

RAPORT ȘTIINȚIFIC 2025

Contract nr. 15PED/2025

Etapă nr. I/2025

Cod proiect: PN-IV-P7-7.1-PED-2024-0091

**Titlu proiect: Metode elementale albe și verzi utilizând
spectrometria de emisie optică bazată pe microplasmă pentru
controlul alimentelor și mediului (WHIGREEN)**

CUPRINS

RAPORTARE ȘTIINȚIFICĂ

1. Rezumatul etapei	1
.....	
Optimizarea digestiei asistate de combustie și μ-SPE cu sorbenți pe bază de silice C18 sau cu sorbenți mezoporoși funcționalizați pe bază de silice pentru extracția/preconcentrarea elementelor și testarea aplicabilității analitice a demonstratorului SSETV-μCCP-OES la nivel TRL3 pentru proceduri analitice <i>ex-situ</i> și <i>on-site</i> (realizare finală) (A3). Validarea, caracterizarea și îmbunătățirea performanțelor analitice a metodelor bazate pe SSETV-μCCP-OES cu și fără preconcentrare μ-SPE <i>ex-situ</i> și <i>on-site</i> pentru controlul calității alimentelor și mediului prin determinări monoelement sau multielement simultane (realizare parțială) (A2)	
2. Descrierea științifică și tehnică	2
2.1. Activitatea A 1.1. Optimizarea digestiei probelor folosind metoda de ardere în balon cu oxigen. (A3)	2
2.2. Activitatea A 1.2. Testarea și optimizarea preconcentrării monoelementale/multielementale <i>ex-situ</i> folosind cartușe noi μ-SPE pe bază de C18-silicagel, urmată de o etapă de chelatizare într-un singur vas și sorbenți de silica funcționalizați. (A3)	6
2.3. Activitatea A 1.3. Implementarea on-site și testarea preconcentrării monoelementale/multielementale din ape de suprafață prin μ-SPE pe cartușe de silice C18 și/sau sorbenți de silica funcționalizați (A2)	8
2.4. Activitatea A 1.4. Optimizarea tandemului sursei de alimentare - vaporizator electrotermic miniaturizat - microplasma printr-un control riguros a temperaturii pentru introducerea microprobelor lichide în μCCP (realizare finală) (A3)	10
2.5. Activitatea A 1.5. Îmbunătățirea performanțelor analitice (limite de detecție, efecte de matrice non-spectrale) pentru SSETV-μCCP-OES pentru metode monoelementale și multielementale pentru alimente și de mediu după <i>ex-situ/in-situ</i> μ-SPE (realizare finală) (A2)	12
2.6. Activitatea A 1.6. Validarea metodelor SSETV-μCCP-OES monoelementale și multielementale pentru alimente și de mediu cu sau fără <i>ex-situ/in-situ</i> μ-SPE (realizare parțială) (A2)	14
2.7. Activitatea A 1.7. Validarea metodelor (μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES prin comparație cu ICP-OES și GFAAS. (realizare parțială) (A2)	16
2.8. Activitatea A 1.8. Diseminarea rezultatelor prin participări la conferințe naționale și internaționale (2 conferințe), și publicări articole (1 articol) (D)	18
2.8.1. Diseminarea rezultatelor parțiale prin publicare de articole (CO-UBB)	18
2.8.2. Diseminarea rezultatelor parțiale prin participarea la manifestări științifice (CO-UBB)	19
3 Progresul realizării etapei II 2023	20

1. Rezumatul etapei

Proiectul **Metode elementale albe și verzi utilizând spectrometria de emisie optică bazată pe microplasmă pentru controlul alimentelor și mediului (WHIGREEN)** a avut ca obiectiv dezvoltarea unor metode microanalitice la nivel TRL4 de înaltă sensibilitate și selectivitate pentru determinarea unor elemente periculoase și prioritar periculoase (Hg, Cd, Pb, As) și microelemente esențiale (Se, Cu, Zn), care pot fi potențial periculoase de la o anumită concentrație în alimente și mediu. Determinările experimentale au fost realizate utilizând un sistem complet miniaturizat, nivel TRL3, bazat pe spectrometria de emisie optică în microplasma cuplată capacitiv cu evaporare electrotermică (SSETV- μ CCP-OES), echipat cu un microspectrometru de joasă rezoluție cu detector cu sarcină cuplată (CCD), existent în cadrul laboratorului CO-UBB. În conformitate cu planul de realizare a proiectului, obiectivul primei etape a fost optimizarea, validarea și caracterizarea digestiei asistate de combustie și preconcentrare μ -SPE cu sorbenți pe bază de silice sau C18 funcționalizați și testarea aplicabilității analitice a demonstratorului SSETV- μ CCP-OES pentru proceduri analitice *ex-situ* și *on-site* la nivel TRL4. Astfel, a fost dezvoltată o metodă pentru determinarea simultană a Hg, Cu, Pb, Cd, Zn, As și Se din alimente prin metoda OFC-SSETV- μ CCP-OES prin prelucrarea probelor prin combustie în balon asistată de oxigen (OFC). Validarea metodei prin analiza de probe CRM de alimente a dovedit faptul că digestia OFC este viabilă pentru implementare pe sistemul analitic SSETV- μ CCP-OES, asigurând grade de regăsire de 90–113% și o incertitudine extinsă de 9–25% ($k=2$), metoda nefiind afectată de efecte de matrice non-spectrale. Au fost îmbunătățite limitele de detecție pentru Hg, Cu, Zn, Pb, Cd, Se și As, folosind integrarea semnalului pe 5 pixeli, comparativ cu măsurarea semnalului doar la pixelul corespunzător liniei spectrale, respectiv prin preconcentrare μ -SPE. A fost testat tandemul sursă de alimentare-evaporator electrotermic miniaturizat-microplasmă (15 W), pentru determinarea Hg, Cu, Zn, Pb, Cd, Se și As, printr-un control riguros a temperaturii unui evaporator cu microfilament de Rh, cu o precizie mai bună de 1%, respectiv o corectitudine de $\pm 1.5\%$. Tandemul a permis determinarea simultană a elementelor studiate în același condiții. A fost testată și optimizată preconcentrarea Cd, Pb, Cu, Zn prin μ -SPE pe cartușe C18 funcționalizate cu ditizonă. Studiile s-au realizat *ex-situ* în laborator și au evidențiat un domeniu optim de pH între 4 și 7 pentru probă, o concentrație de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ tiouree în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ ca eluent, respectiv un volum optim al acestuia de 1–2 mL. Preconcentrarea μ -SPE, optimizată în laborator, a fost testată și implementată *on-site*, folosind un set-up experimental portabil cu o baterie de 1280 Wh, alimentată de la un panou solar cu puterea de 200 W. A fost obținută o autonomie energetică de cel puțin 3 zile (8 ore/zi) pentru prelucrarea *on-site* μ -SPE a apelor de suprafață și de o zi în laborator pentru echipamentul SSETV- μ CCP-OES, alimentat de la baterie. Metodele au fost validate prin comparație cu ICP-OES și GFAAS.

Diseminarea rezultatelor prin:

- 1 articol ISI publicat în *Journal of Atomic Absorption Spectrometry* cu $FI > 3.1$ (DOI: 10.1039/D5JA00297D), încadrat în quartila Q1.
- 4 participări la conferințe științifice internaționale (2 prezentări orale și 2 postere, la A 51-a Conferință Internațională a Societății Slovace de Inginerie Chimică, Demanovska Dolina, Slovacia, 27–30 Mai 2025 și A XXXI-a Conferință Internațională de Chimie, Sibiu, România, 23–25 Octombrie 2025)
- Raport de etapă cu principalele rezultate obținute

Gradul de realizare a obiectivelor. Obiectivele etapei I de execuție au fost îndeplinite în totalitate în conformitate cu planul de realizare a proiectului. A fost depășit gradul de diseminare a rezultatelor prin participarea suplimentară la două conferințe internaționale față de cele propuse la contractare.

2. Descrierea științifică și tehnică

2.1. Activitatea A 1.1. Optimizarea digestiei probelor folosind metoda de ardere în balon cu oxigen. (A3) – CO-UBB

Digestia probelor alimentare și de mediu asistată prin combustie de oxigen în balon în vederea determinării ulterioare a elementelor prin spectrometria de emisie optică în microplasma cuplată capacitiv și evaporare electrotermică de pe un filament de Rh (OFC-SSETV- μ CCP-OES) a fost optimizată în ceea ce privește: (i) volumul de oxigen utilizat la ardere, folosind baloane cu volume diferite; (ii) cantitatea de probă supusă combustiei; (iii) volumul și concentrația soluției absorbante de HNO_3 diluat utilizate pentru absorbția elementelor după combustie. Optimizarea a fost realizată folosind atât probe certificate de alimente (CRMs), cât și probe reale de alimente cu matrice similară cu cea a probelor CRMs.

a) Optimizarea combustiei probelor alimentare

Combustia probelor alimentare a fost realizată în baloane Erlenmeyer de tip Schöniger din cuarț, cu volume de 250; 500; și 1000 mL, fabricate de Exeter Analytical (Coventry, Marea Britanie), echipate cu un coș suport din platină (20×7 mm), fabricat de Elemental Microanalysis Ltd. (Okehampton, Devon, Marea Britanie). Schema set-up-ului experimental SSETV- μ CCP-OES pentru dezvoltarea de metode la nivel TRL4, este prezentată în Figura 1. Optimizarea s-a realizat prin combustia a 50 mg de probă CRM și probe alimentare liofilizate, mojarate și omogenizate, cântărite direct pe suporturi de hârtie de filtru Whatman® Grade 542 fără cenușă, cu dimensiuni de $3 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$. Probele au fost apoi împăturite și plasate în coșul de platină atașat de dopul balonului Erlenmeyer. Cantitatea de probă de 50 mg și volumul baloanelor pentru optimizare au fost selectate în funcție de capacitatea sistemului de combustie, care depinde de cantitatea de oxigen necesară pentru o combustie eficientă a matricilor bogate în carbon, precum probele alimentare. Un volum de 10 mL de soluție absorbantă de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a fost introdus în balon pentru reținerea gazelor generate în timpul combustiei. Ulterior, balonul a fost purjat cu oxigen de puritate 5.0 timp de 5 minute, la un debit de 1 L min^{-1} . Hârtia de filtru conținând proba a fost aprinsă manual și introdusă imediat în balonul Erlenmeyer prin dop,

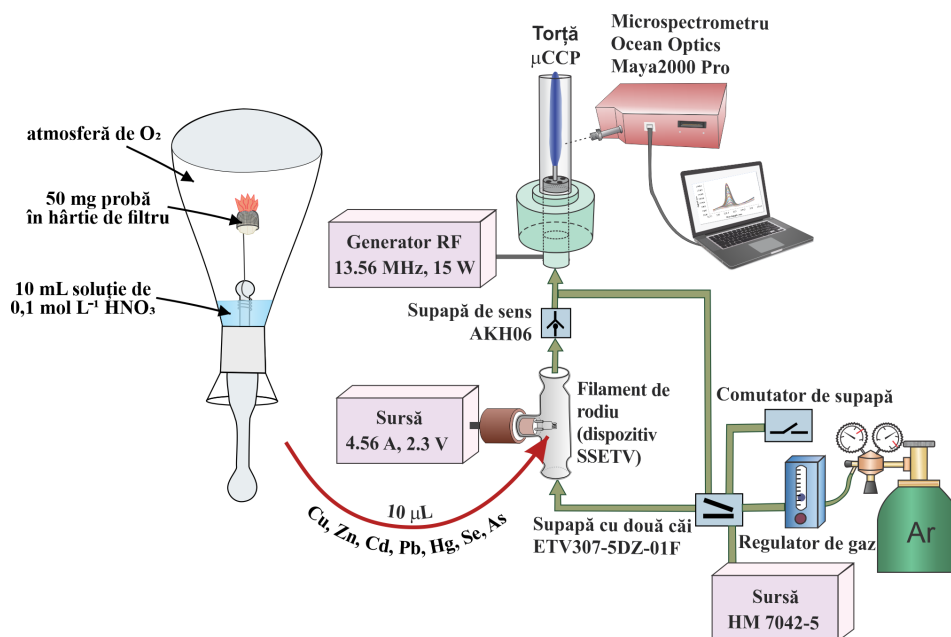


Figura 1. Reprezentarea schematică a digestiei probelor asistate prin ardere cu oxigen în balon în vederea determinării Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Se și As prin (OFC)-SSSETV- μ CCP-OES (AC. Mot, A.-I. Dudu, T. Frentiu, D. Petreus, E.-A. Levei, Z. Stupar, M. Frentiu, E. Covaci. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2025, Advance article, DOI:10.1039/D5JA00297D)

care permite închiderea ermetică a balonului. Combustia s-a realizat cu balonul poziționat cu gura în jos pentru a preveni pierderea gazelor. Gazele rezultate au fost absorbite timp de 10 minute în soluția de acid azotic, agitând manual balonul la fiecare 2 minute. În paralel, a fost preparată o probă martor prin combustia în aceleași condiții cu probele test a unei hârtii de filtru fără probă, cu dimensiunile prezentate anterior.

Eficiența combustiei a fost evaluată pe baza bilanțului de masă a fracțiunii de carbon organic total (TOC) în proba solidă și cea reziduală din soluția absorbantă, respectiv reziduul eventual rămas după combustie. În acest scop a fost determinat conținutul de carbon total (TC), fracțiunea TOC și fracțiunea de carbon anorganic total (TIC) în monstra solidă, respectiv în soluția/suspensia rezultată după combustie și absorbție. Determinările experimentale pentru TC, TOC și TIC au fost efectuate folosind echipamentul Multi N/C 2100S Analyzer (Analytik Jena, Jena, Germania), în conformitate cu standardul ISO 20236:2024. Carbonul total în solid a fost măsurat direct prin combustia probei la 1100 °C, în timp ce fracțiunea TOC a fost determinată după îndepărtarea fracțiunii TIC, prin tratarea probelor solide cu 0,1 mL de HCl 1 mol L⁻¹, timp de 30 minute, direct în nacelele de ceramică. În probele lichide, cu conținut posibil de particule în suspensie, determinările au fost realizate prin oxidarea catalitică la 800 °C. Inițial, probele au fost omogenizate prin vortexare timp de 2 minute, urmate apoi de agitarea continuă în flacon în timpul combustiei. Eficiența combustiei (EC, %) a fost calculată pe baza relației (1)

$$EC = \frac{m_{TOC \text{ probă alimentară}} - m_{TOC \text{ suspensie}}}{m_{TOC \text{ probă alimentară}}} \times 100 \quad (1)$$

Rezultatele obținute, pentru diferite probe CRMs și alimente, prezentate în Tabelul 1 și Figura 2, indică faptul că fracțiunea TOC a fost predominantă, fiind cuprinsă între 49% și 99%, cu ponderi mai mici observate în suplimentele alimentare. În soluția absorbantă, concentrația TOC a fost cuprinsă între 8,2 și 50,2 μg mL⁻¹, iar fracțiunea TIC a reprezentat cea mai mare pondere, între 39-89%, datorită CO₂ absorbit în soluție după combustie. Această observație se bazează pe faptul că în cazul soluțiilor purjate cu azot, fracțiunea TIC a fost sub limita de detecție a metodei de 1 mg L⁻¹, fiind determinată numai fracțiunea TOC dizolvată. Eficiența de combustie, în cazul arderii unei cantități de 50 mg probă într-un vas de 250 mL a fost de 96,3 ± 7,2% pentru Tort-3 (Hepatopancreas de homar) și 90,1 ± 7,3% pentru GBW 10011 (Făină de grâu), indicând o ardere incompletă prin reziduul rămas pe coșul de platină. Ca urmare, volumul balonului a fost crescut la 500 și 1000 mL, când au fost obținute grade de combustie de 98,1 ± 6,8% și 99,9 ± 6,7% în cazul Tort-3, și 99,6 ± 6,2% și 99,9 ± 7,1% pentru GBW 10011, respectiv prin cantitatea de reziduu de 0,2-20 mg rămas pe coșul de platină cu conținut de TOC sub limita de detecție a metodei. Deși în cazul vasului de 1000 mL nu a fost observat reziduu nears, pentru determinările ulterioare a fost considerat balonul de 500 mL, când a fost obținută o eficiență medie de combustie de 99,7 ± 5,7%, considerată totală pentru combustia probelor alimentare testate în acest studiu.

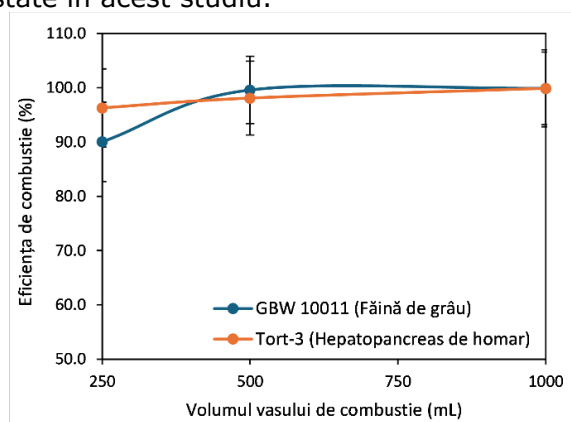


Figura 2. Eficiența de combustie (%) pentru 50 mg de GBW 10011 (Făină de grâu) și Tort-3 (Hepatopancreas de homar) în baloane de 250, 500 și 1000 mL. Barele de eroare corespund deviației standard relative pentru n = 3 măsurători repetate. (AC. Mot, A.-I. Dudu, T. Frentiu, D. Petreus, E.-A. Levei, Z. Stupar, M. Frentiu, E. Covaci. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2025, Advance article, DOI:10.1039/D5JA00297D)

Tabelul 1. Concentrația de carbon total (TC), carbon anorganic total (TIC) și carbon organic total (TOC) în probele alimentare și în soluția absorbantă/suspensie pentru CRMs și probele reale de alimente (AC. Mot, A.-I. Dudu, T. Frentiu, D. Petreus, E.-A. Levei, Z. Stupar, M. Frentiu, E. Covaci. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2025, Advance article, DOI:10.1039/D5JA00297D)

Probă	Frațiuni de carbon în probele alimentare ± SD ^a (μg mg ⁻¹)			Frațiuni de carbon în proba lichidă/suspensie obținută după combustie (μg mL ⁻¹)			Eficiența de combustie (%) ^b
	TC	TIC	TOC	TC	TIC	TOC	
<i>Materiale standard certificate (CRMs)</i>							
Tort-3 (Hepatopancreas de homar)	482 ± 15	158 ± 27	324 ± 22	50.2 ± 0.9	19.7 ± 3.0	30.5 ± 3.1	98.1 ± 6.8
CE278k (Țesut de midie)	436 ± 27	66 ± 32	370 ± 17	9.8 ± 0.5	7.3 ± 1.0	2.5 ± 1.1	99.9 ± 4.6
CS-M-3 (Pulbere de ciuperci uscate)	445 ± 25	19 ± 31	426 ± 19	8.7 ± 0.2	6.2 ± 0.5	2.5 ± 0.5	99.9 ± 4.5
GBW 10011 (Făină de grâu)	395 ± 25	25 ± 34	370 ± 23	10.6 ± 0.9	8.0 ± 0.8	2.6 ± 1.2	99.6 ± 6.2
SRM 3280 (Tablete multivitamine)	129 ± 7	3 ± 9	126 ± 6	15.9 ± 0.9	13.2 ± 0.8	2.7 ± 1.2	99.6 ± 4.8
<i>Probe de alimente și suplimente alimentare</i>							
Țesut de pește 1	537 ± 33	175 ± 39	362 ± 21	20.3 ± 1.3	14.0 ± 1.5	6.3 ± 2.0	99.7 ± 5.8
Țesut de pește 2	495 ± 24	177 ± 31	318 ± 19	18.4 ± 1.1	13.1 ± 0.8	5.3 ± 1.4	99.7 ± 6.0
Ciuperca 1	409 ± 27	2 ± 37	407 ± 26	8.2 ± 0.9	6.2 ± 0.6	2.0 ± 1.1	99.9 ± 6.4
Ciuperca 2	464 ± 30	67 ± 41	397 ± 28	19.3 ± 0.8	16.7 ± 0.9	2.6 ± 1.2	99.9 ± 7.1
Ciuperca 3	438 ± 31	34 ± 40	404 ± 25	24.3 ± 1.1	20.2 ± 0.8	4.1 ± 1.4	99.8 ± 6.2
Ciuperca 4	451 ± 29	38 ± 38	413 ± 24	15.9 ± 0.8	14.2 ± 0.5	1.7 ± 0.9	99.9 ± 5.8
Supliment alimentar 1	693 ± 51	353 ± 53	340 ± 16	9.2 ± 0.8	6.0 ± 0.9	3.2 ± 1.2	99.8 ± 4.7
Supliment alimentar 2	636 ± 43	346 ± 46	290 ± 16	8.7 ± 1.1	5.8 ± 0.8	2.9 ± 1.4	99.8 ± 5.5
Supliment alimentar 3	164 ± 7	68 ± 8	96 ± 4	8.3 ± 0.6	6.1 ± 0.6	2.2 ± 0.9	99.5 ± 4.2
Eficiența medie de combustie (%)							99.7 ± 5.7

^aSD este deviația standard pentru n = 3 măsurători repetate;

^bEficiența de combustie (%) a fost calculată folosind relația $\frac{m_{\text{TOC probă alimentară}} - m_{\text{TOC suspensie}}}{m_{\text{TOC probă alimentară}}} \times 100$ pentru 50 mg probă și combustie în balon de

500 mL

b) Optimizarea combustiei probelor de mediu

În cazul probelor de mediu, procedura de combustie a fost optimizată pentru probele de sol. În acest scop a fost studiat efectul cantității de probă supusă combustiei (50, 100 și 150 mg), a volumului (10, 20 și 30 mL) și concentrației de HNO_3 în soluția absorbantă (0,05; 0,1 și 0,3 mol L^{-1}), asupra gradelor de regăsire (%), obținute prin metoda SSETV- μ CCP-OES din proba CRM SQC001-30G Metale în sol (Sigma Aldrich, Laramie, SUA). Determinările experimentale au fost efectuate pe set-up-ul experimental (OFC)-SSETV- μ CCP-OES la nivel TRL4, prezentat în Figura 1. Combustia a fost realizată folosind balonul de 500 mL. Determinările multielementale au fost efectuate direct în soluția absorbantă, după centrifugare la 3000 rpm timp de 10 minute, pentru îndepărtarea particulelor în suspensie. Sistemul experimental SSETV- μ CCP-OES constă dintr-o torță de microplasmă cuplată capacitiv (Universitatea Babes-Bolyai, Cluj-Napoca), operată la 15 W și 150 mL min^{-1} Ar, alimentată de la un generator de radiofrecvență (13,56 MHz) miniaturizat (Universitatea Tehnică, Cluj-Napoca), interfațată cu un microspectrometru Maya2000 Pro (Ocean Optics, Dunedin, SUA), purjat cu argon de puritate 6.0, acoperind domeniul spectral de 165-309 nm cu o rezoluție de 0,35 nm. Microproba cu un volum de 10 μL a fost evaporată prin intermediul unui dispozitiv miniaturizat SSETV (Universitatea Babes-Bolyai, Cluj-Napoca) de pe un microfilament de Rh cu diametrul de 250 μm și puritatea 99,9% (Goodfellow, Cambridge, UK). Microfilamentul a fost încălzit folosind sursa de putere programabilă Tenma 72-13360 (Tenma, China) la 80 $^{\circ}\text{C}$ (0,25 V și 1,93 A) pentru 180 s pentru uscarea probei, și la 1500 $^{\circ}\text{C}$ (2,3 V și 4,56 A) timp de 10 s pentru vaporizarea probei. Observarea spectroscopică pentru înregistrarea spectrelor episodice tridimensionale (semnal - lungime de undă - timp) cu un timp de integrare de 100 ms per spectru a fost realizată prin intermediul unei lentile cu distanța focală de 10 mm, fără fibră optică, la o înălțime de 0,8 mm deasupra microelectrodului vârf de Mo.

Gradele de regăsire obținute prin metoda (OFC)-SSETV- μ CCP-OES, centralizate în Tabelul 2, au indicat faptul că în condițiile testate, s-au obținut grade de regăsire între $90 \pm 13\%$ și $111 \pm 11\%$. Pentru studiile următoare a fost selectată masa probei ca fiind de 50 mg, volumul soluției absorbante de 10 mL și concentrația de HNO_3 de 0,1 mol L^{-1} , condiții care vor permite dezvoltarea unor metode atractive în acord cu principiile chimiei analitice verzi privind consumul de reactivi și de probă, respectiv cantitatea de deșeuri generate.

Tabelul 2. Gradele de regăsire (%) obținute prin metoda (OFC)-SSETV- μ CCP-OES în proba CRM SQC001 *Metale în sol* în diferite condiții de combustie

Valorile certificate (mg kg^{-1})			Hg	Cd	Cu	Pb	Zn	Se
			$2,86 \pm 0,1$	118 ± 2	330 ± 4	144 ± 2	874 ± 11	154 ± 3
Condiții combustie probă			Grade de regăsire $\pm U_{\text{lab}}$ (%)					
Masa probei (mg)	Volumul soluției absorbante (mL)	Concentrația HNO_3 (mol L^{-1})						
50	10	0,05	94 ± 17	90 ± 9	100 ± 13	108 ± 8	100 ± 7	102 ± 9
50	20	0,3	105 ± 12	106 ± 12	111 ± 11	90 ± 13	107 ± 13	94 ± 10
50	30	0,1	108 ± 10	101 ± 14	100 ± 9	109 ± 12	92 ± 12	89 ± 13
100	10	0,3	106 ± 17	95 ± 6	107 ± 10	104 ± 12	96 ± 7	97 ± 12
100	20	0,1	104 ± 17	98 ± 11	102 ± 9	95 ± 6	107 ± 9	95 ± 14
100	30	0,05	90 ± 18	94 ± 15	106 ± 8	106 ± 8	110 ± 8	101 ± 11
150	10	0,1	93 ± 16	90 ± 15	95 ± 7	104 ± 10	109 ± 9	94 ± 13
150	20	0,05	103 ± 10	108 ± 7	107 ± 11	97 ± 11	102 ± 12	103 ± 12
150	30	0,3	92 ± 16	99 ± 15	106 ± 8	103 ± 13	104 ± 9	98 ± 12

Gradul de realizare a obiectivului. Obiectivul privind Optimizarea digestiei probelor alimentare și de mediu folosind metoda de combustie în balon cu oxigen (A2) **a fost îndeplinit în totalitate.**

Rezultate:

- Raport condiții optimizare digestie probe asistată prin combustie în balon cu oxigen pentru determinarea Cd, Pb, Cu, Zn, Hg și Se prin SSETV- μ CCP-OES.
- Un articol publicat în format electronic (*Journal of Analytical Atomic Spectrometry* cu FI = 3.1, DOI: 10.1039/D5JA00297D)
- Patru participări la manifestări științifice internaționale cu două prezentări orale și două prezentări poster, prezentate la A 51-a Conferință Internațională a Societății Slovacă de Inginerie Chimică, Demanovska Dolina, 27–30 Mai 2025 (<https://www.sschi.sk/en/event/ssche2025/>) și A 31-a Conferință Internațională de Chimie, Sibiu, 23–25 Octombrie 2025 (<https://emt.ro/esemeny/nemzetkozi-vegyszkonferencia/meghirdetes/xxxi-nemzetkozi-vegyszkonferencia>)

2.2. Activitatea A 1.2. Testarea și optimizarea preconcentrării monoelementale/multielementale *ex-situ* folosind cartușe noi μ -SPE pe bază de C18-silicagel, urmată de o etapă de chelatizare într-un singur vas și sorbenți de silica funcționalizați. (A3) – CO-UBB

Scopul acestui studiu a fost testarea și optimizarea unei proceduri *ex-situ* (în laborator) de preconcentrare monoelementală sau multielementală în vederea determinării Cu, Zn, Cd și Pb prin (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES. În acest scop s-a optat pentru preconcentrarea pe cartușe de microextracție pe fază solidă (μ -SPE) C18 funcționalizate cu ditizonă, urmată de eluția ionilor metalici reținuți cu o soluție de HNO_3 diluat în prezență de tiouree. Au fost utilizate cartușe SPE HyperSep (40–60 μm), cu volum de 1 mL și 100 mg material adsorbant (Thermo Scientific, Massachusetts, SUA), ditizonă (p.a., ACS, $\geq 98.0\%$, Sigma Aldrich, Massachusetts, SUA), tiouree GR pentru analiză, acid acetic glacial 100% Suprapur, amoniac 25% Suprapur și HNO_3 65% suprapur (Merck, Darmstadt, Germania). Etapele procedurii au fost următoarele: (i) funcționalizarea cartușului C18 cu ditizonă; (ii) preconcentrarea ionilor metalici pe coloană; și (iii) eluția ionilor metalici. Optimizarea preconcentrării a avut în vedere studiul eficienței reținerii ionilor metalici în funcție de pH-ul probei de testare, respectiv studiul eluției ionilor metalici în funcție de tipul și concentrația eluentului și volumului acestuia. Determinările experimentale au constatat în măsurarea concentrației ionilor de Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} și Zn^{2+} în eluat prin SSETV- μ CCP-OES în condițiile prezentate la Activitatea 1.1.

Pregătirea coloanelor μ -SPE a constatat în preconditionarea fazei staționare C18 cu 2 mL etanol și 2 mL apă ultrapură, urmată de funcționalizarea cu ditizonă prin trecerea unui volum de 2 mL de 0.5 mg mL^{-1} , preparată în soluție tampon de acetat de amoniu 1 mol L^{-1} (pH 8,6). Coloana a fost apoi spălată cu 2 mL HNO_3 1 mol L^{-1} și apoi condiționată prin trecerea unei soluții tampon cu pH = 2–9. Coloana astfel condiționată a fost utilizată pentru preconcentrarea metalelor din soluția test cu pH identic cu cea a coloanei condiționate. Soluțiile tampon de 50 mmol L^{-1} acetat de amoniu s-au preparat din acid acetic glacial și amoniac 25% și ajutate la un pH în intervalul 3–9. Soluția de pH 2 a fost preparată prin diluția acidului acetic glacial cu apă ultrapură.

Testele preconcentrării au fost efectuate pe soluții sintetice multielement de concentrație 0,25 mg L^{-1} Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} și Pb^{2+} cu pH-uri în domeniul 2–9, obținute prin amestecarea în rapoarte corespunzătoare a acidului acetic cu amoniac. Eluția ionilor metalici reținuți pe coloana C18 funcționalizată s-a testat folosind soluții de 1 mol L^{-1} HCl, 1 mol L^{-1} HNO_3 , în absență sau prezență unor concentrații de tiouree de 0,1; 0,2; 0,5 și 1 mol L^{-1} . Rezultatele testului au indicat faptul că eluția în HCl nu a fost adecvată pentru Pb, iar eluția doar în HNO_3 1 mol L^{-1} nu a fost adecvată pentru Cu (Figura 3). Astfel, s-a optat pentru optimizarea concentrației de tiouree în soluția de 1 mol L^{-1} HNO_3 . Influența pH-ului soluțiilor test și a concentrației tioureei în eluentul de 1 mol L^{-1} HNO_3 sunt prezentate în Figura 4. Eficiența reținerii și eluției a fost exprimată ca raportul dintre concentrația elementelor calculată în soluția supusă extracției, pe baza concentrațiilor determinate prin (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES în eluent și concentrația analitică în soluția test ($C_{\text{SPE}} / C_{\text{sol}}$).

Rezultatele optimizării pH-ului au evidențiat un domeniu optim de pH pentru reținerea simultană a metalelor pe un interval larg între 4–7, cu grade de regăsire între 92–102%. La pH-uri sub 4, respectiv peste 7, s-a observat o scădere semnificativă a

eficienței de reținere pentru Pb^{2+} , fenomen asociat instabilității complexului Pb–ditizonă și formării de specii parțial hidroxilate, în timp ce pentru Cu^{2+} , Cd^{2+} și Zn^{2+} valorile obținute s-au menținut în limitele de eroare a exactității de $\pm 20\%$, considerate satisfăcătoare pentru o preconcentrare corectă. Acest fenomen poate fi explicat prin protonarea grupărilor tiol și azometinice din molecula de ditizonă, care reduce capacitatea de complexare și conduce la o reținere scăzută a metalelor prin $\mu\text{-SPE}$, în special pentru Pb^{2+} , și într-o oarecare măsură pentru Cd^{2+} . Reținerea eficientă a ionilor pe domeniul de pH 4–7 este o descoperire importantă din punct de vedere aplicativ, deoarece metoda optimizată poate fi utilizată pe un domeniu larg de pH, incluzând și pH-ul natural al apelor de suprafață, pe care se dorește aplicarea metodei optimizate. Pe acest domeniu de pH ditazona se deprotonează parțial, formând anioni capabili să stabilească legături coordinative puternice cu ionii metalici, rezultând într-o stabilitate ridicată, și astfel într-o retenție eficientă $\mu\text{-SPE}$ pe coloana C18. Peste un pH de 7–8 acuratețea metodei de preconcentrare prin microextracția SPE și eluție în $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ tiouree în mediu de HNO_3 scade semnificativ,

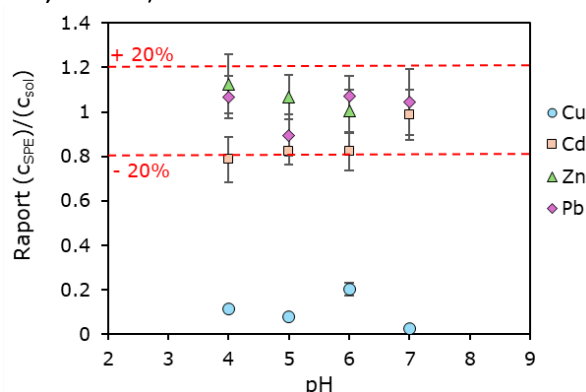


Figura 3. Influența pH-ului asupra reținerii Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} și Pb^{2+} pe cartușe $\mu\text{-SPE}$ C18 funcționalizate cu ditizonă și eluție cu HNO_3 1 mol L^{-1} . Barele de eroare corespund incertitudinii extinse ($k = 2$, $n = 3$ măsurători repetate)

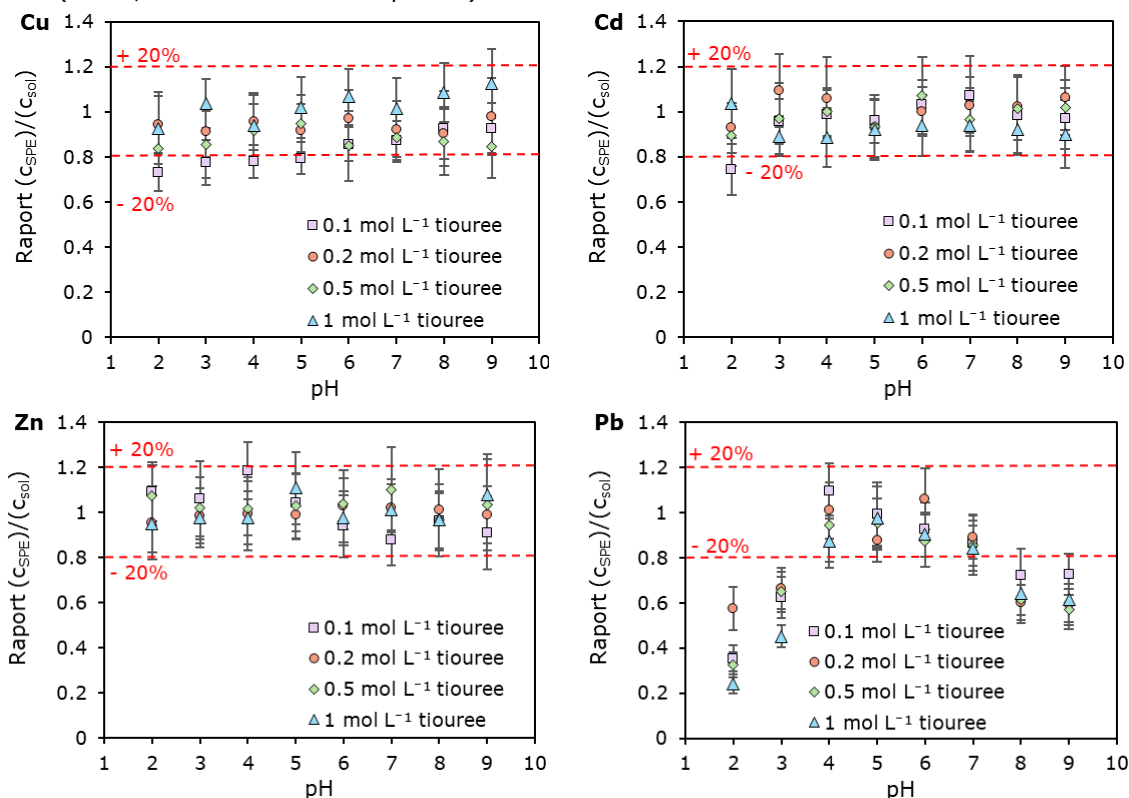


Figura 4. Influența pH-ului soluțiilor test și a concentrației de tiouree în 1 mol L^{-1} HNO_3 asupra reținerii și eluției Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} și Pb^{2+} de pe cartușele $\mu\text{-SPE}$ cu C18 funcționalizate cu ditizonă. Barele de eroare corespund incertitudinii extinse ($k = 2$, $n = 3$ măsurători repetate).

fenomen care poate fi asociat formării speciilor hidroxilate ($M(OH)_2$), sau chiar a precipitatelor metalice, care concurează cu reacția de complexare de către ditizonă.

Concentrația tioureei în eluent în intervalul $0,1-1 \text{ mol L}^{-1}$ în mediu de $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ nu a influențat în mod semnificativ eficiența eluției la concentrații mai mari de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ tiouree. Astfel, gradele medii de regăsire în domeniul de pH 4–7 au fost de $95 \pm 12\%$ pentru $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tiouree, $98 \pm 5\%$ pentru $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, $96 \pm 8\%$ pentru $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ și $96 \pm 7\%$ pentru 1 mol L^{-1} tiouree. În consecință, s-a optat pentru eluția simultană a elementelor cu soluția de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ tiouree în HNO_3 1 mol L^{-1} . Influența volumului acestui eluent pe domeniul $0,25 - 5 \text{ mL}$ asupra eficienței de eliberare a ionilor metalici din cartușele funcționalizate pentru soluții test de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ la pH de 6,5 este prezentată în Figura 5.

Rezultatele din Figura 5 indică o creștere rapidă a eluției până la 2 mL eluent, urmată de o stabilizare la volume mai mari de 2 mL , când raportul $C_{\text{SPE}}/C_{\text{sol}}$ s-a stabilizat în intervalul de exactitate impus de $\pm 20\%$. Pentru volume mai mici de 1 mL , eluția a fost incompletă, în special pentru Cu^{2+} și Pb^{2+} , care poate fi explicată prin formarea unor complecși metal-ditizonă mai puțin solubili în eluent. Prin urmare, a fost concluzionat că volumul optim de eluent de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ tiouree în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ este de $1 - 2 \text{ mL}$, asigurând grade de regăsire de $94 \pm 11\%$ pentru 1 mL și $94 \pm 13\%$ pentru 2 mL , pentru toate elementele studiate. Metoda optimizată poate fi aplicată și pentru un singur element în funcție de natura probelor și concentrația acestuia.

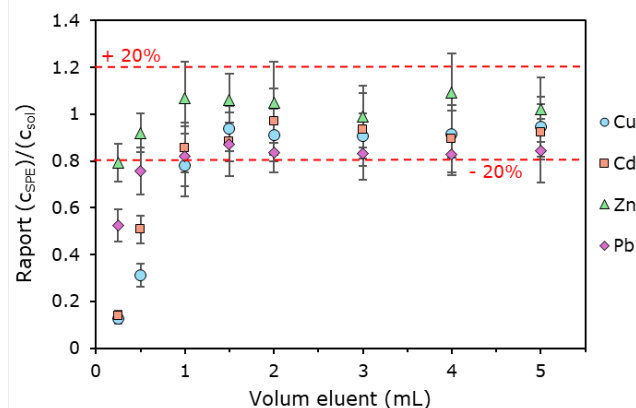


Figura 5. Influența volumului de eluent de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ tiouree în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ asupra raportului $C_{\text{SPE}}/C_{\text{sol}}$ obținut prin preconcentrare $\mu\text{-SPE}$ a unei soluții sintetice multielement de $0,25 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, Cd^{2+} , Zn^{2+} și Pb^{2+} . Barele de eroare corespund incertitudinii extinse ($k = 2$, $n = 3$ măsurători repetate)

Gradul de realizare a obiectivului. Obiectivul privind Testarea și optimizarea preconcentrării monoelementale/multielementale *ex-situ* folosind cartușe noi $\mu\text{-SPE}$ pe bază de C18-silicagel, urmată de o etapă de chelatizare într-un singur vas și sorbenți de silica funcționalizați (A3) **a fost îndeplinit în totalitate.**

Rezultate: Metodă optimizată *ex-situ* (în laborator) pentru preconcentrarea multielementală a Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} și Pb^{2+} $\mu\text{-SPE}$ pe cartușe C18 funcționalizate cu ditizonă aplicabilă pentru determinarea prin ($\mu\text{-SPE}$)-SSETV- μCCP -OES

2.3. Activitatea A 1.3. Implementarea *on-site* și testarea preconcentrării monoelementale/multielementale din ape de suprafață prin $\mu\text{-SPE}$ pe cartușe de silice C18 și/sau sorbenți de silica funcționalizați (A2) – CO-UBB, P1-F1

În cadrul acestei activități s-a avut în vedere implementarea procedurii de preconcentrare a Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} și Pb^{2+} testată și optimizată *ex-situ* într-o procedură de preconcentrare *on-site* din ape de suprafață prin $\mu\text{-SPE}$ pe cartușe de silice C18 funcționalizate cu ditizonă. Având în vedere faptul că scopul proiectului WHIGREEN a fost dezvoltarea de metode verzi și albe, atât în ceea ce privește procedurile de preparare a probelor, cât și analiza propriu-zisă, s-a optat pentru un set-up experimental portabil cu alimentare prin intermediul unui panou solar, care asigură independență energetică a

metodei. Condițiile de lucru *on-site* au fost similare cu cele optimizate în procedura *ex-situ*. În acest sens s-a optat ca etapele de reglare a pH-ului probelor de apă, preconcentrarea prin μ -SPE și de eluare să se efectueze *on-site*. S-a optat pentru efectuarea analizei în laborator a eluatelor cu echipamentul SSETV- μ CCP-OES, alimentat de asemenea, de la o baterie încărcată anterior fotovoltaic de la același panou solar.

Toate soluțiile necesare și cartușele μ -SPE au fost funcționalizate cu ditizonă în laborator, conform procedurii descrise la paragraful 2.2. Set-up-ul experimental pentru preconcentrarea și eluția *in-situ* multielementală a Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} și Pb^{2+} prezentat în Figura 6, constă dintr-o baterie LiFePO_4 de 12,8 V și 100 Ah (Volt, România), conectată la un panou fotovoltaic monocristalin de 200 W (Breckner, model 87TH449, Germania), prin intermediul unui regulator Victron Energy SmartSolar MPPT 100/30 (Victron, Almere, Olanda), și un inverter Victron Energy Phoenix 12 V/1200 W, 230 V (Victron, Almere, Olanda). Sistemul de filtrare Sartorius (Sartorius AG, Göttingen, Germania), respectiv pompa peristaltică Masterflex L/S cu 4 canale, model 7528-30 (Cole-Parmer, Massachusetts, SUA) au fost alimentate conform montajului *on-site* (Figura 6). Testarea și implementarea *on-site* a procedurii de preconcentrare a fost realizată pe probe de apă prelevate de pe râul Arieș. În acest sens au fost colectate câte 2 L de probe de apă de râu din diverse puncte, care au fost supuse filtrării cu sistemul Sartorius. Din proba filtrată au fost prelevate volume până la 250 mL a căror pH a fost reglat la 6,5, folosind pH-metrul portabil Multi 350i (Weiheim, Germania), alimentat de la bateria proprie. Prin intermediul pompei Cole Parmer proba a fost trecută peste cartușul μ -SPE C18 funcționalizat cu ditizonă cu un debit de $2,5 \text{ mL min}^{-1}$, iar eluția s-a efectuat în 2 mL soluție $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ tiouree în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ la un debit de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$. Deoarece pompa peristaltică este echipată cu 4 canale, au fost preconcentrate în paralel 4 probe de apă. Din eluatul colectat, transportat în laborator, s-a determinat conținutul de Cu, Cd, Zn și Pb prin (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES, sistem alimentat de asemenea de la baterie. Laptopul a fost încărcat de asemenea, de la baterie. Rezultatele sunt prezentate în paragraful 2.7.

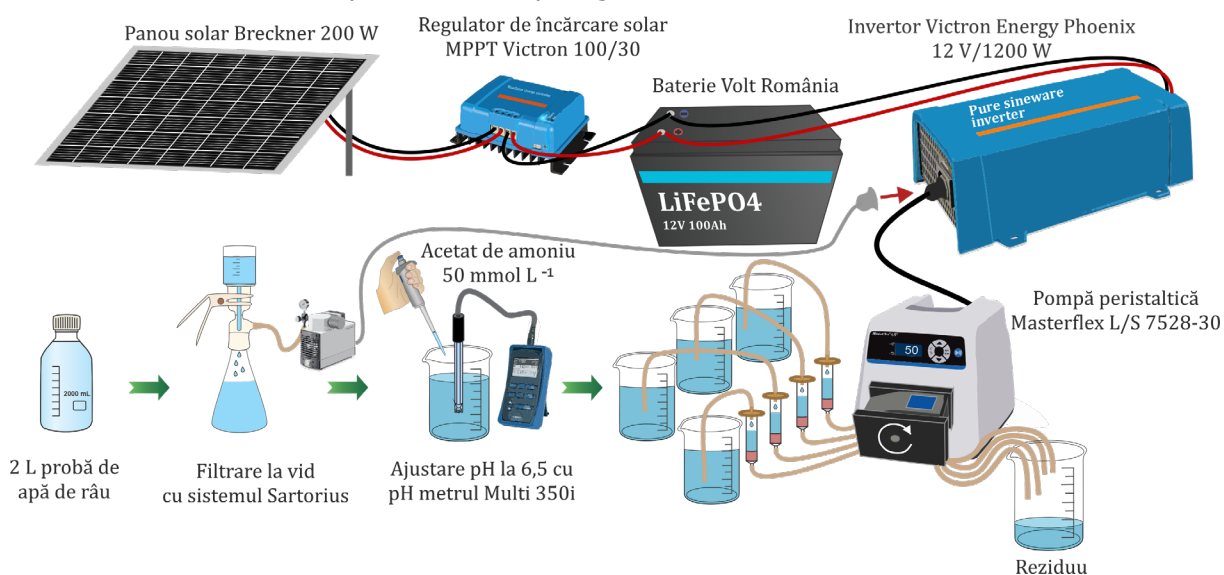


Figura 6. Set-up-ul experimental testat și implementat pentru preconcentrarea *in-situ* multielementală a Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} și Pb^{2+} din probe de apă de suprafață

A fost evaluată autonomia energetică a set-up-ului experimental de alimentare electrică a componentelor (sistem de filtrare Sartorius și pompă peristaltică), pentru implementarea *on-site* a preconcentrării și eluției elementelor, respectiv a consumului energetic a echipamentului SSETV- μ CCP-OES (alimentare generator de radiofrecvență și alimentare evaporator electrotermic miniaturizat de la sursa Tenma). În acest scop a fost determinată tensiunea la ieșirea bateriei de alimentare, respectiv a fost determinat consumul energetic cu ajutorul unui contor OR-WAT-419(OR) (Orno, Polonia). Figura 7 prezintă viteza de descărcare a bateriei pentru procedura *on-site* de preconcentrare μ -SPE și eluție a probelor, respectiv procedura *ex-situ* de analiză SSETV- μ CCP-OES.

Consumul de energie pentru preconcentrarea μ -SPE *on-site* (Figura 7a) a fost de 110 W total pentru un ciclu de 4 probe, din care etapa de filtrare 69 W (40 min.), etapa de preconcentrare 39 W (maxim 100 min.), iar etapa de eluție 2 W (10 min.). Astfel, pe o perioadă de 8 ore pot fi efectuate 3 cicluri de prelucrare probă (număr de probe: $4 \times 3 = 12$, consum energetic: 330 W). În consecință, bateria încărcată de la panoul fotovoltaic prezintă o autonomie de 24 de ore, ceea ce înseamnă 3 zile a câte 8 ore, și un număr total de 36 de probe prelucrate *on-site* pentru preconcentrarea μ -SPE. Perioada de autonomie poate fi crescută având în vedere că panoul solar poate furniza o energie de până la 200 W, în condițiile meteo însorite, ceea ce demonstrează că bateria poate fi încărcată prin intermediul panoului solar în timpul prelucrării probelor. În ceea ce privește efectuarea analizelor *ex-situ* prin alimentarea echipamentului SSETV- μ CCP-OES de la bateria încărcată, autonomia energetică este de cel puțin 3 ore (Figura 7b), ceea ce asigură analiza a 60 de probe la un consum de 10 W per probă, din care alimentare sursă pentru uscarea și vaporizarea probei 2 W, alimentare generator radiofrecvență pentru microplasmă 2 W, și alimentare laptop și microspectrometru prin portul USB de la laptop 6 W, în cazul în care bateria acestuia este descărcată și alimentarea s-a realizat de la bateria încărcată de la panoul solar. Bineînțeles, autonomia energetică poate fi crescută la peste 6 ore, în cazul în care laptopul și microspectrometrul sunt alimentate de la bateria laptopului. Rezultatele experimentale și evaluările privind autonomia energetică a sistemului de alimentare a componentelor electronice evidențiază faptul că set-up-ul experimental, cu încărcare de la panoul solar este fezabil, atât pentru etapa de prelucrare a probelor *on-site* μ -SPE, cât și pentru analiza *ex-situ*. Deoarece, echipamentul SSETV- μ CCP-OES este unul portabil, astfel atât etapa de preconcentrare μ -SPE și prelucrare *on-site* a probelor, cât și analiza propriu-zisă pot fi efectuate *on-site* la o autonomie de 16 ore (câte 8 ore în 2 zile).

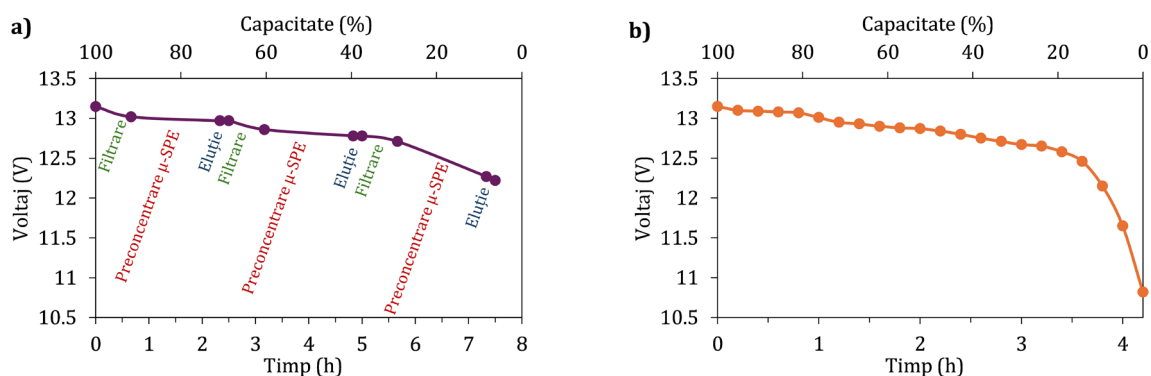


Figura 7. Consumul de energie pentru preconcentrarea μ -SPE *on-site* (a), respectiv pentru alimentarea echipamentului SSETV- μ CCP-OES (b) de la bateria încărcată de la panoul fotovoltaic

Gradul de realizare a obiectivului. Obiectivul privind Implementarea *on-site* și testarea preconcentrării monoelementale/multielementale din ape de suprafață prin μ -SPE pe cartușe de silice C18 și/sau sorbenți de silica funcționalizați (A2) **a fost îndeplinit în totalitate.**

Rezultate: Raport asupra implementării *on-site* a unui echipament portabil autonom pentru preconcentrarea multielementală a Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} din probe de apă de suprafață pe cartușe μ -SPE C18 funcționalizate cu ditizonă.

2.4. Activitatea A 1.4. Optimizarea tandemului sursei de alimentare - vaporizator electrotermic miniaturizat - microplasmă printr-un control riguros a temperaturii pentru introducerea microprobelor lichide în μ CCP (realizare finală) (A3) – CO-UBB

În cadrul acestei activități a fost studiată evaporarea temporală a unor elemente de pe microfilamentul de Rh, folosind sursa programabilă Tenma 72-13360 (TENMA Inc., China) cu comandă printr-un program scris în Labview. Microproba lichidă cu un volum de 10 μL a fost introdusă prin intermediul dispozitivului miniaturizat SSETV (Universitatea

Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca) prin evaporare electrotermică de pe microfilamentul de Rh cu diametrul de 250 μm , puritate 99.9% (Goodfellow, Cambridge UK), prin încălzire timp de 10 s la 1500 $^{\circ}\text{C}$ (2,3 V și 4,56 A). Înaintea evaporării, microproba a fost uscată la 80 $^{\circ}\text{C}$ timp de 180 s, prin aplicarea unui potențial de 0,25 V și un curent de 1,93 A. Au fost înregistrate simultan spectrele de emisie episodice 3D (semnal - lungime de undă - timp), cu ajutorul microspectrometrului Maya2000 Pro (Ocean Optics, Dunedin, SUA), cu un timp de integrare de 100 ms per spectru episod. Observarea spectroscopică a microplazmei a fost realizată la înălțimea de 0,8 mm deasupra microelectrodului vârf de Mo, pe care se dezvoltă microplasma.

Calibrarea termică a microfilamentului de Rh a fost realizată pe două intervale de temperatură, 50–600 $^{\circ}\text{C}$ și 800–1600 $^{\circ}\text{C}$, prin măsurarea temperaturii filamentului cu ajutorul senzorilor IR 3ML-CF1 și 1MH1-CF3 (Optris GmbH & Co.KG, Berlin, Germania). Sursa de alimentare TENMA 72-13360 a permis controlul temperaturii microfilamentului de Rh cu o precizie mai bună de 15 $^{\circ}\text{C}$ și o acuratețe de cel puțin ± 20 $^{\circ}\text{C}$, la o valoare țintă de 1500 $^{\circ}\text{C}$, menținută timp de 7 secunde, după ce filamentul a atins temperatura setată în aproximativ 3 secunde de la începutul încălzirii. O valvă bidirecțională SMCEVT307-5 DZ-01 F-Q, alimentată de sursa HY3003 Mastech (Premier Farnell, Leeds, Marea Britanie), a fost integrată pe traseul fluxului de argon pentru a controla direcția acestuia în timpul etapelor de uscare și vaporizare.

Figura 8 prezintă spectrele episodice de emisie înregistrate în urma evaporării unui volum de 10 μL probă conținând 0,1 mg L^{-1} Cd, Zn, Hg, 1 mg L^{-1} Cu, Pb și 2 mg L^{-1} Se. Figura 9 prezintă semnalele de emisie tranzitorii ale elementelor înregistrate la cele mai sensibile linii spectrale. Spectrul de emisie al arsenului a fost înregistrat separat utilizând o soluție monoelement de 2 mg L^{-1} , ca urmare a interferenței spectrale a liniei As la 228,812 nm cu cea a Cd la 228,802 nm.

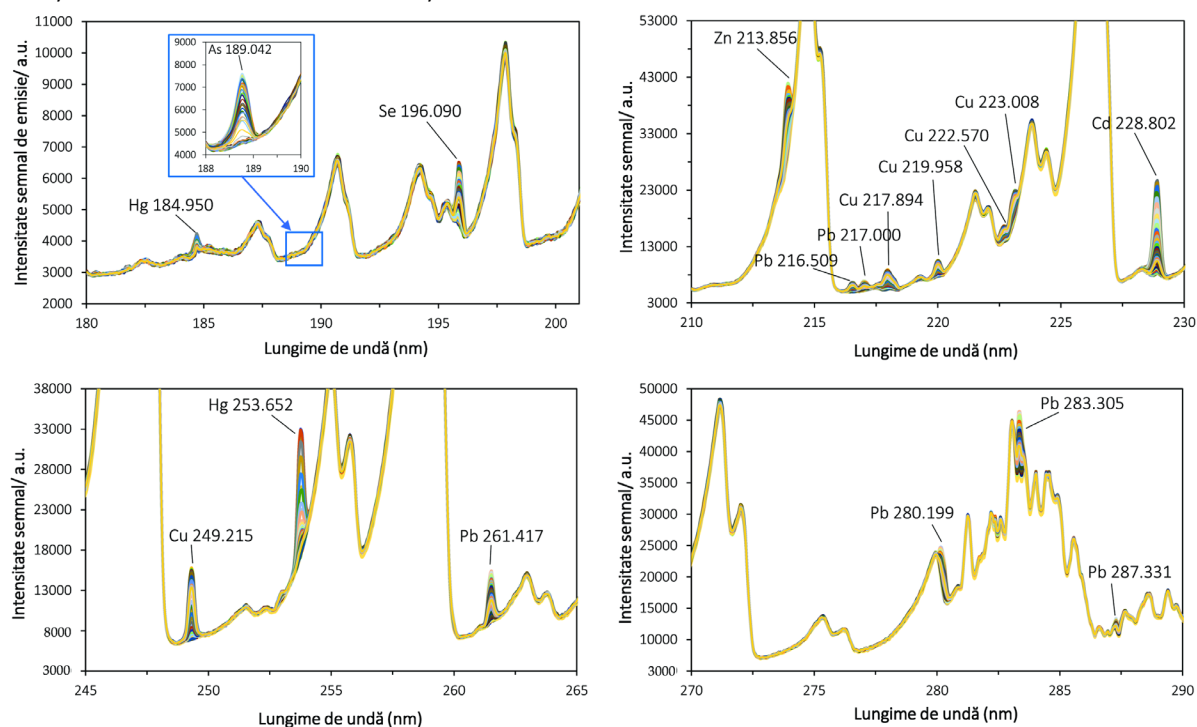


Figura 8. Spectrele episodice de emisie ale unei soluții de 0,1 mg L^{-1} Cd, Zn, Hg; 1 mg L^{-1} Cu, Pb și 2 mg L^{-1} Se, înregistrate folosind metoda SSETV- μCCP -OES. Arsenul a fost măsurat utilizând o soluție monoelementală de concentrație 2 mg L^{-1} . Condițiile de lucru au fost: 15 W putere plasmă; 150 mL min^{-1} debit Ar 5.0; 0,8 mm înălțime de observare deasupra microelectrodului vârf de Mo; 100 spectre episod înregistrate cu 100 ms timp de integrare; 1500 ± 20 $^{\circ}\text{C}$ încălzire filament timp de 10 s. (AC. Mot, A.-I. Dudu, T. Frentiu, D. Petreus, E.-A. Levei, Z. Stupar, M. Frentiu, E. Covaci. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2025, Advance article, DOI:10.1039/D5JA00297D)

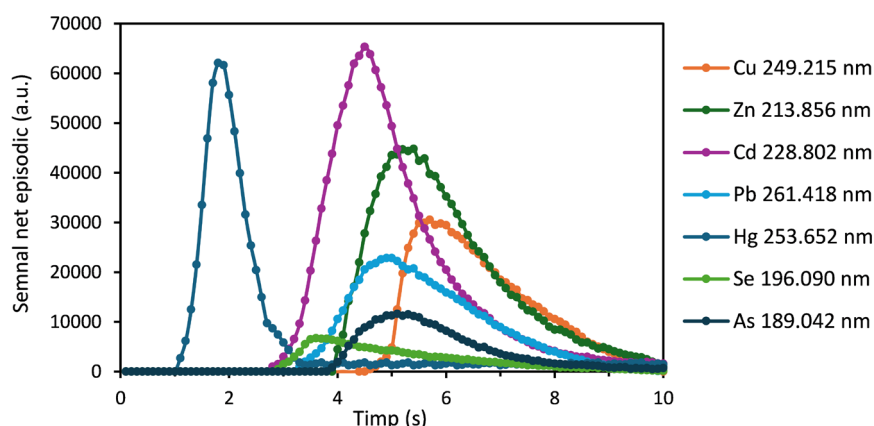


Figura 9. Semnalele tranzitorii ale elementelor înregistrate la cele mai sensibile linii spectrale, pentru un volum de probă de 10 μL conținând 0,1 mg L^{-1} Cd, Zn, Hg, 1 mg L^{-1} Cu, Pb și 2 mg L^{-1} Se. Arsenul a fost înregistrat utilizând o soluție monoelement de 2 mg L^{-1} . Condițiile de măsurare: uscare probă la 80 $^{\circ}\text{C}$ timp de 180 s; vaporizare probă la 1500 $\pm$ 20 $^{\circ}\text{C}$ timp de 10 s; putere plasmă de 15 W; debit de argon de 150 mL min^{-1} ; înălțime observație de 0,8 mm deasupra microelectrodului de molibden; înregistrarea a 100 de spectre episod cu un timp de integrare de 100 ms pentru fiecare spectru episodic (AC. Mot, A.-I. Dudu, T. Frentiu, D. Petreus, E.-A. Levei, Z. Stupar, M. Frentiu, E. Covaci. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2025, Advance article, DOI:10.1039/D5JA00297D)

Pe baza spectrului de emisie episodică a fost concluzionat că microplasma asigură o excitare a liniilor de emisie a elementelor cu o energie de excitare de sub 7,5 eV. Observarea spectroscopică la 0,8 mm a microplasmei a asigurat înregistrarea simultană a spectrului de emisie a elementelor. Deși a fost observată o evaporare tranzitorie diferită a elementelor, mai ales pentru Hg, datele experimentale au indicat faptul că încălzirea filamentului la 1500 $\pm$ 20 $^{\circ}\text{C}$ timp de 10 sec, permite înregistrarea semnalelor tranzitorii de emisie a elementelor cu energie de excitare de până la 7,5 eV, ceea ce este un avantaj major din punct de vedere aplicativ, necesitând o instrumentație simplă. Astfel, poate fi efectuată determinarea simultană a cel puțin 7 elemente de interes pentru mediu și controlul alimentelor, care vor fi studiate în activitățile și etapele următoare.

Gradul de realizare a obiectivului. Obiectivul privind Optimizarea tandemului sursei de alimentare - vaporizator electrotermic miniaturizat - microplasmă printr-un control riguros a temperaturii pentru introducerea microprobelor lichide în μCCP (A3) **a fost îndeplinit în totalitate.**

Rezultate

- Raport optimizare operare tandem sursă de alimentare – vaporizator electrotermic miniaturizat pentru determinarea simultană a Cd, Cu, Zn, Hg, Pb, Se și As prin SSETV- μCCP -OES de interes pentru mediu și alimente
- Un articol ISI publicat în *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2025, Advance article, DOI:10.1039/D5JA00297D
- Patru participări la manifestări științifice internaționale cu două prezentări orale și două postere, la A 51-a Conferință Internațională a Societății Slovace de Inginerie Chimică, Demanovska Dolina, Mai 2025 și A XXXI-a Conferință Internațională de Chimie, Sibiu, Octombrie 2025

2.5. Activitatea A 1.5. Îmbunătățirea performanțelor analitice (limite de detecție, efecte de matrice non-spectrale) pentru SSETV- μCCP -OES pentru metode monoelementale și multielementale pentru alimente și de mediu după *ex-situ/in-situ* $\mu\text{-SPE}$ (realizare finală) (A2) – CO-UBB, P1-FI

Deoarece microspectrometrul Maya200 Pro este echipat cu un detector multicanal CCD, în care fiecare pixel este un microdetector, care generează un semnal, există posibilitatea integrării semnalului pe mai mulți pixeli pe profilul liniei spectrale, comparativ

cu măsurarea semnalului pe pixelul corespunzător maximului liniei spectrale. Astfel, a fost evaluată această posibilitate de îmbunătățire a sensibilității și a limitelor de detecție prin integrarea semnalului pe 1; 3; 5 și 7 pixeli pe profilul liniei spectrale. Limitele de detecție au fost calculate prin procedura SBR-RSDB (P.W.J.M. Boumans, *Spectrochim. Acta B*, 1991, 46, 431-445), unde SBR este raportul semnal fond pentru o anumită concentrație pe un domeniu de calibrare, și RSDB este deviația standard procentuală a fondului, obținută pe baza a 11 măsurători a spectrelor episod înainte de apariția semnalului elementelor, pe un număr de pixel, similar cu numărul de pixeli la integrarea semnalului de emisie pe linia spectrală. Astfel, sensibilitatea metodei SSETV- μ CCP-OES a fost îmbunătățită de 4.2–4.7 ori prin creșterea numărului de pixeli integratori la 7, fără aplicarea procedurii de preconcentrare μ -SPE. Raportul semnal fond a fost îmbunătățit odată cu creșterea numărului de pixeli după o ecuație de gradul 2. Ar fi fost de așteptat ca și limitele de detecție să se îmbunătățească în același mod. În realitate, însă, cele mai bune LODs au fost obținute pentru un număr de 5 pixeli de integrare a semnalului, când a fost observată o îmbunătățire de 3,7 până la 4 ori. Cele mai bune LODs pentru 5 pixeli, îmbunătățite de doar 2 până la 3 ori, comparativ cu măsurarea semnalului la pixelul central, se datorează faptului că odată cu creșterea numărului de pixeli de măsurare a fondului a fost observată o modificare a semnalului fondului la anumite linii spectrale, cazul cel mai elocvent fiind cel al Zn, după cum poate fi observat în spectrele din Figura 8. Detalii despre îmbunătățirea LODs pentru un număr de până la 5 pixeli au fost publicate în referința *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2025, Advance article, DOI:10.1039/D5JA00297D, în cazul unei metode (OFC)-SSETV- μ CCP-OES la analiza unor probe de alimente fără preconcentrare μ -SPE. Astfel, au fost evaluate LODs instrumentale pe baza procedurii SBR-RSDB și LODs în probe alimentare supuse combustiei în condițiile optimizate prezentate anterior. LODs instrumentale și cele obținute în probe alimentare prin (OFC)-SSETV- μ CCP-OES prin integrarea semnalului pe 5 pixeli la linia analitică, prin combustia a 50 mg probă într-un balon de 500 mL sunt prezentate în Tabelul 3. De asemenea, sunt prezentate LODs îmbunătățite obținute în urma preconcentrării μ -SPE pe coloană C18 de silice funcționalizată cu ditizonă, în cazul preconcentrării din 10 mL soluție absorbantă rezultată în urma combustiei, și eluția în 1 mL soluție 0,2 mol L⁻¹ tiouree în 1 mol L⁻¹ HNO₃. Au fost evaluate ca și comparație LODs în metoda ICP-OES cu nebulizare pneumatică, respectiv cele obținute pentru Hg, Se și As folosind derivatizarea la vapori reci sau hidrură.

Tabelul 3. Limitele de detecție pentru metoda (OFC)-SSETV- μ CCP-OES obținute prin abordarea SBR-RSDB, cu integrarea semnalului pe 5 pixeli a liniei analitice și limitele de detecție obținute prin (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES după preconcentrarea μ -SPE pe coloană C18 funcționalizată cu ditizonă. (AC. Mot, A.-I. Dudu, T. Frentiu, D. Petreus, E.-A. Levei, Z. Stupar, M. Frentiu, E. Covaci. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2025, Advance article, DOI:10.1039/D5JA00297D)

Element	SSETV- μ CCP-OES ^a	(OFC)-SSETV- μ CCP-OES în alimente ^b	(μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES în alimente ^c	ICP-OES ^d
	$\mu\text{g L}^{-1}$	mg kg^{-1}	mg kg^{-1}	mg kg^{-1}
Hg	0,05	0,010	0,001	0,04 ^a
Cu	0,14	0,030	0,003	0,62
Zn	0,04	0,010	0,001	0,04
Pb	0,35	0,070	0,007	0,85
Cd	0,05	0,010	0,001	0,06
Se	6,0	1,20	-	0,05 ^a
As	5,0	1,00	-	0,06 ^a

^a LODs instrumentale prin integrarea pe 5 pixeli, ^b LODs în alimente pentru 50 mg probă și absorbție în 10 mL soluție 0,1 mol L⁻¹ HNO₃; ^c Preconcentrare μ -SPE pe cartuș C18 funcționalizat cu ditizonă; ^d LODs obținute prin nebulizare pneumatică sau generare de vapori reci (Hg) și hidruri (Se, As) din proba mineralizată în digestor cu microunde sub presiune.

Metoda SSETV- μ CCP-OES a asigurat LODs instrumentale între 0,04 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Zn) - 6,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Se). În alimente metoda OFC a permis obținerea următorilor valori pentru LODs fără preconcentrare μ -SPE: 0,01 mg kg^{-1} (Hg, Cd, Zn); 0,030 mg kg^{-1} (Cu); 0,070 mg kg^{-1} (Pb); 1,00 mg kg^{-1} (As) și 1,20 mg kg^{-1} (Se) în probe alimentare, considerând 50 mg probă supusă combustiei în balon cu oxigen și dizolvare în 10 mL soluție 0,1 mol L^{-1} HNO_3 . În urma preconcentrării prin microextracție μ -SPE, LODs au fost îmbunătățite cu un ordin de mărime, după cum poate fi observat în Tabelul 3. În cazul probelor de apă de suprafață, dacă se aplică preconcentrarea μ -SPE, îmbunătățirea LODs poate fi cu cel puțin două ordine de mărime, fiind de ($\mu\text{g L}^{-1}$): 0,002 Cu; 0,0004 Zn; 0,004 Pb și 0,0005 Cd, conform Tabelului 3.

Gradul de realizare a obiectivului. Obiectivul privind Îmbunătățirea performanțelor analitice (limite de detecție, efecte de matrice non-spectrale) pentru SSETV- μ CCP-OES pentru metode monoelementale și multielementale pentru alimente și de mediu fără sau după *ex-situ/in-situ* preconcentrare μ -SPE **a fost îndeplinit în totalitate.**

Rezultate:

- Raport asupra performanțelor analitice îmbunătățite pentru metoda SSETV- μ CCP-OES cu și fără preconcentrare multielementală *ex-situ/in-situ* pe cartușe μ -SPE funcționalizate cu ditizonă
- Un articol ISI publicat în *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2025, DOI:10.1039/D5JA00297D
- O participare cu prezentare orală la manifestarea științifică internațională A XXXI-a Conferință Internațională de Chimie, Sibiu, Octombrie 2025

2.6. Activitatea A 1.6. Validarea metodelor SSETV- μ CCP-OES monoelementale și multielementale pentru alimente și de mediu cu sau fără *ex-situ/in-situ* μ -SPE (realizare parțială) (A2) – CO-UBB, P1-FI

A fost validată metoda SSETV- μ CCP-OES fără preconcentrare și cu preconcentrare *ex-situ/in-situ* μ -SPE pe probe alimentare și de apă pe baza LODs, a căror discuție a fost prezentată în paragraful 2,5, activitatea 1.5. A fost validată, de asemenea, metoda (OFC)-SSETV- μ CCP-OES în probe alimentare fără preconcentrare, prin analiza probelor CRM, rezultatele fiind prezentate în Tabelul 4. De asemenea, a fost evaluat și impactul interferențelor non-spectrale ale matricii în probe alimentare prin metoda (OFC)-SSETV- μ CCP-OES fără preconcentrare μ -SPE pe baza rezultatelor obținute la unele probe CRM analizate prin calibrarea externă și prin metoda adiției standard.

Conform rezultatelor prezentate în Tabelul 4 există o bună concordanță între valorile găsite prin metoda (OFC)-SSETV- μ CCP-OES, atât prin metoda calibrării externe, cât și cele ale adiției standard. Astfel, gradele de regăsire au fost cuprinse în intervalul 90–113%, cu o incertitudine extinsă de 9–25% ($k=2$) pentru calibrarea externă și în intervalul 91–110% cu un grad de incertitudine extinsă de 9–27% în cazul adiției standard. Aceste rezultate demonstrează faptul metoda (OFC)-SSETV- μ CCP-OES este una exactă și nu este influențată de interferențe non-spectrale din partea matricii probei. Scorurile z , calculate pe baza recomandărilor din ghidul Eurachem pentru validarea metodelor analitice (Eurachem Guide: *Selection, Use and Interpretation of Proficiency Testing (PT) Schemes*, ed. B. Brookman and I. Mann, 3rd edn., 2021, EPT_2021_P1_EN.pdf, accesat 17 iulie 2025) au indicat faptul că metoda (OFC)-SSETV- μ CCP-OES este îndeajuns de performantă, deoarece valorile scorului z calculate au fost în intervalul 0.1–1.8, fiind sub valoarea 2, recomandată în ghidul European. Discuții suplimentare despre validarea metodei (OFC)-SSETV- μ CCP-OES la analiza alimentelor au fost publicate în referința A.C. Mot, A.-I. Dudu, T. Frentiu, D. Petreus, E.-A. Levei, Z. Stupar, M. Frentiu, E. Covaci. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2025, Advance article, DOI:10.1039/D5JA00297D.

Tabelul 4. Concentrațiile regăsite prin metoda (OFC)-SSETV-μCCP-OES pentru Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Se și As în materiale de referință certificate de legume și carne. (AC. Mot, A.-I. Dudu, T. Frentiu, D. Petreus, E.-A. Levei, Z. Stupar, M. Frentiu, E. Covaci. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2025, Advance article, DOI:10.1039/D5JA00297D)

CRM	Tipul de calibrare	Cu		Zn		Cd		Pb		Hg		Se		As	
		Valoare cert.	Valoare reg.	Valoare cert.	Valoare reg.	Valoare cert.	Valoare reg.	Valoare cert.	Valoare reg.	Valoare cert.	Valoare reg.	Valoare cert.	Valoare reg.	Valoare cert.	Valoare reg.
		$\pm U_{CRM}^a$ (mg kg ⁻¹)	$\pm U_{lab}^b$ (mg kg ⁻¹)	$\pm U_{CRM}^a$ (mg kg ⁻¹)	$\pm U_{lab}^b$ (mg kg ⁻¹)	$\pm U_{CRM}^a$ (mg kg ⁻¹)	$\pm U_{lab}^b$ (mg kg ⁻¹)	$\pm U_{CRM}^a$ (mg kg ⁻¹)	$\pm U_{lab}^b$ (mg kg ⁻¹)	$\pm U_{CRM}^a$ (mg kg ⁻¹)	$\pm U_{lab}^b$ (mg kg ⁻¹)	$\pm U_{CRM}^a$ (mg kg ⁻¹)	$\pm U_{lab}^b$ (mg kg ⁻¹)	$\pm U_{CRM}^a$ (mg kg ⁻¹)	$\pm U_{lab}^b$ (mg kg ⁻¹)
Tort-3 (Hepatopancreas de homar)	Calib.	497 ± 22	515 ± 63	136 ± 6	146 ± 16	42.3 ± 1.8	39.6 ± 5.5	0.225 ±	0.249 ±	0.292 ±	0.328 ±	10.9 ± 1.0	11.9 ± 2.4	59.5 ± 3.8	53.7 ±
	ext.							0.018	0.044	0.022	0.046				8.4
	Adiție std.		524 ± 66		147 ± 17		41.5 ± 3.8		0.238 ±		0.319 ±		12.0 ± 3.2		63.5 ±
CE278k (Țesut de midie)	Calib.	5.98 ± 0.27	6.35 ±	71 ± 4	66 ± 6	0.336 ±	0.357 ±	2.18 ± 0.18	2.09 ± 0.46	0.071 ±	0.072 ±	1.62 ± 0.12	< 3.96	6.7 ± 0.4	6.5 ± 1.2
	ext.		0.98			0.025	0.064			0.007	0.018		(LOQ)		
	Adiție std.		5.77 ±		73 ± 11		0.371 ±		2.10 ± 0.50		0.079 ±		< 3.96		6.9 ± 1.6
CS-M-3 (Pulbere de ciupercă uscată)	Calib.	18.73 ±	18.72 ±	113.30 ±	106.05 ±	1.229 ±	1.195 ±	1.863 ±	1.943 ±	2.849 ±	3.137 ±	17.43 ±	18.69 ±	0.651 ±	< 3.30
	ext.	0.70	2.81	3.28	16.23	0.110	0.291	0.108	0.330	0.104	0.445	1.36	3.74	0.026	(LOQ)
	Adiție std.		20.83 ±		105.63 ±		1.285 ±		1.691 ±		2.796 ±		17.56 ±		< 3.30
GBW 10011 (Făină de grâu)	Calib.	2.7 ± 0.2	2.5 ± 0.4	11.6 ± 0.7	12.1 ± 2.3	18 ± 4	19 ± 5	0.065 ±	0.343	< 0.23 (LOQ)	0.448	0.053 ±	< 1.20	0.031 ±	< 3.30
	ext.							0.024				0.007	(LOD)	0.005	(LOQ)
	Adiție std.		2.7 ± 0.6		12.2 ± 2.6		17 ± 4		< 0.23 (LOQ)		1.5 ± 0.4		< 1.20		< 3.30
SRM 3280 (Tablete multivitamine)	Calib.	1400 ± 170	1309 ±	10150 ±	10170 ±	0.08015 ±	0.09067 ±	0.2727 ±	0.2963 ±	-	-	17.42 ±	17.67 ±	0.132 ±	< 1.00
	ext.		215	810	1179	0.00086	0.02295	0.0024	0.0718			0.45	3.77	0.044	(LOD)
	Adiție std.		1374 ±		10140 ±		0.08519 ±		0.2894 ±		-		17.58 ±		< 1.00
Grad de regăsire (%)	Calib.		249		1300		0.01952		0.0679				3.64		(LOD)
	ext.		99 ± 15		100 ± 14		103 ± 22		105 ± 18		108 ± 17		106 ± 18		94 ± 17
	Adiție std.		102 ± 20		102 ± 16		103 ± 20		100 ± 20		103 ± 22		104 ± 21		105 ± 21
Precizie (%)	Calib.		6.1–8.2		4.6–9.5		4.9–13.2		6.8–12.1		5.9–12.5		10.0–10.7		7.8–9.2
	ext.														
	Adiție std.		6.1–12.0		5.8–10.7		4.6–12.6		8.5–11.9		8.0–13.3		10.3–13.3		9.5–11.6
Scor z ^c	Calib.		0.1–1.7		0.1–1.8		0.3–1.3		0.4–1.4		0.1–1.8		0.1–1.0		0.4–1.8
	ext.														

^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 măsurători repetate); ^c |z| – scorul z calculat pe baza Ghidului EURACHEM (Eurachem Guide: 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/PDFfiles/EURACHEM2021.pdf), accessed 17 July 2025).

Gradul de realizare a obiectivului. Obiectivul privind Validarea metodelor SSETV- μ CCP-OES monoelementale și multielementale pentru probe alimentare fără preconcentrare μ -SPE a fost realizat parțial, în conformitate cu planul de realizare propus al proiectului. Obiectivul va fi finalizat în etapa II a proiectului, când va fi realizată validarea pe probe de mediu (sol și sedimente), și probe de apă prin preconcentrarea *in-situ* μ -SPE în apa de râu.

Rezultate:

- Raport asupra validării metodei multielementale (OFC)-SSETV- μ CCP-OES pentru determinarea Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Se și As din alimente fără preconcentrare μ -SPE
- Un articol ISI publicat în *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2025, DOI:10.1039/D5JA00297D
- O participare cu o prezentare orală la A XXXI-a Conferință Internațională de Chimie, Sibiu, 23–25 octombrie 2025

2.7. Activitatea A 1.7. Validarea metodelor (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES prin comparație cu ICP-OES și GFAAS. (realizare parțială) (A2) – CO-UBB

Metoda SSETV- μ CCP-OES a fost validată în cadrul acestei activități 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* comparativ cu GFAAS. În etapa II a proiectului va fi finalizată validarea prin comparație cu ICP-OES și GFAAS pentru probe de mediu (sol și apă). Astfel, metoda SSETV- μ CCP-OES a fost validată față de ICP-OES cu privire la determinarea de Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Se, As în alimente prin compararea limitelor de detecție și a gradelor de regăsire prin analiza de probe CRM. În cazul analizei ICP-OES s-a avut în vedere aplicarea procedurii clasice de preparare a probelor în urma digestiei la înaltă presiune asistată de microunde (HP-MAWD) într-un amestec de HNO_3 - H_2O_2 , pe când în cazul SSETV- μ CCP-OES a fost utilizată procedura OFC fără preconcentrare μ -SPE. Compararea limitelor de detecție este prezentată în Tabelul 3, în care metoda SSETV- μ CCP-OES cu prepararea OFC a probei asigură LODs mult mai bune față de ICP-OES, chiar fără preconcentrarea μ -SPE. Doar în cazul Se și As LOD sunt mai slabe, deoarece în ICP-OES s-a aplicat metoda standard de derivatizare la hidrură. Rezultatele obținute la analiza prin (HP-MAWD)-ICP-OES în probe CRM de alimente (legume și carne) sunt prezentate în Tabelul 5. Rezultatele arată grade de regăsire ($k=2$) în intervalul 91-111% cu o incertitudine de 12–27% ($k=2$). Valorile au fost similare cu cele obținute prin SSETV- μ CCP-OES cu prepararea OFC a probelor prezentate anterior în paragraful 2.6 și Tabelul 4. Testul statistic Tukey (J.M. Tukey, *Biometrics*, 1949, 5, 99-114) a arătat faptul că nu sunt diferențe semnificative ($p<0.05$) între rezultatele obținute prin analiza probelor prin metoda (OFC)-SSETV- μ CCP-OES și cele obținute prin metoda de referință (HP-MAWD)-ICP-OES în probe alimentare.

Rezultatele obținute prin metoda (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES după preconcentrare *on-site* sunt prezentate în Tabelul 6, comparativ cu concentrațiile determinate inițial în probele de apă prin spectrometria de absorbție atomică în cuptor de grafit (GFAAS).

Concentrațiile determinate prin SSETV- μ CCP-OES în probele de ape, calculate pe baza concentrației determinate în eluat au fost în domeniul $0,09 \mu\text{g L}^{-1}$ (Cd) și $14,3 \mu\text{g L}^{-1}$ (Zn). Există o concordanță bună a rezultatelor obținute în probele de apă prin metoda (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES față de GFAAS, ceea ce indică viabilitatea și validitatea metodei de prelevare și prelucrare μ -SPE implementată *on-site* și analizată apoi prin emisie optică în microplasmă. În etapa II a proiectului se va realiza validarea completă a acestei metode pe ape de suprafață și validarea pentru probe de sol și sediment, comparativ cu ICP-OES și GFAAS.

Tabelul 5. Valorile determinate în materialele de referință certificate de legume și carne, obținute prin metoda (HP-MAWD)-ICP-OES pentru Cu, Zn, Cd și Pb, și prin generare chimică de vapori pentru Hg, Se și As. (AC. Mot, A.-I. Dudu, T. Frentiu, D. Petreus, E.-A. Levei, Z. Stupar, M. Frentiu, E. Covaci. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2025, Advance article, DOI:10.1039/D5JA00297D)

CRM	Cu		Zn		Cd		Pb	
	Valoare cert.	Valoare reg.	Valoare cert.	Valoare reg.	Valoare cert.	Valoare reg.	Valoare cert.	Valoare reg.
	$\pm U_{CRM}^a$ (mg kg ⁻¹)	$\pm U_{lab}^b$ (mg kg ⁻¹)	$\pm U_{CRM}^a$ (mg kg ⁻¹)	$\pm U_{lab}^b$ (mg kg ⁻¹)	$\pm U_{CRM}^a$ (mg kg ⁻¹)	$\pm U_{lab}^b$ (mg kg ⁻¹)	$\pm U_{CRM}^a$ (mg kg ⁻¹)	$\pm U_{lab}^b$ (mg kg ⁻¹)
Tort-3 (Hepatopancreas de homar)	497 ± 22	460 ± 61	136 ± 6	128 ± 23	42.3 ± 1.8	42.6 ± 4.9	0.225 ± 0.018	< 0.85 (LOD)
CE278k (Țesut de midie)	5.98 ± 0.27	5.77 ± 1.36	71 ± 4	75 ± 11	0.336 ± 0.025	0.306 ± 0.084	2.18 ± 0.18	< 2.81 (LOQ)
CS-M-3 (Pulbere de ciupecă uscată)	18.73 ± 0.70	20.83 ± 4.15	113.30 ± 3.28	110.30 ± 21.5	1.229 ± 0.110	1.232 ± 0.306	1.863 ± 0.108	< 2.81 (LOQ)
GBW 10011 (Făină de grâu)	2.7 ± 0.2	2.5 ± 0.4	11.6 ± 0.7	12.1 ± 1.8	18 ± 4	19 ± 5	0.065 ± 0.024	< 0.85 (LOD)
SRM 3280 (Tablete multivitamine)	1400 ± 170	1470 ± 260	10150 ± 810	9870 ± 1460	0.08015 ± 0.00086	< 0.20 (LOQ)	0.2727 ± 0.0024	< 0.85 (LOD)
Grad de regăsire (%)		100 ± 18		100 ± 16		99 ± 23		
Precizie (%)		6.6–11.8		7.3–9.7		5.8–13.7		
scor z ^c		0.3–1.8		0.3–1.0		0.1–0.8		

CRM	Hg		Se		As	
	Valoare cert.	Valoare reg.	Valoare cert.	Valoare reg.	Valoare cert.	Valoare reg.
	$\pm U_{CRM}^a$ (mg kg ⁻¹)	$\pm U_{lab}^b$ (mg kg ⁻¹)	$\pm U_{CRM}^a$ (mg kg ⁻¹)	$\pm U_{lab}^b$ (mg kg ⁻¹)	$\pm U_{CRM}^a$ (mg kg ⁻¹)	$\pm U_{lab}^b$ (mg kg ⁻¹)
Tort-3 (Hepatopancreas de homar)	0.292 ± 0.022	0.296 ± 0.043	10.9 ± 1.0	10.5 ± 1.6	59.5 ± 3.8	53.7 ± 7.8
CE278k (Țesut de midie)	0.071 ± 0.007	< 0.13 (LOQ)	1.62 ± 0.12	1.80 ± 0.47	6.7 ± 0.4	6.5 ± 1.2
CS-M-3 (Pulbere de ciupecă uscată)	2.849 ± 0.104	2.662 ± 0.474	17.43 ± 1.36	16.91 ± 2.35	0.651 ± 0.026	0.662 ± 0.095
GBW 10011 (Făină de grâu)	1.6	1.7 ± 0.3	0.053 ± 0.007	< 0.16 (LOQ)	0.031 ± 0.005	< 0.06 (LOD)
SRM 3280 (Tablete multivitamine)	-		17.42 ± 0.45	17.73 ± 1.64	0.132 ± 0.044	< 0.20 (LOQ)
Grad de regăsire (%)		100 ± 17		102 ± 17		96 ± 16
Precizie (%)		7.3–8.9		4.6–13.1		7.2–9.2
scor z ^c		0.2–0.8		0.4–0.8		0.3–1.8

^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%, $n=3$ măsurători repetate); ^c |z| – scorul z calculat pe baza Ghidului EURACHEM (Eurachem Guide: Selection, Use and Interpretation of Proficiency Testing (PT) Schemes, ed. B. Brookman and I. Mann, 3rd edn., 2021, [EPT 2021 P1 EN.pdf](#), accessed 17 July 2025).

Tabelul 6. Concentrațiile metalelor obținute prin μ -SPE-SSETV- μ CCP-OES din probe de apă prelevate și preconcentrate *on-site* pe cartușe C18 μ -SPE funcționalizate cu ditizonă și eluate în 2 mL soluție de 0,2 mol L⁻¹ tiouree în 1 mol L⁻¹ HNO₃

Proba de apă	Cu		Cd	
	Concentrația în proba de apă determinată prin GFAAS $\pm U_{lab}^a$ (μ g L ⁻¹)	Concentrația în proba de apă calculată pe baza concentrației în eluat $\pm U_{lab}^a$ (μ g L ⁻¹)	Concentrația în proba de apă determinată prin GFAAS $\pm U_{lab}^a$ (μ g L ⁻¹)	Concentrația în proba de apă calculată pe baza concentrației în eluat $\pm U_{lab}^a$ (μ g L ⁻¹)
P1	2,21 $\pm$ 0,33	2,10 $\pm$ 0,34	< LOD ^b	0,02 $\pm$ 0,005
P2	3,08 $\pm$ 0,40	3,00 $\pm$ 0,57	0,10 $\pm$ 0,013	0,09 $\pm$ 0,02
	Zn		Pb	
	Concentrația în proba de apă determinată prin GFAAS $\pm U_{lab}^a$ (μ g L ⁻¹)	Concentrația în proba de apă calculată pe baza concentrației în eluat $\pm U_{lab}^a$ (μ g L ⁻¹)	Concentrația în proba de apă determinată prin GFAAS $\pm U_{lab}^a$ (μ g L ⁻¹)	Concentrația în proba de apă calculată pe baza concentrației în eluat $\pm U_{lab}^a$ (μ g L ⁻¹)
P1	10,1 $\pm$ 1,4	10,6 $\pm$ 1,9	0,27 $\pm$ 0,05	0,27 $\pm$ 0,04
P2	13,0 $\pm$ 2,1	14,3 $\pm$ 2,9	0,15 $\pm$ 0,03	0,14 $\pm$ 0,03

^a U_{lab} – incertitudinea extinsă din laborator ($k=2$, interval de încredere de 95%, $n=3$ măsurători repetate);

^bLOD în GFAAS este 0,03 μ g L⁻¹.

Gradul de realizare a obiectivului. Obiectivul privind Validarea metodelor (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES prin comparație cu ICP-OES și GFAAS a fost realizat parțial. Au fost comparate LODs și gradele de regăsire la analiza probelor alimentare în cazul determinării Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, As, Se, față de metoda (HP-MAWD)-ICP-OES și parțial față de GFAAS, în cazul preconcentrării μ -SPE aplicată *on-site*. Studiile de validare față de ICP-OES și GFAAS urmează să fie finalizate în a doua etapă.

Rezultate:

- Raport asupra validării metodelor (OFC)-SSETV- μ CCP-OES din probe alimentare prin comparație cu (HP-MAWD)-ICP-OES și raport parțial validare (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES față de GFAAS în ape de suprafață
- Un articol ISI publicat în *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2025, DOI:10.1039/D5JA00297D
- O prezentare orală la A XXXI-a Conferință Internațională de Chimie, Sibiu, 23–25 Octombrie 2025

2.8. Activitatea A 1.8. Diseminarea rezultatelor prin participări la conferințe naționale și internaționale (2 conferințe), și publicări articole (1 articol) (D) – CO-UBB

2.8.1. Diseminarea rezultatelor etapei 1 prin publicare de articole (CO-UBB)

Rezultatele obținute în etapa 1 a proiectului au fost publicate într-un articol într-o revistă încadrată în quartila Q1 cu factor de impact 3.1, mai mare decât cel impus la contractarea proiectului (3).

1. Augustin Catalin Mot, Adrian-Ioan Dudu, Tiberiu Frentiu, Dorin Petreus, Erika-Andrea Levei, Zamfira Stupar, Maria Frentiu, Eniko Covaci. Cost-effective oxygen flask combustion and electrothermal vaporization capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometry as green and white method for multielemental determination in food. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2025, Advance article, DOI:10.1039/D5JA00297D (IF = 3.1)

2.8.2. Diseminarea rezultatelor etapei prin participarea la manifestări științifice (CO-UBB)

- **3 participări la A 51th Conferință Internațională a Societății Slovace de Inginerie Chimică, Demanovska Dolina, Slovacia, 27–30 Mai 2025** (<https://www.sschi.sk/en/event/ssche2025/>) **(1 prezentare orală și 2 postere)**
 1. Augustin Catalin Mot, Eniko Covaci, Bogdan Bosca, Adrian-Ioan Dudu, Tiberiu Frentiu. Green analytical strategies for selenium determination using both chromatographic and spectrometric methods. **(Prezentare orală)**
 2. Eniko Covaci, Augustin Catalin Mot, Adrian-Ioan Dudu, Tiberiu Frentiu. Green and white method for the determination of selected essential and toxic elements in vegetable and meat-based samples by small-sized electrothermal vaporization capacitively coupled microplasma optical emission spectrometry and combustion-assisted digestion. **(Poster)**
 3. Adrian-Ioan, Eniko Covaci, Augustin Catalin Mot, Tiberiu Frentiu. Limit of detection for Se, Zn, Cu, Cd, Pb, Hg and As determination by white small-sized electrothermal vaporization capacitively coupled microplasma optical emission spectrometry and sample combustion compared to inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **(Poster)**
- **1 participare cu prezentare orală la A XXXI-a Conferință Internațională de Chimie, Sibiu, România, 23-25 octombrie 2025** (<https://emt.ro/esemeny/nemzetkozi-vegyeszkonferencia/meghirdetes/xxxi-nemzetkozi-vegyeszkonferencia>)

Eniko Covaci, Tiberiu Frentiu, Augustin Catalin Mot, Adrian-Ioan Dudu
Green and white small-sized optical emission spectrometric method for the simultaneous determination of several elements in food samples after oxygen flask combustion. **(Prezentare orală)**

Gradul de realizare a obiectivului. Obiectivul privind diseminarea rezultatelor prin publicarea unui articol într-o revistă ISI și prin participarea la conferințe științifice naționale și internaționale **a fost îndeplinit în ceea ce privește publicarea de articole și depășit în cazul participării la conferințe**

Rezultate:

- 1 articol ISI publicat în *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* cu FI = 3,1, DOI:10.1039/D5JA00297D
- 4 participări la manifestări științifice, din care 2 postere și 2 prezentări orale

3. Progresul realizării etapei I 2025

Delivrabilele realizate și gradul de îndeplinire al acestora, asumate la contractare sunt prezentate în Tabelul 7.

Tabelul 7. Rezultatele estimate și delivrabilele pentru etapa I a proiectului WHIGREEN

Nr. Crt.	Tip rezultat/produs	Asumat la contractare	Livrabile realizate	Grad de îndeplinire
1	Raport optimizare digestie probe folosind metoda asistată de combustie în oxigen	Optimizare condiții pentru digestia OFC pentru Cd, Pb, Cu, Zn, Hg și Se	Raport condiții optimizate pentru digestia OFC a alimentelor pentru determinarea Cd, Pb, Cu, Zn, Hg și Se	Îndeplinit 100%
2	Raport testare și optimizare a preconcentrării <i>ex-situ</i> folosind cartușe μ -SPE pe bază de C18	Raport testare și optimizare preconcentrare <i>ex-situ</i> μ -SPE pe bază de cartușe C18	Raport optimizare preconcentrare multielementală <i>ex-situ</i> μ -SPE pentru Cd, Cu, Pb, Zn pe cartușe C18 funcționalizate cu ditizonă	Îndeplinit 100%
3	Implementare <i>on-site</i> a preconcentrării din ape de suprafață prin μ -SPE pe cartușe de C18 funcționalizate	Raport testare și implementare instrumentație portabilă preconcentrare <i>on-site</i> μ -SPE pe cartușe C18	Raport implementare instrumentație preconcentrare <i>on-site</i> μ -SPE pe cartușe cu C18 funcționalizate cu ditizonă pentru determinarea Cd, Pb, Zn, Cd în ape de suprafață	Îndeplinit 100%
4	Raport optimizare tandem sursă de alimentare – vaporizator electrotermic miniaturizat – microplasmă	Raport optimizare sistem de introducere microprobe lichide în μ CCP	Raport optimizare tandem vaporizator electrotermic miniaturizat – microplasmă pentru determinarea simultană a Cd, Cu, Pb, Zn, Se din microprobe lichide	Îndeplinit 100%
5	Raport de îmbunătățire a performanțelor analitice pentru SSETV- μ CCP-OES la determinarea multielementală din alimente și probe de mediu cu și fără preconcentrare μ -SPE	Raport performanțe analitice îmbunătățite pentru determinarea Cd, Pb, Zn, Cu prin SSETV- μ CCP-OES cu și fără preconcentrare <i>ex-situ/in-situ</i> pe cartușe μ -SPE	Raport îmbunătățire performanțe analitice pentru metoda SSETV- μ CCP-OES pentru determinarea Cd, Cu, Pb, Zn cu și fără preconcentrare <i>ex-situ/in-situ</i> pe cartușe μ -SPE C18 funcționalizate cu ditizonă	Îndeplinit 100%
6	Raport asupra validării metodelor SSETV- μ CCP-OES multielementale pentru alimente și de mediu cu sau fără preconcentrare <i>ex-situ/in-situ</i> μ -SPE	Raport validare metodă SSETV- μ CCP-OES din probe alimentare fără preconcentrare μ -SPE	Raport validare metodă OFC-SSETV- μ CCP-OES fără preconcentrare μ -SPE pentru determinarea multielementală a Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Se și As în alimente	Îndeplinit 100%
7	Raport asupra validării metodelor (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES prin comparație cu ICP-OES și GFAAS	Raport validare metodă (OFC)-SSETV- μ CCP-OES prin comparație cu ICP-OES și (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES față de GFAAS (realizare parțială)	Raport validare metodă (OFC)/(μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES prin comparație cu ICP-OES și GFAAS în alimente și ape de suprafață	Îndeplinit 100%
8	Articole trimise spre publicare în reviste indexate WoS cu FI > 3	1 articol	1 articol cu FI 3,1, DOI: 10.1039/D5JA00297D	Îndeplinit 100%
9	Participări la 2 manifestări științifice naționale și internaționale	2 participări la conferințe naționale și internaționale	4 participări la conferințe internaționale, din care 2 prezentări orale și 2 postere	Depășit 200%
10	Raport de fază	Raport intermediar de cercetare	Raport intermediar de cercetare etapa I	Îndeplinit 100%

Director de proiect
Frențiu Tiberiu