

Evaluarea gradului de verde și de alb a metodelor ex-situ/on-site (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES prin metricile AGREEprep și RGB-12 (A2)

(Activitatea 2.4, CO-UBB)

Gradul de verde al metodelor (OFC)-SSETV- μ CCO-OES și (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES a fost evaluat prin intermediul metricii AGREEprep, bazată pe cele 10 principii ale preparării verzi a probelor (GSP), utilizând software-ul disponibil gratuit, în care, într-un template de date de intrare, analistul include cele 10 principii (valori numerice și opțiuni calitative) și factorii de ponderare corespunzători în intervalul 1-5, atribuiți pentru fiecare secțiune (Wojnowski et al., *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2022 116553, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116553>). Pictograma roșu-verde generată permite atât evaluarea vizuală și numerică rapidă a caracterului verde al fiecărei etape, cât și a metodei în ansamblu. Din păcate, metrica AGREEprep nu ia în considerare mai multe criterii foarte importante, cum ar fi performanța analitică (LOD-uri și LOQ-uri, precizie, reproductibilitate, acuratețe etc.), eficiența costurilor și a timpului, utilitățile (consumul de energie și gaze) și simplitatea operațională a metodei analitice, care sunt luate în considerare în metricile pentru evaluarea gradului de alb al unei metode analitice și a preparării probei în ansamblu. Gradul de alb al metodei a fost evaluat utilizând metrica RGB-12, care ia în considerare 12 criterii, câte patru pentru fiecare componentă roșie, verde și albastră, reprezentând echilibrul între indicatorii de performanță grupați sub aceste trei culori și determinând în cele din urmă gradul de alb general al metodei. Prin urmare, procedura RGB-12 este cuprinzătoare și evidențiază cele mai reprezentative criterii de performanță, care definesc componentele roșie, verde și albastră ale metodei. Software-ul utilizat pentru această evaluare este, de asemenea, disponibil gratuit (Nowak et al., *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116223>). Scorurile pentru verde ale procedurii de preparare a probelor OFC și μ -SPE la fața locului, folosind AGREEprep și scorurile pentru roșu, verde și albastru obținute prin RGB-12 și analiza ex-situ prin SSETV- μ CCP-OES au fost comparate cu alte proceduri de extracție și analize prin metode SPE bazate pe ICP-OES/MS. Toxicitatea reactivilor, consumul total de reactivi, deșeurile generate și consumul de energie per probă, performanța analitică (domeniul de aplicare, LOD-uri, LOQ-uri, precizie și acuratețe) și aspectele de aplicabilitate practică (eficiența costurilor și eficiența timpului), cerințele și simplitatea operațională (miniaturizarea, automatizarea, portabilitatea, abilitățile operatorului etc.), au fost luate în considerare în studiul comparativ.

Gradul de verde și de alb a metodei (OFC)-SSETV- μ CCP-OES comparativ cu ICP-OES la analiza probelor alimentare este prezentat în Fig. 1 și 2 (Mot et. al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2026, <https://doi.org/10.1039/d5ja00297d>).

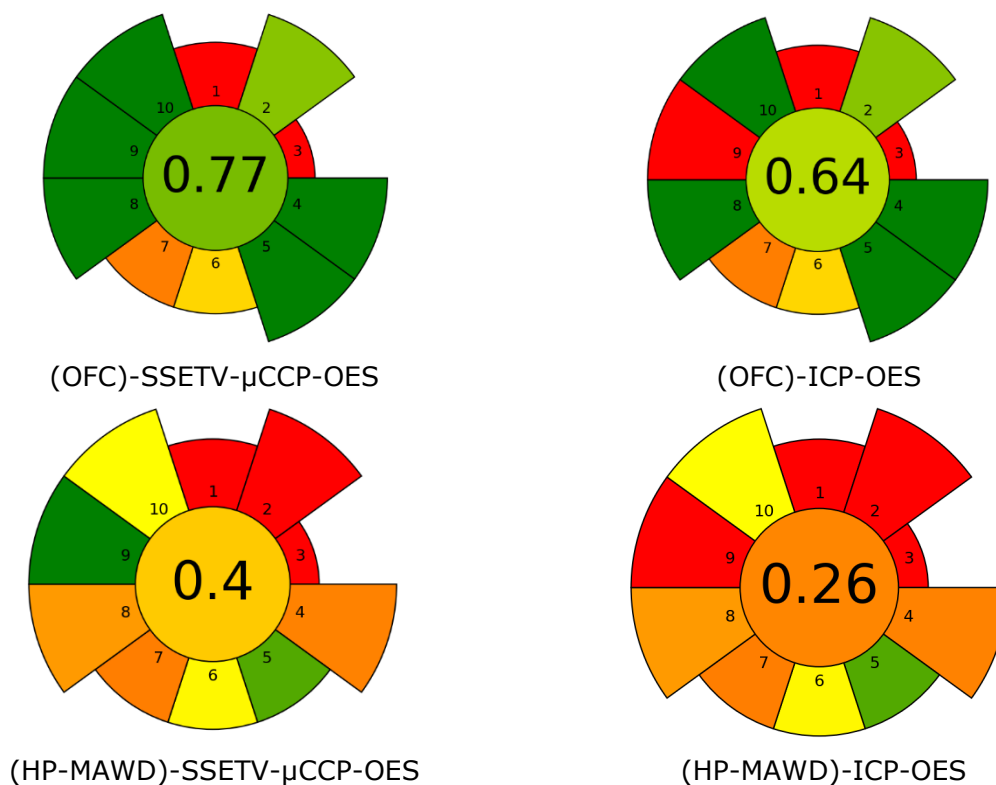
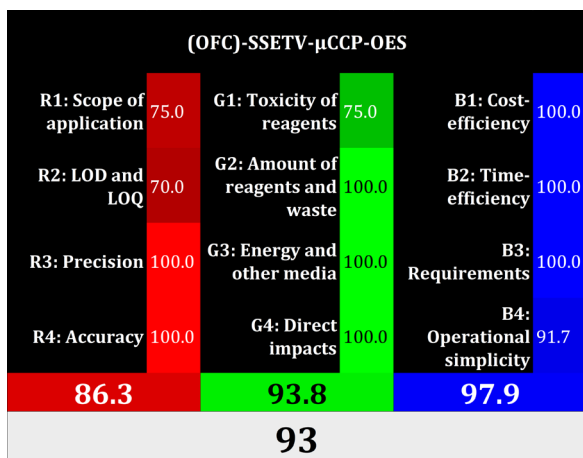
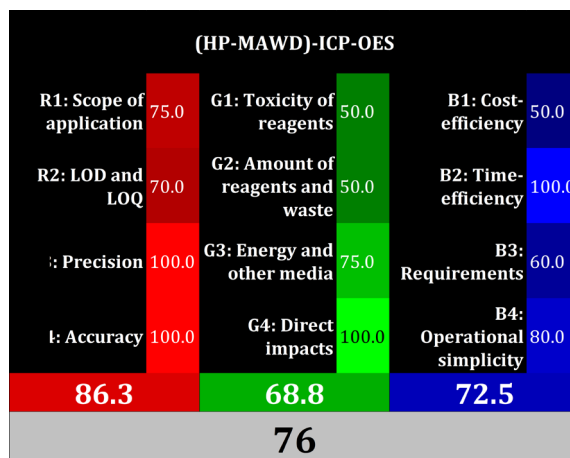


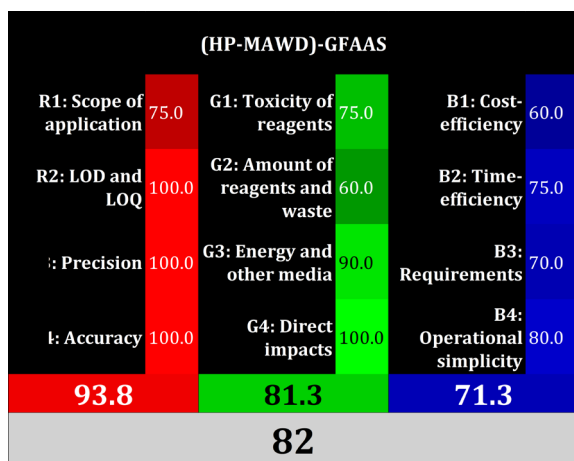
Fig. 1. Gradul de verde al metodei (OFC)-SSETV-μCCP-OES evaluat prin metrica AGREEprep în comparație cu metodele (OFC)-ICP-OES, (HP-MAWD)-SSETV-μCCP-OES și (HP-MAWD)-ICP-OES. (OFC)-SSETV-μCCP-OES - spectrometrie de emisie optică în microplasma cuplată capacitiv cu evaporare electrotermică a microprobei și digestia probei asistată de combustie cu oxigen; (HP-MAWD)-SSETV-μCCP-OES - spectrometrie de emisie optică în microplasma cuplată capacitiv cu evaporare electrotermică a microprobei și digestia la înaltă presiune a probei asistată de microunde; (OFC)-ICP-OES - spectrometrie de emisie optică în plasma cuplată inductiv și digestia probei asistată de combustie cu oxigen; (HP-MAWD)-ICP-OES - spectrometrie de emisie optică în plasma cuplată inductiv și digestia la înaltă presiune a probei asistată de microunde. (1. Locul pregătirii probelor; 2. Materiale periculoase; 3. Sustenabilitatea, regenerabilitatea și reutilizabilitatea materialelor; 4. Deșeuri; 5. Economie dimensională a probelor; 6. Randamentul preparării probelor; 7. Integrare și automatizare; 8. Consum de energie; 9. Configurația post-pregătire a probelor pentru analiză; 10. Siguranța operatorului. (Mot et. al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2026, <https://doi.org/10.1039/d5ja00297d>).



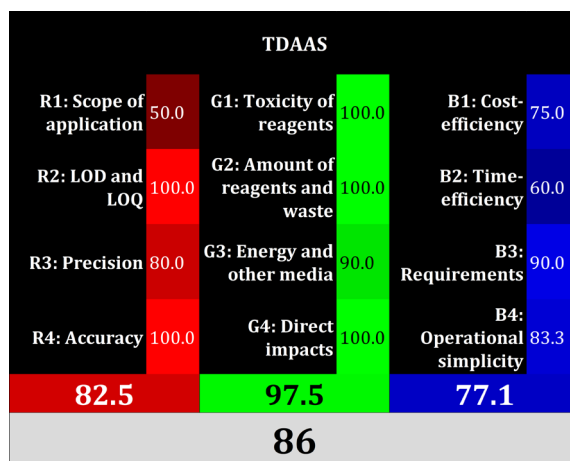
(OFC)-SSETV- μ CCP-OES



(HP-MAWD)-ICP-OES



(HP-MAWD)-GFAAS



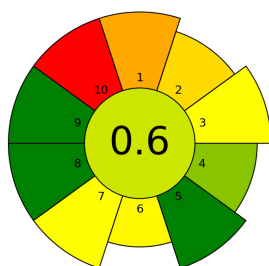
TDAAS

Fig. 2. Culoarele metodei (OFC)-SSETV- μ CCP-OES evaluate prin algoritmul RGB-12 în comparație cu metodele (HP-MAWD)-ICP-OES, (HP-MAWD)-GFAAS și TDAAS.

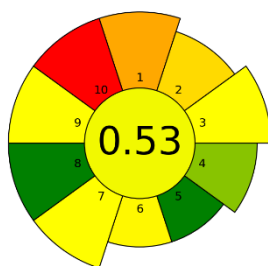
(OFC)-SSETV- μ CCP-OES - spectrometrie de emisie optică în microplasma cuplată capacitiv cu evaporare electrotermică a microprobei și digestia probei asistată de combustie cu oxigen; (HP-MAWD)-ICP-OES - spectrometrie de emisie optică în plasma cuplată inductiv și digestia la înaltă presiune a probei asistată de microunde; (HP-MAWD)-GFAAS - spectrometrie de absorbție atomică în cuptor de grafit și digestia la înaltă presiune a probei asistată de microunde. (Mot et. al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2026, <https://doi.org/10.1039/d5ja00297d>).

Componenta roșie a gradului de alb a fost evaluată în raport cu aplicația preconizată și performanța analitică, inclusiv LODs, precizia și acuratețea. Metrica AGREEprep a fost utilizată pentru evaluarea componentei verzi, luând în considerare toxicitatea reactivilor, cantitatea de reactivi și deșeuri generate, consumul de energie în timpul preparării și analizei probei și siguranța operatorului. Componenta albastră a luat în considerare eficiența costurilor și a timpului, miniaturizarea instrumentului și simplitatea operațională, gradul de automatizare, aplicabilitatea *on-line*, portabilitatea și potențialul pentru măsurători la fața locului. Scorul general de alb a fost calculat ca medie a scorurilor RGB individuale. Scorul verde al metodei (OFC)-SSETV- μ CCP-OES a fost evaluat la 77% și atribuit atât preparării probei practic fără energie prin OFC (criteriul 8), cât și utilizării unei instrumentații miniaturizate simple, bazate pe un consum foarte scăzut de energie și Ar pentru generarea microplasmă și determinarea multielementală (criteriul 9). În plus, metoda de preparare OFC demonstrează un grad ridicat de verde datorită consumului redus de probă, generării minime de deșeuri și siguranței sporite a operatorului (criteriile 4; 5 și 10). Scorul verde scade la 64%, atunci când analiza este efectuată folosind (OFC)-ICP-OES, datorită complexității instrumentației și consumului ridicat de energie și Ar al sursei de plasmă. Scorul verde scade la 40% pentru (HP-MAWD)-SSETV- μ CCP-OES, chiar dacă analiza este efectuată pe un instrument simplu bazat pe microplasmă. Această scădere este atribuită consumului semnificativ mai mare de HNO_3 , volumelor mai mari de probă și deșeuri generate, cererii mari de energie a HP-MAWD și preocupărilor legate de siguranță, care decurg din riscul potențial de explozie a vaselor de digestie (criteriile 2; 4; 5; 8 și 10). Scorul verde scade la 26% atunci când pregătirea și analiza probelor implică metoda (HP-MAWD)-ICP-OES și generarea de vapori chimici pentru determinarea Hg, As și Se. Scorul roșu al metodei (OFC)-SSETV- μ CCP-OES este de 86%, puțin mai mic decât cel de 94% al metodei GFAAS, din cauza LOD-urilor mai slabe asociate cu sursa de microplasmă, în ciuda capacității sale de determinare simultană a mai multor elemente. Metoda SSETV- μ CCP-OES oferă un scor roșu puțin mai mare datorită capacității sale de determinare multielementală, comparativ cu TDAAS (scor roșu de 82%), metodă concepută exclusiv pentru determinarea Hg. Ceilalți parametri de performanță luați în considerare în evaluarea scorului roșu al metodei (OFC)-SSETV- μ CCP-OES, și anume precizia și regăsirea, au fost considerați comparabili cu metodele tradiționale ICP-OES și GFAAS. Cel mai mare scor albastru (98%), obținut pentru metoda (OFC)-SSETV- μ CCP-OES, este atribuit miniaturizării și costului redus al sursei de microplasmă și al microspectrometrului de rezoluție scăzută, precum și vitezei relativ mari de preparare a probelor prin OFC și analiză simultană (minim 6 probe/oră). Scorul verde de 94% pentru metoda analitică bazată pe microplasmă cuplată cu prepararea OFC a probelor este mai mare decât cel al GFAAS (81%) și ICP-OES cu generare de vapori chimici (69%) și este în concordanță cu rezultatele obținute prin evaluarea AGREEprep, prezentată anterior. Deși TDAAS este utilizat doar pentru determinarea Hg, metoda a fost evaluată la un scor verde de 98% în algoritmul RGB-12, datorită capacității sale de a efectua analize direct pe solide fără consum de reactivi. Per total, scorul de alb al metodei (OFC)-SSETV- μ CCP-OES, evaluat prin algoritmul RGB-12, a fost de 93%, comparativ cu 86%, 82% și 76% pentru TDAAS, GFAAS și respectiv ICP-OES.

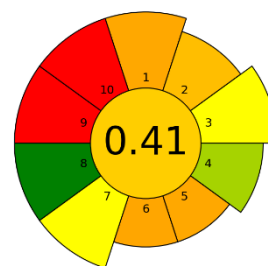
Pictogramele gradului de verde generate folosind algoritmul AGREEprep pentru procesarea probelor μ -SPE la fața locului și metoda (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES, comparativ cu metodele (μ -SPE)-GFAAS și (μ -SPE)-ICP-OES utilizând cartușul C18 funcționalizat cu ditizonă dezvoltat în laboratorul nostru, sunt prezentate în Fig. 3 (Covaci et al., *Talanta*, 2026, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.130082>).



(μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES



(μ -SPE)-GFAAS



(μ -SPE)-ICP-OES

Fig. 3. Pictogramele AGREEprep obținute pentru procedura C18 μ -SPE funcționalizată cu ditizonă pentru procesarea probelor de apă de râu la fața locului și analiza prin SSETV- μ CCP-OES, GFAAS și ICP-OES (1. Locul pregătirii probei; 2. Materiale periculoase; 3. Sustenabilitatea, regenerabilitatea și reutilizarea materialelor; 4. Deșeuri; 5. Economie probe; 6. Randamentul prelucrării probelor; 7. Integrare și automatizare; 8. Consum de energie; 9. Configurația post-pregătire a probei pentru analiză; 10. Siguranța operatorului). (Covaci et al., *Talanta*, 2026, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.130082>)

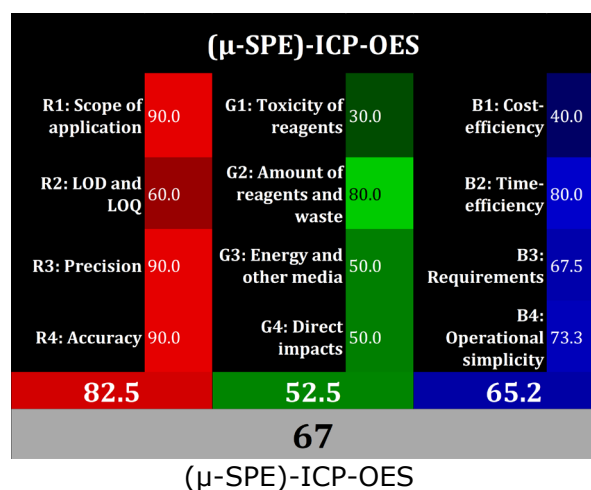
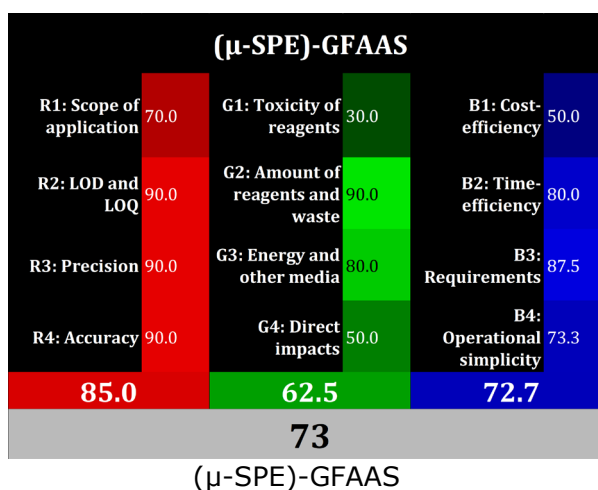
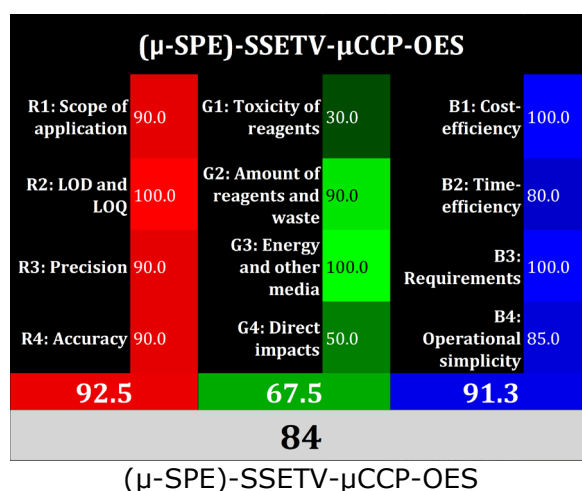


Fig. 4. Gradele de roșu/verde/albastru/alb ale metodelor (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES, (μ -SPE)-GFAAS și (μ -SPE)-ICP-OES care utilizează prepararea probelor la fața locului din apa de râu și analiza *ex-situ* comparativ cu GFAAS și ICP-OES. (Covaci et al., *Talanta*, 2026, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.130082>)

Consumul de reactivi și deșeurile generate în cazul metodei (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES au fost de 0.521 g/probă, în comparație cu metodele SPE bazate pe ICP-OES/MS, care s-au situat în intervalul 0.467–2.981 g. Din păcate, în cazul metodei (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES a fost necesară utilizarea tioureei, deși este un reactiv de complexare care conține sulf, relativ dăunător pentru siguranța operatorului în comparație cu alți agenți de complexare utilizați în metodele bazate pe ICP-OES/MS din literatura de specialitate. Cu toate acestea, tioureea a asigurat o eluție eficientă pentru Cu(II) comparativ cu eluția în 1 mol L⁻¹ HNO₃ fără tiouree și a oferit o protecție mai bună împotriva oxidării ditizonei imobilizate pe C18 în timpul expunerii la lumina ambientală în timpul utilizării. Astfel, cartușul a fost mai robust și a putut fi utilizat pentru un număr mai mare de probe. Toate metodele considerate ca referință utilizează soluții de HNO₃ sau H₂SO₄ la o concentrație de 1 mol L⁻¹, dar cantitatea utilizată per probă este foarte mică. Pe baza acestor considerații, precum și a datelor de intrare calitative și cantitative și a justificării acestora, algoritmul AGREEprep a indicat un scor de verde de 60% pentru procedura de procesare a probelor de apă de râu μ -SPE la fața locului, urmată de analiza SSETV- μ CCP-OES *ex-situ*, în comparație cu scorurile de 53% pentru (μ -SPE)-GFAAS și 41% pentru (μ -SPE)-ICP-OES și 25-30% pentru metodele bazate pe ICP-OES/MS. Scorul mai mare de verde al metodei (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES a fost atribuit în principal următoarelor criterii, luate în considerare în algoritmul AGREEprep: criteriul 5 - economia probelor (cel mai mic volum de probă, 0.01 mL); criteriul 8 - consum de energie (funcționare fără energie datorită configurației experimentale μ -SPE la fața locului, alimentată de bateria încărcată fotovoltaic cu autonomie energetică sustenabilă) și criteriul 9 - configurația post-pregătire a probei pentru analiză (utilizarea SSETV- μ CCP-OES complet miniaturizate, alimentate de la bateria încărcată fotovoltaic, consum redus de Ar pentru generarea microplasmă (150 mL min⁻¹) și nicio abilitate specială pentru operator, comparativ cu instrumentele de laborator mai scumpe și mai complexe - ICP-OES sau GFAAS); și criteriul 4 - deșeuri (generare redusă de deșeuri datorită consumului redus de reactivi). Criteriul 3 - sustenabilitatea, regenerabilitatea și reutilizabilitatea materialelor - ar trebui, de asemenea, luat în considerare în sprijinul caracterului ecologic general, datorită reutilizării cartușelor C18 μ -SPE funcționalizate cu ditizonă, deși reactivii utilizați nu sunt nici sustenabili, nici regenerabili. În plus, criteriul 1 - plasarea pregătirii probei - contribuie pozitiv, deoarece procedura a fost implementată la fața locului. Din fericire, criteriul 10 - siguranța operatorului - reprezintă o limitare majoră, care afectează scorul de verde al metodei, din cauza utilizării tioureei, ditizonei și HNO₃, asociate cu clasificări multiple de pericol (6 declarații de pericol). Scorurile de verde au scăzut la 53% și 41%, atunci când analiza este efectuată în laborator folosind (μ -SPE)-GFAAS și (μ -SPE)-ICP-OES, chiar dacă s-a utilizat procedura de preparare a probei de apă de râu μ -SPE la fața locului. Scorurile de verde mai mici se datorează în principal criteriului 9 - configurația post-preparare a probei pentru analiză (GFAAS și ICP-OES sunt instrumente de laborator voluminoase și scumpe, cu un consum foarte mare de energie și Ar). În cazul ICP-OES, criteriul 5 legat de consumul probei este, de asemenea, semnificativ, deoarece analiza necesită cel puțin 10 mL de probă pentru nebulizarea pneumatică, comparativ cu doar 10 μ L pentru evaporarea electrotermică în sistemul cu microplasmă. Pictogramele RGB-12 pentru metoda (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES, în comparație cu metodele de referință GFAAS și μ -SPE bazată pe ICP-OES/MS, sunt prezentate în Fig. 4. Metoda (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES a prezentat grade de roșu/verde/albastru de 92/68/91%, rezultând un grad total de alb de 84%. Metoda (μ -SPE)-GFAAS a prezentat grade de roșu/verde/albastru/alb de 85/62/73/73%, în timp ce metodele SPE bazate pe ICP-OES/MS au obținut scoruri de 79–91/34–61/61–66/59–70%.

Gradul ridicat de roșu (92%) (performanță analitică) al metodei (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES este atribuit în principal criteriului R2 (îmbunătățirea substanțială a LOD-urilor și LOQ-urilor prin factorii de preconcentrare ridicați ai analiților, integrarea semnalului peste profilul liniei spectrale și un debit mare al microeșantionului evaporat în plasmă). Metoda îndeplinește cerințele scopului propus (R1) permițând determinarea simultană a celor patru elemente în apa de râu, precum și criteriilor de precizie (R3) și acuratețe (R4). Gradul de verde al metodei (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES (68%) a fost determinat în principal de criteriile G3 (consum de energie și alte utilități), așa cum s-a arătat anterior. Chiar dacă SSETV- μ CCP-OES a fost operată în laborator, instrumentația s-a dovedit a fi eficient autonomă din punct de vedere energetic, prin alimentarea de la o baterie încărcată fotovoltaic. Punctul slab a fost atribuit criteriului G1 – toxicitatea reactivilor (30%) și G4 – siguranța operatorului (50%). Gradul de albastru al metodei (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES (91%) a fost determinat în general de toate cele patru criterii, dar în special de B1 - eficiența costurilor instrumentelor miniaturizate; B3 - cerințe privind un consum foarte redus de probă și fără a solicita expertiză tehnică avansată din partea operatorului; și B4 - operare simplă, prin instrumentația complet miniaturizată, semi-automatizată și portabilitate.

Gradul de realizare a obiectivului. Obiectivul *Evaluarea gradului de verde și de alb a metodelor ex-situ/on-site a metodelor dezvoltate (OFC)-SSETV- μ CCP-OES și (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES prin metricile AGREEprep și RGB-12* a fost realizat în concordanță cu planul de realizare al proiectului.

Rezultate:

- Raport final asupra evaluării gradului de verde și de alb a metodelor *ex-situ/on-site* a metodelor (OFC)-SSETV- μ CCP-OES și (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES monoelementale și multielementale cu și fără *ex-situ/on-site* μ -SPE
- 1 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 – SSCH 2026, Strbske Pleso, Slovakia, 26-29 Mai 2026 <https://www.sschi.sk/en/event/ssche2026/>