



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00152

(22) Data de depozit: 02/03/2016

(41) Data publicării cererii:
29/09/2017 BOPI nr. 9/2017

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

(72) Inventatori:
• SENILA MARIN, STR. BUCIUM NR. 1,
BL. B1, SC.1, ET.7, AP. 30, CLUJ-NAPOCA,
CJ, RO;

• MICLEAN MIRELA, STR.AVRAM IANCU
NR.158, BL.E, AP.5, FLOREȘTI, CJ, RO;
• CADAR OANA, STR.MIGDALULUI NR.14,
AP.20, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• ROMAN CECILIA, PIAȚA ABATOR, BL.B,
AP.58, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) **METODĂ DE DETERMINARE A Cd ÎN PROBE ALIMENTARE,
PRIN EXTRAȚIE ULTRASONICĂ URMATĂ
DE SPECTROMETRIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ ÎN CUPTOR
DE GRAFIT (USE-GF-AAS)**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă analitică de determinare a Cd din probe alimentare. Metoda conform invenției constă în ultrasonarea probei solide de aliment pentru extracția Cd, timp de 10 min, la temperatura de 60...70°C, într-o baie cu ultrasunete, filtrarea probei

pentru transferul analitului din proba solidă de aliment în soluția apoasă, și determinarea Cd, utilizând un spectrometru de absorbție atomică cu cuptor de grafit.

Revendicări: 1



Metodă de determinare a Cd în probe alimentare prin extracție ultrasonică urmată de spectrometrie de absorbție atomică în cuptor de grafit (USE-GF-AAS)

DESCRIERE

Invenția se referă la o metodă analitică de determinare a Cd din probe alimentare (vegetale, carne), prin extracție ultrasonică (USE) și spectrometrie de absorbție atomică cu cuptor de grafit (GF-AAS), USE-GF-AAS.

Unele metale grele, printre care și Cd, nu au nici un rol cunoscut în procesele fiziologice ale organismului uman, fapt pentru care sunt considerate ca fiind elemente neesențiale, ele producând efecte adverse severe și având o toxicitate ridicată pentru sănătatea umană [1, 2]. Determinarea metalelor din probele alimentare este o analiză dificilă din cauza matricii complexe a alimentelor. În plus nivelurile maxime admise impuse de legislație pentru elementele toxice sunt foarte scăzute, fapt care implică utilizarea unor metode analitice foarte sensibile cu limite de detecție scăzute, care să asigure determinarea precisă a acestor elemente. De aceea, este nevoie de utilizarea unor tehnici analitice performante pentru detecția analiților de interes, precum și de metode eficiente de extracție care să extragă analiții din matricea solidă complexă pentru a fi cuantificați utilizând echipamente analitice care permit doar analiza probelor lichide [3].

În străinătate pentru determinarea metalelor grele, printre care și Cd, din probe alimentare se aplică diverse metode de mineralizare umedă în mediu acid prin încălzire pe baie de nisip sau mineralizare cu microunde, sau extracție ultrasonică, iar soluțiile obținute se analizează prin spectrometrie atomică [4-6].

În țară, după informațiile noastre, nu s-a utilizat sau aplicat o metoda analitică pentru determinarea Cd din probe alimentare (vegetale, carne) prin tehnica USE-GF-AAS.

Scopul prezentei invenții este elaborarea unei metode analitice destinată determinării Cd din probe alimentare (vegetale și carne), prin extracție ultrasonică, urmată de detecția prin spectrometrie de absorbție atomică în cuptor de grafit.

Problemele tehnice pe care le rezolvă invenția sunt:

- elimină utilizarea acizilor concentrați și fierberea probelor prin înlocuirea acestei etape cu extracția ultrasonică a Cd timp de 5...10 min, la 60...70°C într-o baie de ultrasonare
- scade limita de detecție a metodei în ansamblu datorită limitelor de detecție coborâte ale GF-AAS comparativ cu FAAS și ICP-OES
- reduce efectele de matrice la determinarea spectrometrică datorită conținutului redus de acid și a extracției analitului de interes din matricea probei.

Avantajele metodei:

- extracția ultrasonică este o metodă prietenoasă mediului deoarece sunt utilizate volume mai reduse de acizi care pot afecta mediul și necesită un timp mai redus comparativ cu alte metode convenționale de extracție
- permite reducerea cantității de reziduuri toxice generate în urma mineralizării clasice și cu microunde;
- necesită o cantitate mică de probă supusă analizei;
- permite obținerea unor limite de detecție mai scăzute, comparativ cu alte metode spectrometrice, cum sunt FAAS și ICP-OES.

Metoda propusă permite determinarea Cd din probe alimentare, aceasta putând fi utilizată de către laboratoarele specializate pentru controlul calității alimentelor. Metoda folosită la extracția metalelor grele din probe este extracția ultrasonică (USE) în acid diluat, urmată de determinarea Cd prin spectrometrie de absorbție atomică în cuptor de grafit.

Probele alimentare de vegetale sau carne refrigerate sunt deshidratate apoi sunt omogenizate cu un blender de laborator cu lamă de oțel inoxidabil și se păstrează la -20 °C până la analiză. Înaintea etapei de extracție, proba este decongelată și se cântărește aproximativ 50 mg probă la care se adaugă 5 ml soluție HCl 0,1 M, într-un vas de Teflon. Amestecul se supune extracției ultrasonice în vederea extracției metalelor timp de 10 min, la $65 \pm 5^\circ\text{C}$, la o frecvență de 46 kHz și putere de 320 W. Nivelul de solvent din flacon trebuie să fie sub nivelul apei din baia de ultrasonare. După ultrasonare, proba este filtrată și se aduce cantitativ la cotă într-un balon cotat de 10 ml cu apă ultrapură.

Analiza spectrometrică pentru cuantificarea Cd din probe alimentare se realizează cu ajutorul unui spectrometru de absorbție atomică cu cuptor de grafit, în

următoarele condiții. Lungime de undă: 228.80 nm; Fantă: 0.7 nm; Lampă EDL având curentul pe lampă: 230 mA; Timp de citire: 5 sec.; Procesare semnal: arie pic; Volum probă: 20 μ L; Standarde utilizate la calibrare: 0.50, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0., 5.0 μ g/L; Modificator de matrice: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ volum: 5 μ L. Program cuptor:

Pas	Temp C	Rampă timp (s)	Timp menținut (s)
1	110	1	40
2	130	15	40
3	500	10	20
4	1500	0	5
5	2450	1	3

Extracția ultrasonică a Cd din probe alimentare (vegetale și carne), urmată de separarea, identificarea și detecția cu GF-AAS este o procedură analitică simplă și rapidă, necesită cantități reduse de probă și acizi concentrați, cu sensibilitate și precizie ridicate.

Parametrii de performanță ai metodei de determinare a Cd în probe alimentare (vegetale și carne) prin extracție ultrasonică urmată de spectrometrie de absorbție atomică în cuptor de grafit sunt:

- Limita de detecție a metodei: 0.05 μ g/kg masă umedă.
- Repetabilitate (n = 6 probe paralele): 7.8%
- Grad de recuperare la analiza Material de Referință Certificat: 95 ± 7.0 %.

Acesta cerere de brevet a fost realizata cu sprijinul Programului Operațional Sectorial "Creșterea competitivității economice" Axa prioritară II, proiect nr. 1887 INOVA-OPTIMA, cod SMIS-CSNR 49164.

1. Peralta-Videa J.R., Lopez M.L., Narayan M., Saupe G., Gardea-Torresdey J., *The International Journal of Biochemistry and Cell Biology*, **2009**, *41*, 1665–1677.
2. Bakirdere S., Yaman M., *Environmental Monitoring and Assessment*, **2008**, *136*, 401-410.
3. Neve R.C.F., Moraes P.M., Saleh M.A.D., Loureiro V.R., Silva F.A., Barros M.M., Padilha C.C.F., Jorge S.M.A., Padilha P.M., *Food Chemistry*, **2009**, *113*, 679–683.
4. Kazia T.G., Jamalia M.K., Araina M.B., Afridia H.I., Jalbanib N., Sarfraza R.A., Ansaria R., *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, *161*, 1391–1398.
5. M.K. Jamali, T.G. Kazi, M.B. Arain, H.I. Afridi, N.t Jalbani, G.A. Kandhro, Abdul Q. Shah, Jameel A. Baig, *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, *164*, 1386–1391.
6. Gomez M.R., Cerutti S., Sombra L.L., Silva M.F., Martínez L.D., Determination of heavy metals for the quality control in argentinian herbal medicines by ETAAS and ICP-OES, *Food and Chemical Toxicology*, **2007**, *45*, 1060–1064.

REVENDICARE

Metodă de determinare a Cd în probe alimentare prin extracție ultrasonică urmată de spectrometrie de absorbție atomică în cuptor de grafit (USE-GF-AAS) este **caracterizată prin aceea că** se bazează pe ultrasunerea probei pentru extracția Cd timp de 10 min, la 60...70°C într-o baie cu ultrasunete, filtrarea probei, pentru transferul analitului din proba solidă de alimente în soluție apoasă și determinarea Cd utilizând un spectrometru de absorbție atomică cu cuptor de grafit.