

Validarea metodelor SSETV- μ CCP-OES monoelementale și multielementale pentru alimente și de mediu cu sau fără *ex-situ/on-site* μ -SPE (finalizare) (A2)

(Activitatea 2.1, CO-UBB, P-FI)

A fost validată metoda SSETV- μ CCP-OES pentru determinarea ionilor de Cd(II), Pb(II), Cu(II) și Zn(II) cu preconcentrare *on-site* din probe de apă de râu sau probe CRM de apă prelucrate în câmp prin extracție pe fază micro-solidă (μ -SPE) pe un microcartuș C18 funcționalizat cu 1 mg de ditizonă la pH 8.6, a cărui descriere a făcut obiectul primei etape a proiectului. Configurația SSETV- μ CCP-OES miniaturizată *ex-situ* utilizată pentru determinarea simultană a fost alimentată de la o baterie încărcată de la un panou fotovoltaic, deoarece nu este un instrument voluminos de laborator cu un consum ridicat de energie. Configurația experimentală miniaturizată SSETV- μ CCP-OES, constă dintr-o microtorță cu plasmă cuplată capacitiv de mică putere (15 W) și consum redus de Ar (150 mL min^{-1}) (Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România), un generator de radiofrecvență miniaturizat de 13.56 MHz (Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, România), un microspectrometru Maya2000 Pro cu un interval spectral de 165–309 nm și o lățime de bandă spectrală de 0.35 nm (Ocean Optics, Dunedin, SUA), purjat cu N_2 6.0 de înaltă puritate. Vaporizatorul electrotermic miniaturizat (SSETV) utilizat pentru introducerea microprobei cu un volum de 10 μL constă dintr-un microfilament de Rh cu o puritate de 99,9% și un diametru de 250 μm (Goodfellow, Cambridge, Marea Britanie) încălzit folosind o sursă de alimentare programabilă Tenma 72-13360 (TENMA Inc., China). O valvă cu două căi SMCEVT307-5 DZ-01 F-Q, alimentată de o sursă HY3003 Mastech (Premier Farnell, Leeds, Marea Britanie), a fost utilizată pentru a controla calea de curgere a Ar pentru funcționarea microplasmiei (Covaci et al., *Talanta*, 2026, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.130082>).

Pentru dezvoltarea și validarea metodei μ -SPE-SSETV- μ CCP-OES s-a utilizat ditizonă pentru analiză $\geq 98.0\%$ de la Sigma Aldrich (Massachusetts, SUA), tiouree GR pentru analiză, acid acetic glacial 100% Suprapur, soluție de amoniac 25% Suprapur, HCl 36% Suprapur, HNO_3 65% Suprapur, etanol 99,9% pentru cromatografie, soluții standard monoelement de 1000 mg L^{-1} Cd, Cu, Pb, Zn, Co, Ni și Hg, acetonă pentru HPLC $\geq 99.9\%$, diclormetan anhidru $\geq 99.8\%$ și KCl 99.999% pe bază de urme de metale de la Merck (Darmstadt, Germania) și acid humic $\geq 95\%$ de la Thermo Fisher Scientific (Waltham, Massachusetts, SUA). Cartușele HyperSep C18 SPE (40–60 μm) cu o capacitate a coloanei de 1 mL și o greutate a suportului de 100 mg de la Thermo Scientific (Massachusetts, SUA) au fost utilizate în studii de laborator și pentru implementarea la fața locului a unui sistem μ -SPE cu cartuș C18 funcționalizat cu ditizonă, alimentat cu baterii pentru preconcentrarea metalelor din apa de râu. O soluție de 0.5 g L^{-1} ditizonă în tampon acetat de amoniu 1 mol L^{-1} (pH 8.6) a fost utilizată pentru funcționalizarea cartușelor C18. pH-ul probelor CRM de apă a fost ajustat la 6.5 cu soluție de 0,05 mol L^{-1} acetat de amoniu pe baza studiilor de optimizare a preconcentrării pe cartușul C18 funcționalizat cu ditizonă, din prima etapă în care s-a arătat un domeniu optim de pH între 4 și 7. Pentru validare au fost utilizate următoarele probe CRM de apă: Materialele de referință ale Matricii de Mediu pentru apă TM – 40.1, TMDA – 70.3, TM – 9.3 și TMDA – 64.4 de la Schimbări Climatice și de Mediu (Quebec, Canada), BCR – 505 Apă de estuar, ERMCA713 Ape uzate și ERM-CA615 Apă subterană de la Institutul pentru Materiale și Măsurători de Referință – IRMM (Geel, Belgia), Trace Metals 1-WP QC1132-20 ML de la Sigma Aldrich (Laramie, SUA) și soluția standard ICP Multi element X de la Merck (Darmstadt, Germania). O soluție cu pH 6.5 a fost utilizată ca blank de teren în analiza probelor de apă. Blankul de calibrare a fost soluția de HNO_3 2% (v/v). Apa ultrapură a fost produsă în laborator folosind un sistem Milli-Q (Millipore, Bedford, SUA).

Cartușul C18 a fost funcționalizat prin reținerea a 1 mg de ditizonă prin trecerea unui volum de 2 mL soluție de 0.5 g L^{-1} peste suport la un debit de 0.5 mL min^{-1} . Microcartușele funcționalizate au fost păstrate într-un refrigerat la temperatura de 4 °C la întineric până la utilizare, când au fost montate în ansamblul portabil de preconcentrare prin μ -SPE. Proba de CRM cu un volum de 10–400 mL a fost trecută peste microcartușul C18 funcționalizat cu ditizonă cu o pompă peristaltică la un debit de 10 mL min^{-1} , în etapa de preconcentrare, când ionii metalici divalenți sunt reținuți prin complexare de către ditizona imobilizată pe suportul C18. În

următoarea etapă, cea de eluție, ionii metalici de Cd(II), Pb(II), Cu(II) și Zn(II) au fost eluați în 2 mL soluție de 0.2 mol L⁻¹ tiouree în mediu de 1 mol L⁻¹ HNO₃ la un debit de 0.5 mL min⁻¹, volum pentru care s-a constatat eluția complete a tuturor ionilor. Din eluat a fost determinată concentrația de metale prin SSETV-μCCP-OES, după calibrarea pe soluții multielement. Pe baza concentrației în eluent s-a calculat concentrația în proba CRM, care a fost comparată cu cea din certificate. A fost evaluate regăsirea și incertitudinea extinsă pentru un factor de acoperire K = 2 și un nivel de încredere de 95% pentru n = 3 prelucrări măsurări paralele. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 1 (Covaci et al., *Talanta* 2026, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.130082>).

Regăsirile obținute prin metoda (μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES sunt între 91 și 111%, cu o incertitudine extinsă de 22–33% (k = 2), comparabilă cu cele obținute prin metoda (μ-SPE)-GFAAS (regăsire de 90–110% și incertitudine extinsă de 14–31%). Datele prezentate în Tabelul 1 arată o bună concordanță între valorile găsite și cele certificate, deoarece diferențele dintre concentrațiile determinate și valorile certificate (Δm) sunt mai mici decât $\sqrt{U_{lab}^2 + U_{CRM}^2}$, nivel de încredere 95%, n = 3 procesări și măsurări complete a probelor CRM), unde U_{lab} este incertitudinea extinsă de laborator, iar U_{CRM} este incertitudinea extinsă a valorilor certificate. Metoda (μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES oferă rezultate fiabile pentru aplicații în teren, deși incertitudinea extinsă a preciziei este largă. Regăsirile și incertitudinea extinsă a rezultatelor obținute pentru analiza probelor CRM îndeplinesc cerințele Ghidului AOAC pentru Performanța Metodei Standard în ceea ce privește regăsirile în intervalul 60-120% și precizia între 15 și 30% pentru analiți la nivelul de μg L⁻¹ (AOAC Official Methods of Analysis, Guidelines for Standard Method Performance Requirements, Appendix F (2016) 1–18. https://www.aoac.org/wp-content/uploads/2019/08/app_f.pdf). Scorurile z', calculate pe baza diferențelor dintre concentrațiile măsurate și certificate, a deviației standard pentru evaluarea competenței și a incertitudinii standard a valorilor certificate, sunt în intervalul 0.12-1.84 <2, ceea ce indică o performanță satisfăcătoare a metodei (μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES și absența unei erori analitice semnificative, conform Ghidului Eurachem pentru selectarea, utilizarea și interpretarea schemelor de testare a competenței (Selection, Use and Interpretation of Proficiency Testing (PT) Schemes, ed. B. Brookman and I. Mann, 3rd edn., 2021, [EPT 2021 P1 EN.pdf](https://www.eurachem.org/images/stories/PDF/PT_Schemes.pdf)). Incertitudinea extinsă a regăsirilor a fost evaluată pe baza incertitudinii combinate, luând în considerare incertitudinile individuale ale tuturor etapelor procesului analitic, și anume procesarea probelor la fața locului (preconcentrare și eluție), analiza alicotelor prin SSETV-μCCP-OES, standardelor de calibrare și preparării probelor, precum și ajustarea curbei de calibrare. Incertitudinile individuale asociate etapelor analitice ale metodei (μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES, au arătat că cea mai mare pondere asupra incertitudinii combinate în laborator (u_{lab}) se datorează procesării probelor la fața locului (10-12%), comparativ cu analiza alicotelor (6-8%, n = 3 măsurători paralele ale probelor) prin SSETV-μCCP-OES, similar cu metoda modernă de comparație ICP-OES (≤10%). Incertitudinea concentrațiilor soluției stoc, a standardelor de calibrare, a preparării probei și a ajustării curbei de calibrare s-a situat în intervalul 2-3%.

Gradul de realizare a obiectivului. Obiectivul privind *Validarea metodelor SSETV-μCCP-OES multielementale pentru probe alimentare și de mediu cu și fără preconcentrare μ-SPE* a fost finalizat și realizat, în conformitate cu planul de realizare propus al proiectului.

Rezultate:

- Raport asupra validării metodei multielementale (μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES pentru determinarea Cd, Pb, Cu și Zn în ape de râu
- Un articol ISI publicat în *Talanta* (Covaci et al. 2026, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.130082>) cu factor de impact 6.7
- 2 participări cu 2 postere la a 52nd International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering – SSCHE 2026, Strbske Pleso, Slovacia, 26-29 Mai 2026 <https://www.sschi.sk/en/event/ssche2026/>

Tabelul 1. Rezultatele la analiza probelor CRM de apă prin metoda (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES în comparație cu (μ -SPE)-GFAAS pentru factori de preconcentrare de 5–200. (Covaci et al. *Talanta*, 2026, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.130082>)

Analit	CRM	Concentrație certificată Medie $\pm U_{CRM}$ ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^a	Concentrație regăsită Medie $\pm U_{lab}$ ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^b		Regăsire Medie $\pm U_{lab}$ (%) ^b	
			(μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES	(μ -SPE)-GFAAS	(μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES	(μ -SPE)-GFAAS
Cu	TM – 40.1	45.9 $\pm$ 3.6	45.1 $\pm$ 10.9	44.7 $\pm$ 11.0	98 $\pm$ 24	97 $\pm$ 25
	TMDA – 70.3	389 $\pm$ 26	374 $\pm$ 90	369 $\pm$ 83	96 $\pm$ 24	95 $\pm$ 22
	TM – 9.3	32.6 $\pm$ 2.2	33.5 $\pm$ 9.1	32.0 $\pm$ 8.2	103 $\pm$ 27	98 $\pm$ 26
	TMDA – 64.4	251 $\pm$ 15	263 $\pm$ 65	260 $\pm$ 64	105 $\pm$ 25	104 $\pm$ 25
	ERM-CA713	101 $\pm$ 7	98 $\pm$ 28	104 $\pm$ 25	97 $\pm$ 29	103 $\pm$ 24
	Trace Metals 1-WP	843 $\pm$ 7	816 $\pm$ 192	784 $\pm$ 198	97 $\pm$ 24	93 $\pm$ 25
	ICP X	22 $\pm$ 10	23 $\pm$ 5	24.0 $\pm$ 5.7	104 $\pm$ 22	109 $\pm$ 24
Cd	BCR – 505	0.85 $\pm$ 0.04	0.81 $\pm$ 0.21	0.86 $\pm$ 0.21	95 $\pm$ 26	101 $\pm$ 24
	TM – 40.1	42.8 $\pm$ 3.3	40.0 $\pm$ 9.77	41.7 $\pm$ 10.0	93 $\pm$ 24	97 $\pm$ 24
	TMDA – 70.3	138 $\pm$ 8	132 $\pm$ 31	142 $\pm$ 33	96 $\pm$ 23	103 $\pm$ 23
	TM – 9.3	5.00 $\pm$ 0.36	5.30 $\pm$ 1.42	4.91 $\pm$ 1.21	106 $\pm$ 27	98 $\pm$ 25
	TMDA – 64.4	256 $\pm$ 12	262 $\pm$ 60	264 $\pm$ 62	102 $\pm$ 23	103 $\pm$ 23
	ERM-CA713	5.09 $\pm$ 0.20	4.90 $\pm$ 1.26	5.24 $\pm$ 1.35	96 $\pm$ 26	103 $\pm$ 26
	Trace Metals 1-WP	242 $\pm$ 3	226 $\pm$ 53	255 $\pm$ 62	93 $\pm$ 23	105 $\pm$ 24
Pb	ICP X	20 $\pm$ 10	19 $\pm$ 5	22 $\pm$ 5	95 $\pm$ 26	110 $\pm$ 24
	BCR – 505	0.038 $\pm$ 0.002	0.039 $\pm$ 0.011	0.039 $\pm$ 0.010	103 $\pm$ 28	103 $\pm$ 26
	ERM-CA615	0.106 $\pm$ 0.011	0.116 $\pm$ 0.037	0.109 $\pm$ 0.027	111 $\pm$ 32	106 $\pm$ 26
	TM – 40.1	35.6 $\pm$ 2.7	33.7 $\pm$ 9.2	33.3 $\pm$ 9.4	95 $\pm$ 27	94 $\pm$ 28
	TMDA – 70.3	440 $\pm$ 35	430 $\pm$ 114	412 $\pm$ 107	98 $\pm$ 27	94 $\pm$ 26
	TM – 9.3	8.40 $\pm$ 0.73	8.10 $\pm$ 2.44	8.21 $\pm$ 2.13	96 $\pm$ 30	98 $\pm$ 26
	TMDA – 64.4	277 $\pm$ 20	289 $\pm$ 75	266 $\pm$ 71	104 $\pm$ 26	96 $\pm$ 27
Zn	ERM-CA713	49.7 $\pm$ 1.7	48.1 $\pm$ 13.4	48.6 $\pm$ 13.3	97 $\pm$ 28	98 $\pm$ 27
	Trace Metals 1-WP	224 $\pm$ 2	206 $\pm$ 53	235 $\pm$ 62	92 $\pm$ 26	105 $\pm$ 26
	ICP X	24 $\pm$ 10	22 $\pm$ 6	22 $\pm$ 6	92 $\pm$ 27	92 $\pm$ 27
	BCR – 505	0.020 $\pm$ 0.011	0.022 $\pm$ 0.007	0.021 $\pm$ 0.006	110 $\pm$ 32	105 $\pm$ 28
	ERM-CA615	7.1 $\pm$ 0.6	7.3 $\pm$ 2.0	6.9 $\pm$ 1.8	103 $\pm$ 27	97 $\pm$ 26
	TM – 40.1	100 $\pm$ 10	108 $\pm$ 29	101 $\pm$ 25	108 $\pm$ 27	101 $\pm$ 25
	TMDA – 70.3	502 $\pm$ 40	521 $\pm$ 131	534 $\pm$ 131	104 $\pm$ 25	106 $\pm$ 25
	TM – 9.3	50.6 $\pm$ 5.0	53.7 $\pm$ 13.3	51.8 $\pm$ 12.6	106 $\pm$ 25	102 $\pm$ 24
	TMDA – 64.4	329 $\pm$ 25	318 $\pm$ 83	337 $\pm$ 83	97 $\pm$ 26	102 $\pm$ 25
	ERM-CA713	78 ^c	74 $\pm$ 22	70 $\pm$ 20	95 $\pm$ 30	90 $\pm$ 31
	Trace Metals 1-WP	956 $\pm$ 8	890 $\pm$ 233	886 $\pm$ 222	93 $\pm$ 26	93 $\pm$ 25
	ICP X	55 $\pm$ 10	50 $\pm$ 13	55 $\pm$ 14	91 $\pm$ 26	100 $\pm$ 25
	BCR – 505	11.2 $\pm$ 0.7	10.7 $\pm$ 2.8	10.5 $\pm$ 2.9	96 $\pm$ 26	94 $\pm$ 28

^a U_{CRM} – valoarea incertitudinii extinse din certificat ($k=2$, interval de încredere de 95%); ^b U_{lab} – incertitudinea extinsă din laborator ($k=2$, interval de încredere de 95%, $n=3$ măsurări); ^c Valoare informativă