

Lărgirea ariei de aplicabilitate a metodelor SSETV- μ CCP-OES monoelementale și multielementale cu și fără *ex-situ/on-site* μ -SPE la nivel TRL4 prin aplicare pe probe reale de alimente și mediu (A2)

(Activitatea 2.3, CO-UBB, P-FI)

În prima etapă a proiectului a fost optimizată o procedură de digestie a probelor asistată de combustie în oxigen (OFC), respectiv o procedură *on-site* de prelucrare a apei de râu prin preconcentrare prin μ -SPE pe un cartuș C18 funcționalizat cu ditizonă în vederea determinării elementelor toxice din alimente și probe de mediu (apă de râu) prin cuplaj cu metoda SSETV- μ CCP-OES. Metodele OFC-SSETV- μ CCP-OES și (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES au fost apoi validate prin LODs, acuratețe (regăsire și precizie) prin analiza de probe CRM de alimente și de apă și prin comparație cu metodele tradiționale ICP-OES și GFAAS utilizate în laboratoarele de analize chimice și de control a calității alimentelor și mediului. În această etapă sunt prezentate rezultatele obținute în urmă lărgirii aplicabilității metodei SSETV- μ CCP-OES la analiza alimentelor prin combustia probei, a prelucrării *on-site* a apelor de râu prin preconcentrare μ -SPE și eluție, respectiv prin reducerea interferenței spectrale As-Cd în probele cu conținut ridicat de As.

Rezultatele obținute pentru determinarea elementelor prin OFC-SSETV- μ CCP-OES în țesuturile de pește, ciuperci și suplimente alimentare sunt prezentate în Tabelele 1 și 2 (Mot et. al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2026, <https://doi.org/10.1039/d5ja00297d>). În cazul suplimentelor alimentare, concentrația găsită pentru elementele esențiale (Cu, Zn și Se) a fost comparată cu valorile țintă declarate pe etichetă. Concentrația elementelor toxice (Cd, Pb, Hg și As) a fost sub LOD-ul metodei. Rezultatele au indicat o precizie de 4.9–14.5% pentru metoda (OFC)-SSETV- μ CCP-OES pe baza incertitudinii combinate, care a ținut cont de erorile în pregătirea standardelor de calibrare și a probelor, ajustarea curbei de calibrare și analiza alicotelor. Scorurile *z* calculate în conformitate cu Ghidul European (Selection, Use and Interpretation of Proficiency Testing (PT) Schemes, ed. B. Brookman and I. Mann, 3rd edn., 2021, EPT_2021_P1_EN.pdf) sunt mai mici decât 2, indicând rezultate de încredere.

Rezultatele obținute la determinarea Cd, Pb, Cu și Zn din apa de râu prin ((μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES) după preconcentrarea μ -SPE la fața locului din 200 mL apă (pH ajustat la 6.5 ± 0.2), la un debit de 10 mL min^{-1} și eluție cu $2 \text{ mL } 0.2 \text{ mol L}^{-1}$ tiouree în 1 mol L^{-1} HNO_3 la 0.5 mL min^{-1} pe un cartuș C18 μ -SPE funcționalizat cu ditizonă, comparativ cu cele obținute prin GFAAS în probele originale fără preconcentrare sunt prezentate în Tabelul 3 (Covaci et al., *Talanta*, 2026, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.130082>). Precizia estimată din incertitudinea combinată, luând în considerare erorile individuale asociate cu preconcentrarea și eluția, pregătirea standardelor și a probelor, ajustarea curbei de calibrare și analiza alicotelor pentru procesarea și măsurarea probelor paralele ($n = 3$) a fost (%): 11–17 (Cd), 12–14 (Cu), 14–16 (Pb) și 12–15 (Zn). Cea mai mare contribuție la precizia metodei (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES este asociată cu etapa de procesare a probelor la fața locului. Testul *t* pereche ($p > 0.05$) a indicat validitatea statistică a rezultatelor obținute prin (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES versus GFAAS ($p = 0.348 - 0.611$), considerând o concentrație egală cu jumătate din LOD-urile metodelor GFAAS și (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES, pentru probele în care analiza nu a putut fi efectuată.

Tabelul 1. Concentrațiile (mg kg⁻¹) în probe reale de mușchi de pește și ciuperci obținute prin (OFC)-SSETV-μCCP-OES cu calibrare externă (Mot et. al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2026, <https://doi.org/10.1039/d5ja00297d>)

Probă	Concentrație medie ± U _{lab} ^a (mg kg ⁻¹)						
	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg	Se	As
Țesut pește 1	3.51 ± 0.44	22.5 ± 3.2	< 0.01 (LOD)	< 0.07 (LOD)	< 0.01 (LOD)	< 1.20 (LOD)	< 1.00 (LOD)
Țesut pește 2	0.835 ± 0.125	8.00 ± 1.30	< 0.01 (LOD)	< 0.07 (LOD)	< 0.01 (LOD)	< 1.20 (LOD)	< 1.00 (LOD)
Ciupercă 1	54.0 ± 11.5	118.4 ± 17.8	0.318 ± 0.044	0.423 ± 0.071	0.062 ± 0.018	< 3.96 (LOQ)	< 1.00 (LOD)
Ciupercă 2	42.4 ± 7.5	129.8 ± 15.8	0.124 ± 0.019	0.794 ± 0.125	0.671 ± 0.157	< 3.96 (LOQ)	< 1.00 (LOD)
Ciupercă 3	71.8 ± 7.0	116.0 ± 15.2	0.263 ± 0.057	< 0.231 (LOQ)	0.506 ± 0.073	< 3.96 (LOQ)	< 1.00 (LOD)
Ciupercă 4	41.3 ± 9.2	85.8 ± 12.4	0.192 ± 0.024	0.345 ± 0.082	0.209 ± 0.042	< 3.96 (LOQ)	< 1.00 (LOD)
RSD (%)	4.9–11.1	6.1–8.1	6.3–10.8	7.9–11.9	7.2–14.5	-	-

^a U_{lab} – este incertitudinea extinsă în laborator (k = 2, 95% nivel de încredere, n = 3 măsurări repetate)

Tabelul 2. Concentrațiile (mg/capsulă) în suplimente dietetice obținute prin (OFC)-SSETV-μCCP-OES cu calibrare externă (Mot et. Al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2026, <https://doi.org/10.1039/d5ja00297d>)

Probă	Cu			Zn			Se		
	Valoare declarată	Valoare găsită ± U _{lab} ^a	Regăsire ± U _{lab} ^a (%)	Valoare declarată	Valoare găsită ± U _{lab} ^a	Regăsire ± U _{lab} ^a (%)	Valoare declarată	Valoare găsită ± U _{lab} ^a	Regăsire ± U _{lab} ^a (%)
	(mg/capsulă)	(mg/capsulă)	(%)	(mg/capsulă)	(mg/capsulă)	(%)	(μg/capsulă)	(μg/capsulă)	(%)
Supliment 1	0.500	0.490 ± 0.062	98 ± 13	5	4.64 ± 0.61	93 ± 13	45	49.1 ± 6.0	109 ± 12
Supliment 2	2	2.16 ± 0.30	108 ± 14	25	26.7 ± 3.3	107 ± 12	-	-	-
Supliment 3	1.67	1.78 ± 0.28	107 ± 16	6.7	6.58 ± 0.69	98 ± 10	-	-	-
Regăsire generală ± U _{lab} ^a (%)			104 ± 14			99 ± 12			109 ± 12
Precizie (%)			6.3–7.9			5.2–6.6			6.1
z scor ^b		0.4–1.2		0.4–1.2			1.8		

^a U_{lab} – este incertitudinea extinsă în laborator (k = 2, 95% nivel încredere, n = 3 măsurări repetate); ^b |z| scor calculat în acord cu ghidul European (Selection, Use and Interpretation of Proficiency Testing (PT) Schemes, ed. B. Brookman and I. Mann, 3rd edn., 2021, [EPT_2021_P1_EN.pdf](https://doi.org/10.1039/d5ja00297d))

Tabelul 3. Rezultate pentru Cd(II), Cu(II), Pb(II) și Zn(II) în probe de apă de râu obținute prin (μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES și GFAAS fără preconcentrare (Covaci et al., *Talanta*, 2026, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.130082>)

Probă	Cd		Pb		Cu		Zn	
	Medie ± U _{lab} ^a (μg L ⁻¹)		Medie ± U _{lab} ^a (μg L ⁻¹)		Medie ± U _{lab} ^a (μg L ⁻¹)		Medie ± U _{lab} ^a (μg L ⁻¹)	
	GFAAS ^b	(μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES	GFAAS ^b	(μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES	GFAAS ^b	(μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES	GFAAS ^b	(μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES
P1	0.17 ± 0.03	0.15 ± 0.04	< 0.6	0.22 ± 0.07	8.80 ± 1.23	9.36 ± 2.31	27.4 ± 3.5	25.2 ± 6.3
P2	< 0.12	0.020 ± 0.005	< 0.6	0.27 ± 0.08	2.21 ± 0.33	2.10 ± 0.55	10.1 ± 1.4	10.6 ± 3.0
P3	< 0.12	0.090 ± 0.020	< 0.6	0.14 ± 0.04	3.08 ± 0.40	3.00 ± 0.85	13.0 ± 2.1	14.3 ± 4.3
P4	0.48 ± 0.07	0.46 ± 0.12	2.59 ± 0.40	2.49 ± 0.70	2.74 ± 0.32	2.57 ± 0.68	7.25 ± 0.99	6.72 ± 1.67
P5	< 0.12	0.060 ± 0.020	< 0.6	< 0.0035	12.1 ± 1.6	11.0 ± 2.77	107 ± 11	116 ± 28
P6	0.49 ± 0.08	0.48 ± 0.14	< 0.6	0.54 ± 0.16	2.74 ± 0.29	2.91 ± 0.71	8.67 ± 1.47	9.39 ± 2.44

^a U_{lab} – este incertitudinea extinsă în laborator (k = 2, 95% nivel încredere, n = 3 procesări și măsurări paralele ale probei); ^b Determinările au fost efectuate în probele de apă originale fără preconcentrare.

Cartușul C18 funcționalizat cu ditizonă poate fi reutilizat timp de 7 zile și prezintă o bună stabilitate față de oxidarea de către oxigen în condițiile luminii zilnice. Cartușul poate fi păstrat la 4 °C la întuneric timp de 15 zile. Ansamblul portabil alimentat de la o baterie încărcată de la o celulă fotovoltaică, utilizat pentru procesarea *on-site* a probelor de apă prin preconcentrare μ -SPE pe un cartuș C18 funcționalizat cu ditizonă a avut o autonomie energetică de 8 ore (prelucrarea a 13 probe pentru 3 procesări paralele în câmp), iar echipamentul miniaturizat cu sursă de microplasmă SSETV- μ CCP-OES alimentat de la aceeași baterie o autonomie de 5.5 h, perioadă în care se pot analiza 25 de probe de apă prelucrate (Covaci et al., *Talanta*, 2026, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.130082>).

O problemă importantă care a fost observată în cadrul proiectului WHIGREEN în ceea ce privește instrumentația miniaturizată SSETV- μ CCP-OES, echipată cu o sursă de microplasmă de putere mică (15 W) și consum redus de Ar (150 mL min⁻¹), interfațată cu un microspectrometru de joasă rezoluție (0.35 nm), precum Maya2000 Pro, utilizat în configurație, a fost interferența spectrală As 228.812 nm cu linia cea mai sensibilă a Cd 228.802 nm, de fapt singura disponibilă pentru determinarea Cd. Pentru a depăși această limitare a instrumentației de joasă rezoluție și pentru a lărgi capabilitatea analitică, s-a dezvoltat o metodă matematică de corecție a interferenței care cuprinde următoarele etape: (i) determinarea concentrației As pe baza calibrării la linia 189.042 nm accesibilă în domeniul ultraviolet de vid, deoarece camera spectrometrului este purtată cu Ar de calitate 5.0; (ii) calculul semnalului As la 228.812 nm pe baza concentrației determinate și calibrării la această lungime de undă; (iii) corectarea semnalului probei la 228.802 nm prin scăderea semnalului As la 228.812 nm; (iv) calculul concentrației Cd în probă pe baza calibrării la 228.802 nm. Calibrările se efectuează cu soluții monoelement de As și Cd fără matricea probei. În aceste condiții este posibilă determinarea simultană a As la 189.042 nm și a Cd la 228.802 nm, linia cea mai sensibilă. Evaporarea microprobei are loc la temperatura de 1500 °C, care asigură evaporarea celor două elemente. Metoda a fost validată prin analiza de probe CRM și aplicată la probe de sol și sedimente de apă cu concentrații diferite de As și Cd, respectiv rapoarte diferite. Rezultatele sunt prezentate în Tabelele 4 și 5 (Covaci et al., *Analyst*, 2026, trimis spre publicare).

Datele din Tabelul 4 indică erori sistematice pozitive semnificative pentru probele CRM cu rapoarte de concentrație As/Cd ridicate (29–85), cu regăsiri cuprinse între 124 și 182%, cu o incertitudine extinsă relativă de $\pm(10-15)\%$ ($k = 2$, nivel de încredere 95%), care diferă semnificativ ($p < 0.05$) față de concentrațiile certificate. Conform testului Mann-Whitney ($p < 0,05$), interferența spectrală As-Cd a dus la concentrații de Cd, care au diferit semnificativ la acest nivel de încredere. Eficacitatea metodei matematice pentru compensarea interferenței spectrale As-Cd în analiza prin SSETV- μ CCP-OES a CRM-urilor de sol și sedimente cu rapoarte de concentrație As/Cd ridicate a fost confirmată prin testul statistic Dunnett, care nu a indicat diferențe semnificative ($p > 0,05$) între valorile determinate după corecția matematică și cele certificate. Regăsirile după corecție au variat de la 94 la 105%, cu o incertitudine extinsă relativă de $\pm(12-17)\%$ ($k = 2$, nivel de încredere 95%).

În schimb, pentru probele CRM cu rapoarte de concentrație As/Cd sub 1 (0.4–1.12), interferența spectrală a As la 228,812 nm nu a afectat semnificativ precizia determinării Cd la 228.802 nm. Regăsirile au variat de la 98 la 106% înainte de corecție și de la 98 la 105% după corecție, cu o incertitudine extinsă relativă de $\pm(9-12)\%$, indicând lipsa unor diferențe semnificative statistic între concentrațiile de Cd determinate și certificate conform testului Mann-Whitney ($p > 0.05$). Testul Dunnett a confirmat, de asemenea, determinarea simultană și precisă a As la 189,042 nm și Cd la 228,802 nm utilizând compensarea matematică a interferenței spectrale. Regăsirile au variat de la 94 la 106% și nu au diferit semnificativ ($p > 0.05$) de valorile certificate pentru probele CRM analizate, cu incertitudini extinse relative de $\pm(8-18)\%$ ($k = 2$, nivel de încredere 95%).

Tabelul 4. Concentrațiile găsite și regăsirile obținute pentru CRM-uri de sol și sedimente de apă, cu și fără corecția matematică a interferenței spectrale As-Cd la 228,802 nm în determinarea simultană a As la 189,042 nm și Cd la 228,802 nm prin SSETV-μCCP-OES utilizând calibrarea bazată pe soluții monoelement fără matrice.

CRM	Concentrație certificată Medie $\pm U_{CRM}^a$ (mg kg ⁻¹)		Concentrație găsită Medie $\pm U_{lab}^b$ (mg kg ⁻¹)		Regăsire Medie $\pm U_{lab}^b$ (%)			
	As	Cd	As	Cd	Cd	As	Cd	Cd
				Fără corecție	Cu corecție		Fără corecție	Cu corecție
CRM048-050	104 $\pm$ 2.06	92.8 $\pm$ 1.55	106 $\pm$ 14.00	92.7 $\pm$ 10.70	91.8 $\pm$ 10.8	102 $\pm$ 13	100 $\pm$ 12	99 $\pm$ 12
CRM025-050	339 $\pm$ 20	369 $\pm$ 19	325 $\pm$ 45	390 $\pm$ 39	387 $\pm$ 41	96 $\pm$ 14	106 $\pm$ 10	105 $\pm$ 11
CC136a	21*	30*	22 $\pm$ 4	30 $\pm$ 3	30 $\pm$ 3.1	105 $\pm$ 18	100 $\pm$ 10	100 $\pm$ 10
SQC 001	43.1 $\pm$ 0.7	118 $\pm$ 2	42.5 $\pm$ 6.4	116 $\pm$ 10	116 $\pm$ 10	99 $\pm$ 15	98 $\pm$ 9	98 $\pm$ 12
Metranal 32	26.1 $\pm$ 1.1	0.28 $\pm$ 0.03	27.7 $\pm$ 3.3	0.51 $\pm$ 0.08	0.27 $\pm$ 0.05	106 $\pm$ 12	182 $\pm$ 16	96 $\pm$ 17
Metranal 34	42.4 $\pm$ 2.2	1.44 $\pm$ 0.07	41.5 $\pm$ 3.4	1.80 $\pm$ 0.20	1.41 $\pm$ 0.20	98 $\pm$ 8	125 $\pm$ 11	98 $\pm$ 14
BCR 280R	33.4 $\pm$ 2.9	0.85 $\pm$ 0.10	32.1 $\pm$ 5.1	1.17 $\pm$ 0.12	0.89 $\pm$ 0.13	96 $\pm$ 16	138 $\pm$ 10	105 $\pm$ 15
NCS DC 78301	56 $\pm$ 10	2.45 $\pm$ 0.30	59 $\pm$ 7	3.04 $\pm$ 0.49	2.53 $\pm$ 0.50	105 $\pm$ 12	124 $\pm$ 16	103 $\pm$ 17
GBW07424	8.9 $\pm$ 0.9	0.105 $\pm$ 0.013	8.4 $\pm$ 0.7	0.172 $\pm$ 0.017	0.099 $\pm$ 0.019	94 $\pm$ 8	164 $\pm$ 10	94 $\pm$ 12

^a – U_{CRM} este incertitudinea extinsă din certificat ($k = 2$, 95% nivel încredere); ^b – U_{lab} este incertitudinea extinsă în laborator pentru concentrația găsită în unități absolute ($k = 2$; 95% nivel încredere pentru $n = 5$ măsurări paralele); ^c – U_{lab} este incertitudinea extinsă în laborator pentru regăsire în unități relative ($k = 2$; 95% nivel încredere pentru $n = 5$ măsurări paralele)

Tabelul 5. Concentrațiile de As la 189.042 nm și Cd la 228.802 nm determinate simultan în probe reale de sol și sedimente prin SSETV-μCCP-OES cu corecție matematică a interferenței As-Cd (Covaci *et al.*, *Analyst*, 2026, trimis spre publicare).

As (mg kg ⁻¹) Medie $\pm U_{lab}^a$ (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹) Medie $\pm U_{lab}^a$ (mg kg ⁻¹)	Raport As/Cd	
	Fără corecție	Cu corecție	
12.8 $\pm$ 1.4	0.900 $\pm$ 0.130	0.789 $\pm$ 0.130	16.2
18.9 $\pm$ 2.1	2.45 $\pm$ 0.33	2.28 $\pm$ 0.33	8.3
101 $\pm$ 12	14.1 $\pm$ 2.4	13.2 $\pm$ 2.4	7.7
547 $\pm$ 69	104 $\pm$ 19	99.2 $\pm$ 19	5.5
3.71 $\pm$ 0.35	1.43 $\pm$ 0.22	1.40 $\pm$ 0.22	2.7
17.9 $\pm$ 2.3	9.00 $\pm$ 1.60	8.83 $\pm$ 1.60	2.0
12.6 $\pm$ 1.4	7.86 $\pm$ 1.54	7.75 $\pm$ 1.54	1.6
8.23 $\pm$ 1.35	7.42 $\pm$ 0.92	7.35 $\pm$ 0.92	1.1
0.478 $\pm$ 0.085	5.07 $\pm$ 1.16	5.07 $\pm$ 1.16	0.1

^a – U_{lab} este incertitudinea extinsă în unități absolute de concentrație ($k = 2$; 95% nivel încredere pentru $n = 5$ măsurări paralele)

Tabelul 5 prezintă rezultatele obținute prin SSETV- μ CCP-OES pentru determinarea simultană a As la 189,042 nm și Cd la 228,802 nm în probe reale de sol și sedimente de apă, utilizând corecția matematică a interferenței spectrale As-Cd și calibrarea pe baza soluțiilor monoelement fără matrice (Covaci *et al.*, *Analyst*, 2026, trimis spre publicare). Concentrațiile de arsen în intervalul 0.478–547 mg kg⁻¹ au fost determinate cu o precizie de 4.7–8.9%, exprimată ca incertitudine extinsă ($k = 2$, nivel de încredere 95%). Pentru probele cu o concentrație de As de 5.5–8.3 ori mai mare decât cea a Cd, s-a observat o abatere pozitivă a concentrației de Cd determinate de 5–14%, în timp ce pentru probele cu o concentrație de As de până la 2.7 ori mai mare decât cea a Cd, abaterea pozitivă pentru Cd a fost de doar 1.5–2.7%, ceea ce poate fi considerat a se încadra în limitele de eroare ale metodei spectrale. Aceste rezultate indică faptul că aplicarea corecției matematice este necesară pentru probele în care concentrația de As este de peste 2 ori mai mare decât cea a Cd, corespunzând raportului minim de concentrație stabilit anterior pentru o concentrație de As de 8.5 μ g L⁻¹. Precizia determinării simultane a Cd în prezența As, evaluată ca incertitudine extinsă ($k = 2$, nivel de încredere 95%) după aplicarea corecției matematice, a fost de 5.5–8.9%. Testul Tukey a indicat diferențe semnificative statistic ($p < 0.05$) între concentrațiile de Cd corectate și necorectate în probele cu rapoarte de concentrație As/Cd mai mari de 2.7.

Gradul de realizare a obiectivului. Obiectivul privind *Lărgirea ariei de aplicabilitate a metodelor SSETV- μ CCP-OES monoelementale și multielementale cu și fără ex-situ/on-site μ -SPE la nivel TRL4 prin aplicare pe probe reale de alimente și mediu* a fost realizat în concordanță cu planul de realizare al proiectului.

Rezultate:

- Raport final asupra lărgirii ariei de aplicabilitate a metodelor SSETV- μ CCP-OES monoelementale și multielementale cu și fără *ex-situ/on-site* μ -SPE la nivel TRL4 prin aplicare pe probe reale de alimente și mediu
- 2 articole ISI publicate (Covaci et al., *Talanta*, 2026, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.130082>) cu factor de impact 6.7 și (Covaci et al., *Analyst*, 2026, trimis spre publicare) cu factor de impact 3.6
- 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/>