12104;
2. Hiroshi Moriwaki, *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry for the Analysis of Environmental Mutagens*, Current Anal. Chem., 3, 2007, 69-79;

Descrierea invenției

3. Paolo Bruno, Maurizio Caselli, Gianluigi de Gennaro, Maria Tutino, *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in particulate matter collected with low volume samplers*, *Talanta*, 72, **2007**, 1357–1361.
4. Hiroshi Moriwaki, Miho Ishitake, Shusaku Yoshikawa, Hidekazu Miyakoda, Jean-François Alary, *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment by liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry*. *Analytical sciences*, 20(2), **2004**, 375-377.
5. Livia Alhafez, Nicoleta Muntean, Edward Muntean, Tania Mihăiescu, Radu Mihăiescu, Dumitru Ristoiu, *Polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater sewerage system from the Cluj-Napoca area*, *Environ Eng. Manag. J.*, 11(1), **2012**, 5-12.
6. Simona Dobrină, Gabriela Stanciu, Elisabeta Chirila, Alina Daria Soceanu, Elena Paunescu, Dan Tiberius Epure, *Occurrence of PAHs and PCBs in petrochemical wastewater*, *Ovidius University Annals of Chemistry*, 22(1), **2011**, 21-26.
7. Alina Daria Soceanu, Simona Dobrină, Viorica Popescu, Gabriela Stanciu, *Polycyclic aromatic hydrocarbons in fruit juices*, *Ovidius University Annals of Chemistry*, 22(2), **2011**, 113-116.
8. Antoaneta Ene, Oleg Bogdevich, Alina Sion, Thomas Spanos, *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography–mass spectrometry in soils from Southeastern*, *Microchem. J.*, 100, **2012**, 36–41.

REVENDICARE

Procedeul de determinare a hidrocarburilor policiclice aromatice (HAP-uri) din probe de apă utilizând tehnica LC/MS/MS (cromatografie de lichide cuplată cu spectrometrie de masă) după o prealabilă extracție pe fază solidă (SPE) **caracterizat prin aceea că are la bază o metodă simplă de extracție urmată de o analiză rapidă și selectivă a HAP-urilor fără derivatizare sau o tratare suplimentară a probelor, metodă dezvoltată pe o coloană cromatografică dedicată cu dimensiunile 5 μ m, 4.6 \times 150 mm, menținută la o temperatură de 25...45°C, gradient de fază mobilă de H₂O/CH₃CN, v/v, procentul de H₂O de 0...20%, debit de 400...600 μ L/min, interval de timp de 0..35 min, utilizând o sursă de ionizare de tip APCI (ionizarea chimică la presiune atmosferică) cu parametrii de sursă și compus optimizați pentru a obține cea mai bună arie a perechii precursor-produs caracteristică fiecărui HAP analizat.**

Director ICIA,
CS II Mircea Chintoanu



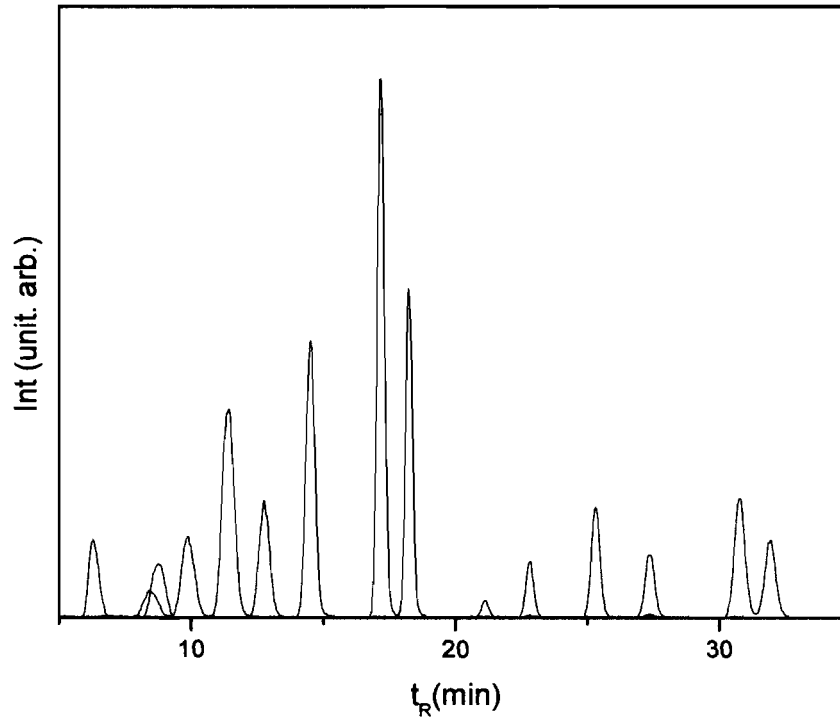
DESENE

Fig. 1 Cromatograma obținută după analiza HAP-urilor utilizând tehnica LC/MS/MS, obținută după extracția prealabilă a probelor prin fază solidă (SPE)

Director ICIA,
CS II Mircea Chintoanu



**Fig. 1 CROMATOGRAMA OBȚINUTĂ DUPĂ ANALIZA HAP-URILOR
UTILIZÂND TEHNICA LC/MS/MS, OBȚINUTĂ DUPĂ EXTRAȚIA
PREALABILĂ A PROBELOR PRIN FAZĂ SOLIDĂ (SPE)**



Director ICIA,
CS II Mircea Chintoanu

