

Validarea metodelor (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES prin comparație cu ICP-OES și GFAAS (finalizare) (A2)

(Activitatea 2.2, CO-UBB)

În prima etapă a fost validată metoda SSETV- μ CCP-OES prin comparație cu ICP-OES la analiza probelor alimentare, respectiv la analiza apelor de suprafață prin procedura μ -SPE optimizată în laborator și implementată *on-site*. În această etapă a fost finalizată această activitate prin validarea comparativă a limitelor de detecție pentru Cd, Pb, Cu și Zn, comparativ cu ICP-OES și GFAAS în ape de suprafață (ape de râu) prelucrate *on-site* prin preconcentrare prin μ -SPE pe un cartuș C18 funcționalizat cu 1 mg de ditizonă. Limitele de detecție obținute prin (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES comparativ cu celelalte două metode sunt prezentate în Tabelul 1. Limitele de detecție prin (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES au fost obținute pentru un volum de probă de 0 μ L introdus prin evaporare electrotermică de pe un filament de Rh încălzit la 1500 ± 20 °C în microplasma cuplată capacitiv operată la 15 W și 150 mL min⁻¹ Ar cu observare spectroscopică la 0.8 mm deasupra electrodului suport de Mo. Limitele de detecție instrumentale (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES au fost evaluate pe baza raportului semnal-fond - deviația standard relativă a fondului (SBR-RSDB) (P.W.J.M. Boumans, *Spectrochim. Acta B*, 1991, 46, 431-445), respectiv prin metoda rezidualelor semnalelor din curba de calibrare. În ambele metode semnalul analitic a fost obținut prin integrarea 2D a semnalului tranzitoriu în funcție de timp și în funcție de lungimea de undă pe profilul liniei spectrale pentru un număr de 5 pixeli. În prima etapă a fost studiată variația semnalului, SBR și LODs în funcție de numărul de pixeli de integrare a semnalului pe profilul liniei spectrale și au fost obținute îmbunătățiri de peste 4 ori pentru semnal și de 2-3 ori a LODs pentru un număr de 5 pixeli (Mot *et. al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2026, <https://doi.org/10.1039/d5ja00297d>). Valoarea RSDB a fost calculată pe baza semnalelor generate în 11 spectre episodice înregistrate înainte de apariția semnalului analitic, considerând același număr de pixeli utilizat în integrarea semnalului analitic, în timp ce SBR a fost raportul semnal-fond pentru o soluție de calibrare. Reziduurile de calibrare au fost calculate pe baza curbelor de calibrare pe domeniul de concentrație 0 - 20 μ g L⁻¹ (n = 6). Limitele de detecție ale metodei în probele de apă au fost calculate luând în considerare LOD-urile instrumentale, factorul de preconcentrare μ -SPE și regăsirea pentru fiecare metal din CRM-uri, prezentate în Tabelul 1 la Activitatea 2.1. Limitele de detecție au fost comparate cu (μ -SPE)-GFAAS și (μ -SPE)-ICP-OES, ca referință în laboratorul nostru, și cu metodele SPE bazate pe ICP-OES/MS din literatură, utilizate în mod obișnuit în laboratoarele de control al calității apelor naturale. Limitele de detecție obținute sunt prezentate în Tabelul 1 (Covaci et al., *Talanta*, 2026, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.130082>).

Metoda SSETV- μ CCP-OES fără preconcentrare oferă LOD-uri instrumentale evaluate prin abordarea SBR-RSDB (ng L⁻¹) de 50 (Cd), 40 (Zn), 140 (Cu) și 350 (Pb). LOD-urile instrumentale ale SSETV- μ CCP-OES evaluate pe baza rezidualelor curbei de calibrare au fost (ng L⁻¹) 66 (Cd), 100 (Zn), 290 (Cu) și 470 (Pb), fiind de 1.3-2.5 ori mai slabe decât cele evaluate prin SBR-RSDB din cauza deviației punctelor de calibrare față de curba de calibrare, chiar dacă liniaritatea a fost excelentă ($R^2 = 0.9998-0.9999$), până la 20 μ g L⁻¹.

Tabelul 1. Limitele de detecție obținute prin SSETV-μCCP-OES, ICP-OES și GFAAS cu și fără preconcentrare μ-SPE pe cartușul C18 funcționalizat cu ditizonă (Covaci et al., *Talanta*, 2026, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.130082>)

Element	Fără preconcentrare						Cu preconcentrare			
	SSETV-μCCP-OES			ICP-OES ^a		GFAAS ^b	(μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES ^c		(μ-SPE)-ICP-OES ^d	(μ-SPE)-GFAAS ^c
	SBR-RSDB	Reziduale calibrare					SBR-RSDB	Reziduale calibrare		
	LOD (ng L ⁻¹) ^e	Reziduale (a.u.)	Panta (a.u. L μg ⁻¹)	LOD (ng L ⁻¹) ^f	LOD (ng L ⁻¹)	LOD (ng L ⁻¹)	LOD (ng L ⁻¹)	LOD (ng L ⁻¹)	LOD (ng L ⁻¹)	LOD (ng L ⁻¹)
Cd(II)	50	311	14190	66	1000	120	0.51 ± 0.06	0.66 ± 0.05	10.1 ± 0.80	1.20 ± 0.10
Cu(II)	140	117	1200	290	12000	600	1.41 ± 0.11	2.92 ± 0.22	121 ± 9.3	5.82 ± 0.47
Pb(II)	350	100	640	470	45000	600	3.53 ± 0.25	4.77 ± 0.34	457 ± 33	6.14 ± 0.46
Zn(II)	40	370	11350	100	1000	360	0.40 ± 0.03	1.01 ± 0.08	10.1 ± 0.8	3.65 ± 0.28

^a LODs calculate ca (3s_b/m); ^b LODs calculate ca (3s_b/m); ^c LODs calculate pentru un factor de preconcentrare de 100 de ori și regăsirea în probele CRM de apă;

^d LODs calculate ca 3s_b/m pentru un factor de preconcentrare de 40 de ori și regăsirea în probele CRM de apă; ^e LODs calculate ca (3s_b/m); ^f LODs calculate pe baza rezidualelor calibrării (0 – 20 μg L⁻¹, n = 6 standarde de calibrare)

Limitele de detecție obținute prin metoda SSETV- μ CCP-OES fără preconcentrare, evaluate prin abordarea SBR-RSDB și rezidualelor curbei de calibrare sunt de 20–130 și, respectiv, de 15–100 de ori mai bune decât cele obținute prin ICP-OES cu nebulizare pneumatică, evidențiind superioritatea introducerii probei prin evaporare electrotermică a unei microprobe, chiar și atunci când este cuplată la o microplasmă. Limitele de detecție obținute prin metoda SSETV- μ CCP-OES sunt de 2–9 ori mai bune, comparativ cu GFAAS, ceea ce ar putea fi explicat prin îmbunătățirea semnalului prin integrarea pe profilul liniei spectrale în SSETV- μ CCP-OES, față de măsurarea semnalului la maximum liniei în GFAAS. O îmbunătățire a LOD-urilor (ng L^{-1}) la 0.51 ± 0.06 (Cd), 1.41 ± 0.11 (Cu), 3.53 ± 0.25 (Pb) și 0.40 ± 0.03 (Zn) (SBR-RSDB) și 0.66 ± 0.05 (Cd), 2.92 ± 0.22 (Cu), 4.77 ± 0.34 (Pb) și 1.01 ± 0.08 (Zn) a fost obținută prin (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES, considerând un factor de preconcentrare de 100 de ori în analiza apei de râu și regăsirea pentru CRM-uri. Limitele de detecție sunt mai bune decât cele obținute prin (μ -SPE)-GFAAS și în special prin (μ -SPE)-ICP-OES, pentru care s-a aplicat doar un factor de preconcentrare de 40 de ori, datorită volumelor mai mari de probă necesare pentru nebulizarea pneumatică în plasmă.

S-a realizat și o comparație între LOD-urile obținute prin metoda (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES cu cele pentru tehnicile spectrale utilizate în mod obișnuit, raportate în literatura de specialitate (FAAS, GFAAS, ICP-OES și ICP-MS) și diferite microplazme cuplate cu diverse proceduri de preconcentrare, cum ar fi extracția lichid-lichid (LLE) sau metodele bazate pe SPE/SPME aplicate analizei apei naturale (Covaci et al., *Talanta*, 2026, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.130082>). Limitele de detecție obținute prin metoda (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES sunt semnificativ mai bune decât cele raportate pentru ICP-OES, FAAS și GFAAS, indiferent de strategia de preconcentrare utilizată. Cu toate acestea, factorii de preconcentrare aplicați în metodele de referință (între 3 până la 300) ar trebui, de asemenea, luați în considerare, deoarece performanțele analitice depind de procedura de preparare a probei. Pe de altă parte, LOD-urile obținute prin (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES sunt mai slabe decât cele raportate pentru ICP-MS, în special pentru Pb și Cd, de exemplu atunci când s-a aplicat preconcentrarea SPE pe cartuș C18 funcționalizat cu 2-mercaptoetanol și eluție cu cisteină. Sensibilitatea superioară a ICP-MS și factorii de îmbogățire cu un ordin de mărime mai mari decât cei aplicați în procedura noastră ar putea explica LOD-urile mai bune. Limitele de detecție obținute prin metoda (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES sunt substanțial mai bune decât cele raportate pentru abordarea DGT-SSETV- μ CCP-OES la fața locului în ape de râu și eluție cu $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ (ng L^{-1}): 10 (Cd), 20 (Cu), 70 (Pb) și 10 (Zn) (Angyus et al., *Talanta*, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124551>). Această îmbunătățire se datorează factorilor de preconcentrare mai mari obținuți pe cartușul μ -SPE funcționalizat cu ditizonă *on-site*, comparativ cu preconcentrarea pasivă DGT *in-situ* pe rășină Chelex-100, care a furnizat de obicei un factor de preconcentrare de aproximativ 10 ori pentru o perioadă de imersare a dispozitivului DGT de 24 de ore.

O comparație a acurateții (regăsire și precizie) a metodei (μ -CCP)-SSETV- μ CCP-OES cu μ -SPE-GFAAS este prezentată în Tabelul 1. Metoda bazată pe microplasma cuplată capacitiv a oferit regăsiri și precizii similare cu cele obținute prin metoda de referință. Detalii pot fi găsite în referința (Covaci et al., *Talanta*, 2026, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.130082>).

Gradul de realizare a obiectivului. Obiectivul privind *Validarea metodelor (μ -SPE)- SSETV- μ CCP-OES prin comparație cu ICP-OES și GFAAS* a fost finalizat în concordanță cu planul de realizare al proiectului. Au fost comparate LODs și gradele de regăsire la analiza materialelor standard certificate de ape în cazul determinării Cu, Zn, Cd și Pb) față de μ -SPE-ICP-OES și μ -SPE-GFAAS.

Rezultate:

- Raport asupra validării metodei (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES din probe CRM de apă în ceea ce privesc limitele de detecție comparativ cu μ -SPE-ICP-OES și μ -SPE-GFAAS
- Un articol ISI publicat (Covaci et al., *Talanta*, 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/>