

RAPORT ȘTIINȚIFIC 2026

Contract nr. 15PED/2025

Etapă nr. II/2026

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)

Validarea, caracterizarea și îmbunătățirea performanțelor analitice a metodelor bazate pe SSETV- μ CCP-OES cu și fără preconcentrare μ -SPE *ex-situ* și *on-site* pentru controlul calității alimentelor și mediului prin determinări monoelement sau multielement simultane (finalizare). Caracterizarea gradului de verde și alb, și lărgirea ariei de aplicabilitate a metodelor SSETV- μ CCP-OES monoelementale și multielementale validate cu și fără preconcentrare *ex-situ/on-situ* prin demonstrarea utilității și capacității pe probe reale. (realizare finală)

CUPRINS

RAPORTARE ȘTIINȚIFICĂ

	Pag.
1. Rezumatul etapei 2	1
2. Descrierea științifică și tehnică	
2.1. Activitatea A 2.1. Validarea metodelor SSETV-μCCP-OES monoelementale și multielementale pentru alimente și de mediu cu sau fără <i>ex-situ/on-site</i> μ-SPE (finalizare) (A2) – CO-UBB, P-FI	2
2.2. Activitatea A 2.2. Validarea metodelor (μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES prin comparație cu ICP-OES și GFAAS. (finalizare) (A2) – CO-UBB	5
2.3. Activitatea A 2.3. Lărgirea ariei de aplicabilitate a metodelor SSETV-μCCP-OES monoelementale și multielementale cu și fără <i>ex-situ/on-site</i> μ-SPE la nivel TRL4 prin aplicare pe probe reale de alimente și mediu (A2) CO – UBB, P – FI	8
2.4. Activitatea A 2.4. Evaluarea gradului de verde și de alb a metodelor <i>ex-situ/on-site</i> (μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES prin metricile AGREEprep și RGB-12 – CO – UBB	12
2.5. Activitatea A 2.5. Demonstrarea utilității și capacității metodelor <i>ex-situ/on-site</i> verzi și albe bazate pe (μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES monoelementale și multielementale (A2) – CO – UBB	17
2.6. Activitatea A 2.6. Redactarea și cererea a unui brevet de invenție național (B1) CO -UBB	18
2.7. Activitatea A 2.7. Diseminarea rezultatelor prin participări la conferințe naționale și internaționale (1 conferință), și publicări articole (2 articole) (D) – CO-UBB	18
2.7.1. Diseminarea rezultatelor etapei 2 prin publicare de articole (CO-UBB)	18
2.7.2. Diseminarea rezultatelor etapei prin participarea la manifestări științifice (CO-UBB)	19
3. Progresul realizării etapei II 2026	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 pe 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 celei de a doua etape a fost finalizarea validării, caracterizării și îmbunătățirii performanțelor analitice a metodelor bazate pe SSETV- μ CCP-OES cu și fără preconcentrarea μ -SPE *ex-situ* și *on-site* pentru controlul calității alimentelor și mediului prin metode monoelementale și multielementale simultane, precum și caracterizarea gradului de verde și de alb și lărgirea aplicabilității metodelor multielementale SSETV- μ CCP-OES comparativ cu metodele tradiționale, spectrometria de emisie optică în plasma cuplată inductiv (ICP-OES) și spectrometria de absorbție atomică în cuptor de grafit (GFAAS) cu și fără preconcentrarea μ -SPE la nivel TR4. Astfel, a fost validată o metodă (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES de determinare simultană a Cd, Pb, Cu și Zn în ape de râu, prin analiza unor probe CRM de apă cu regăsiri în domeniul 91-111% cu o incertitudine extinsă de 22-33% ($k = 2$), similar cu rezultatele obținute în GFAAS. Metoda (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES a fost validată cu limite de (ng L^{-1}) de 50 (Cd), 40 (Zn), 140 (Cu) și 350 (Pb), mai bune decât în GFAAS, dar mai ales în ICP-OES cu preconcentrare. A fost lărgită aria de aplicabilitate a metodei de analiză SSETV- μ CCP-OES prin determinarea simultană a Hg, Cu, Zn, Pb, Cd, Se și As în alimente prin digestie în mediu de $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ asistată de combustie (OFC)-SSETV- μ CCP-OES. Metoda (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES a fost extinsă la determinarea simultană a Cd, Pb, Cu și Zn în apa de râu prin prelucrarea prin preconcentrare μ -SPE *on-site* pe un cartuș C18 funcționalizat cu ditizonă, cu rezultate similare cu GFAAS. Aria de aplicabilitate a metodei SSETV- μ CCP-OES a fost extinsă și la determinarea simultană a Cd la 228.802 nm, linia cea mai sensibilă și As 189.042 nm, după corecția interferenței spectrale Cd 228.802 nm și As 228.812 nm, ca urmare a faptului că un microspectrometru de joasă rezoluție nu poate rezolva instrumental această interferență. Capabilitatea și aplicabilitatea noilor metode TRL4 a fost prezentată într-o activitate de demonstrație la care au fost invitați potențiali utilizatori. A fost depusă o cerere de brevet de invenție național pentru un ansamblu portabil autonom energetic pentru prelucrarea *on-site* prin μ -SPE a probelor de ape de suprafață. Metodele (OFC)-SSETV- μ CCP-OES și (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES au fost caracterizate prin procedurile AGREEprep și RGB-12 cu grade de roșu/verde/albastru/alb de 86/93/98/92 și 92/68/91/84 mai bune decât ale metodelor ICP-OES și GFAAS.

Diseminarea rezultatelor prin:

- 2 articole ISI publicate în *Talanta* (Q1) cu FI 6.7 (<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.130082>) și *Analyst* (Q2) cu FI 3.6 (trimis spre publicare)
- 2 participări 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/>
- Raport de etapă cu principalele rezultate obținute

Gradul de realizare a obiectivelor. Obiectivele etapei II 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 conferințe internaționale față de cele propuse la contractare.

2. Descrierea științifică și tehnică

2.1. Activitatea A 2.1. Validarea metodelor SSETV- μ CCP-OES monoelementale și multielementale pentru alimente și de mediu cu sau fără *ex-situ/on-site* μ -SPE (finalizare) (A2) – CO-UBB, P-FI

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

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

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

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

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

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

Rezultate:

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

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

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

^a U_{CRM} – este incertitudinea extinsă din certificat ($k = 2$, 95%); ^b U_{lab} – este incertitudinea extinsă în laborator ($k = 2$, 95% , $n = 3$ măsurări); ^c Valoare informativ

2.2. Activitatea A 2.2. Activitatea 2.2: Validarea metodelor (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES prin comparație cu ICP-OES și GFAAS. (finalizare) (A2) – CO-UBB

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

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

Tabelul 2. Limitele de detecție obținute prin SSETV-μCCP-OES, ICP-OES și GFAAS cu și fără preconcentrare μ-SPE pe cartușul C18 funcționalizat cu ditizonă (Covaci et al., *Talanta*, 2026, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.130082>)

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

^a LODs calculate ca (3s_b/m); ^b LODs calculate ca (3s_b/m); ^c LODs calculate pentru un factor de preconcentrare de 100 de ori și regăsirea în probele CRM de apă; ^d LODs calculate ca 3s_b/m pentru un factor de preconcentrare de 40 de ori și regăsirea în probele CRM de apă; ^e LODs calculate ca (3s_b/m); ^f LODs calculate pe baza rezidualelor calibrării (0 – 20 μg L⁻¹, n = 6 standarde de calibrare)

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

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

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

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

Rezultate:

- Raport asupra validării metodei (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES din probe CRM de apă în ceea ce privesc limitele de detecție comparativ cu μ -SPE-ICP-OES și μ -SPE-GFAAS
- Un articol ISI publicat (Covaci et al., *Talanta*, 2026, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.130082>) cu factor de impact 6.7
- 2 participări cu 2 postere la a 52nd International conference of Slovak Society of Chemical Engineering – SSCHE 2026, Strbske Pleso, Slovacia, 26-29 Mai 2026 <https://www.sschi.sk/en/event/ssche2026/>

2.3. Activitatea 2.3. 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 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 orelucrare 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 3 și 4 (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 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 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 5 (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 3. 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 4. 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 (mg/capsulă)	Valoare găsită ± U _{lab} ^a (mg/capsulă)	Regăsire ± U _{lab} ^a (%)	Valoare declarată (mg/capsulă)	Valoare găsită ± U _{lab} ^a (mg/capsulă)	Regăsire ± U _{lab} ^a (%)	Valoare declarată (μg/capsulă)	Valoare găsită ± U _{lab} ^a (μg/capsulă)	Regăsire ± U _{lab} ^a (%)
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://www.brookman.nl/Portals/0/EPT_2021_P1_EN.pdf))

Tabelul 5. 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)	(μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES	Medie ± U _{lab} ^a (μg L ⁻¹)	(μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES	Medie ± U _{lab} ^a (μg L ⁻¹)	(μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES	Medie ± U _{lab} ^a (μg L ⁻¹)	(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 purjată 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 6 și 7 (Covaci et al., *Analyst*, 2026, trimis spre publicare).

Datele din Tabelul 6 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 6. 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)		Cd Cu corecție	Regăsire Medie $\pm U_{lab}^b$ (%)		
	As	Cd	As	Cd		As	Cd	Cd
				Fără 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 7. 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 7 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 – SSCH 2026, Strbske Pleso, Slovacia, 26-29 Mai 2026 <https://www.sschi.sk/en/event/ssche2026/>

2.4. Activitatea 2.4. 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 – 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>).

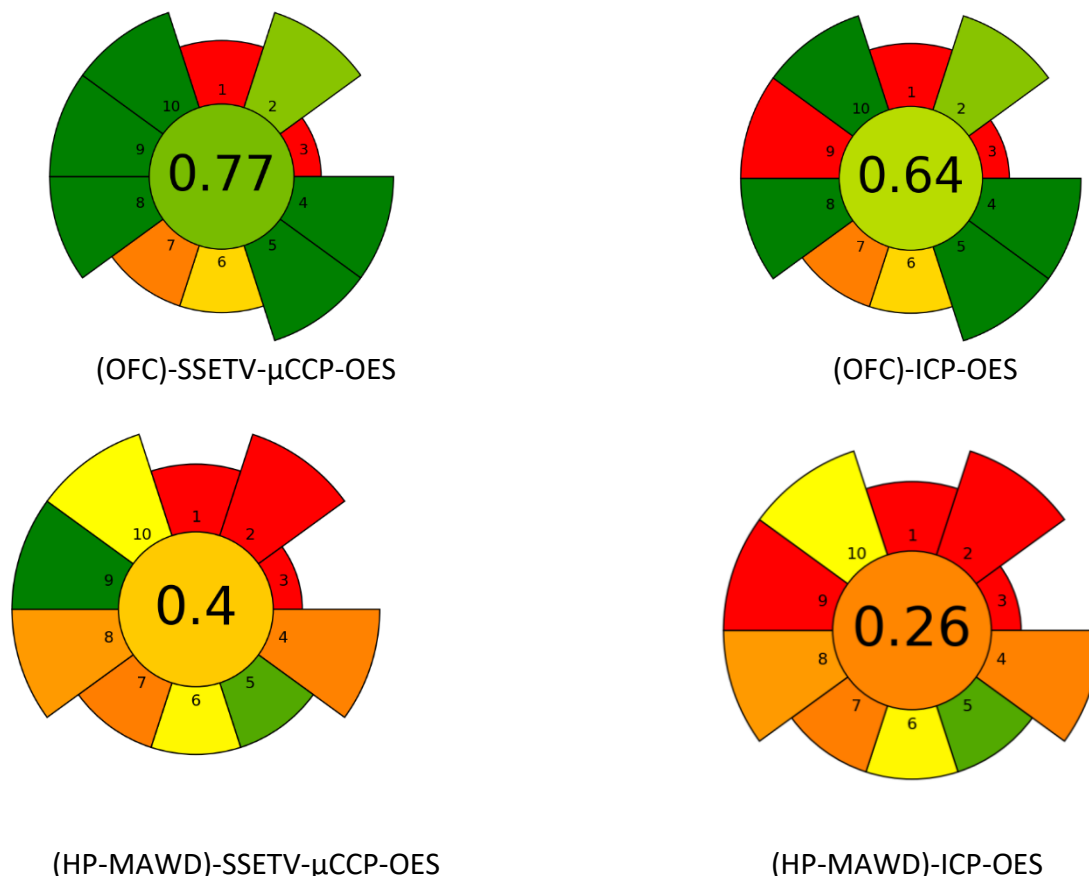


Fig. 1. Gradul de verde al metodei (OFC)-SSETV- μ CCP-OES evaluat prin metrica AGREEprep în comparație cu metodele (OFC)-ICP-OES, (HP-MAWD)-SSETV- μ CCP-OES și (HP-MAWD)-ICP-OES. (OFC)-SSETV- μ CCP-OES - spectrometrie de emisie optică în microplasma cuplată capacitiv cu evaporare electrotermică a microprobei și digestia probei asistată de combustie cu oxigen; (HP-MAWD)-SSETV- μ CCP-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>).

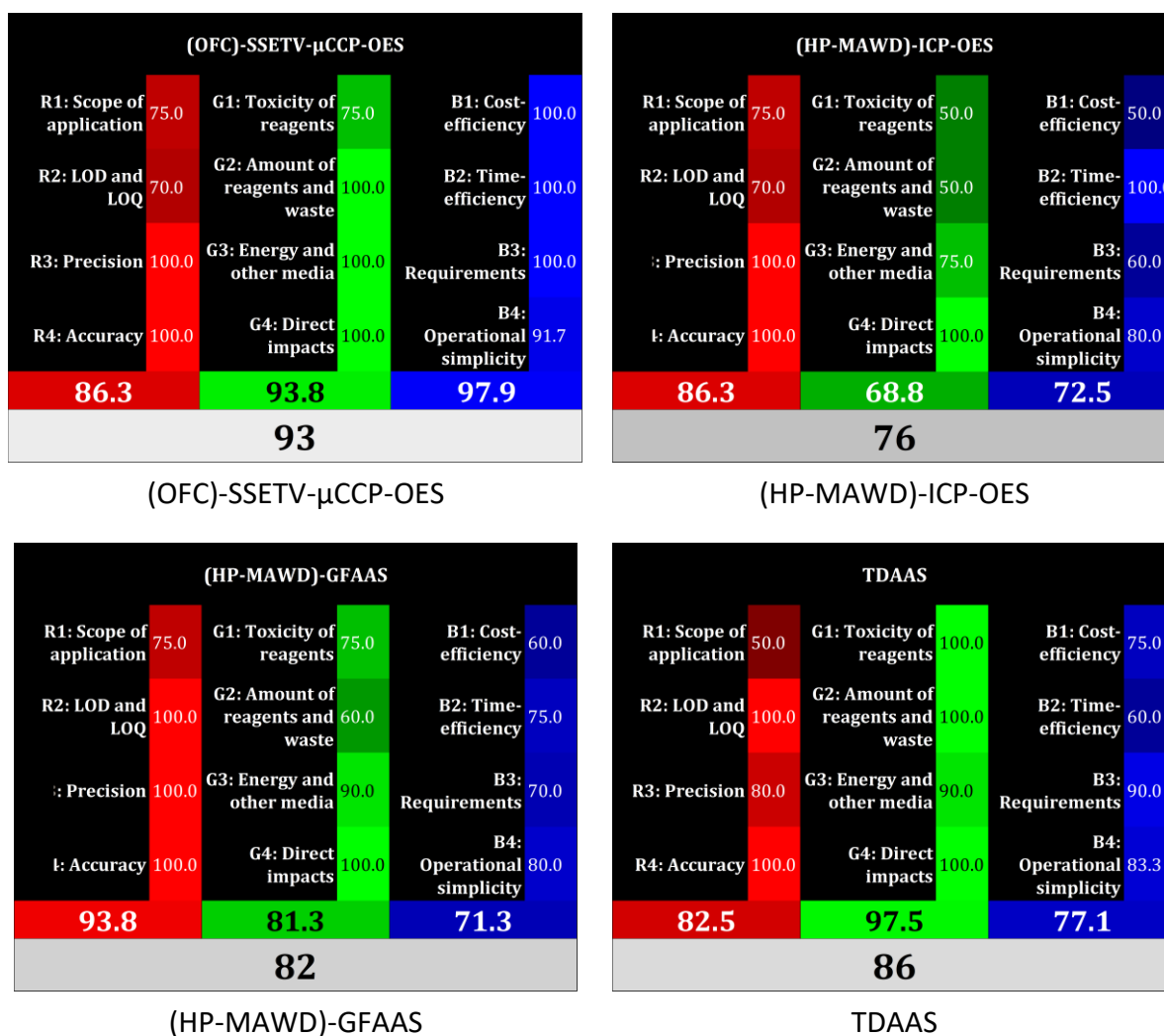


Fig. 2. Culorile metodei (OFC)-SSETV-μCCP-OES evaluate prin algoritmul RGB-12 în comparație cu metodele (HP-MAWD)-ICP-OES, (HP-MAWD)-GFAAS și TDAAS.

(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)-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-μCCP-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 microplasmelor 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 deșeurilor 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 conceput 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>).

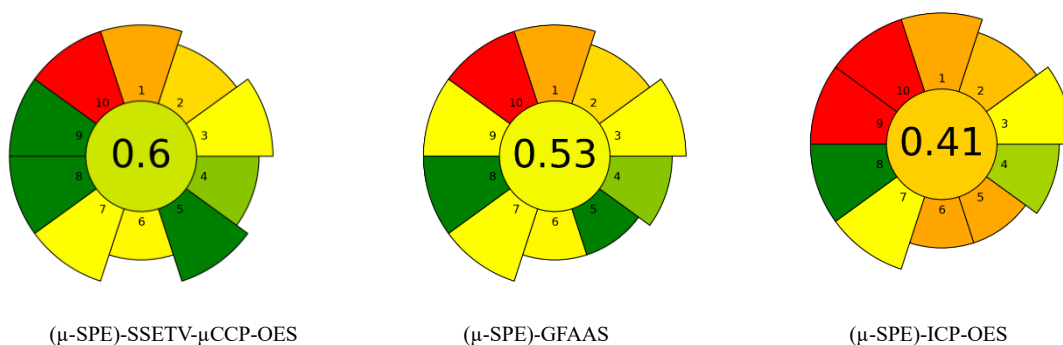
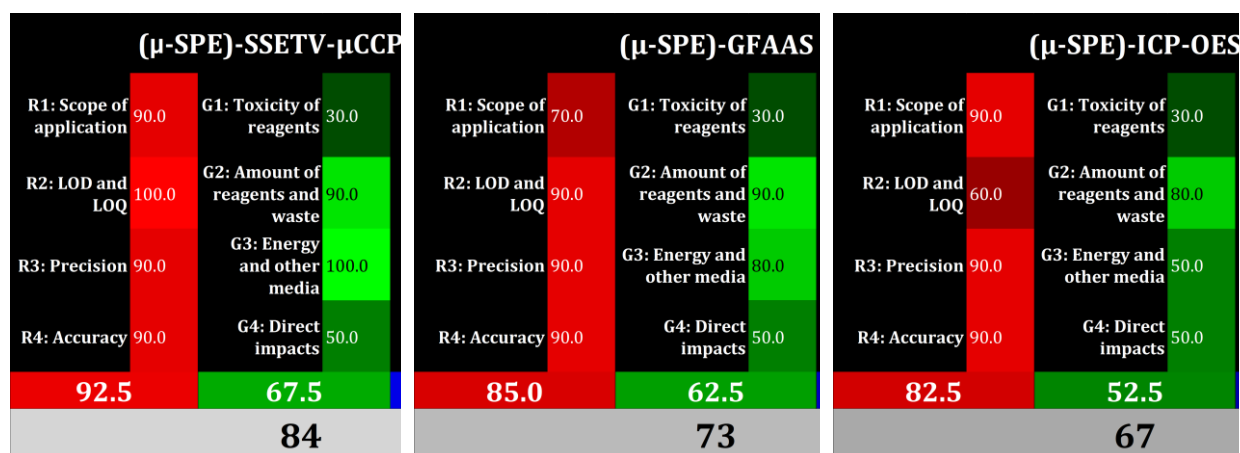


Fig. 3. Pictogramele AGREEprep obținute pentru procedura C18 μ -SPE funcționalizată cu ditizonă pentru procesarea probelor de apă de râu la fața locului și analiza prin SSETV- μ CCP-OES, GFAAS și ICP-OES (1. Locul pregătirii probei; 2. Materiale periculoase; 3. Sustenabilitatea, regenerabilitatea și reutilizarea materialelor; 4. Deșeurii; 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>)



(μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES

(μ-SPE)-GFAAS

(μ-SPE)-ICP-OES

Fig. 4. Gradele de roșu/verde/albastru/alb ale metodelor (μ-SPE)-SSETV-μCCP-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-μCCP-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-μCCP-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-μCCP-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-μCCP-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-μCCP-OES complet miniaturizate, alimentate de la bateria încărcată fotovoltaic, consum redus de Ar pentru generarea microplasmei (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 microșantionului 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 eficientă 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 – SSCHE 2026, Strbske Pleso, Slovacia, 26-29 Mai 2026 <https://www.sschi.sk/en/event/ssche2026/>

2.5. Activitatea 2.5: Demonstrarea utilității și capacității metodelor *ex-situ/on-site* verzi și albe bazate pe (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES monoelementale și multielementale – CO – UBB

Activitatea „*Demonstrarea utilității și capacității metodelor ex-situ/on-site verzi și albe bazate pe (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES monoelementale și multielementale*” a avut loc în data de 17 iulie la sediul Facultății de Chimie și Inginerie Chimică. La demonstrație au fost invitați și au participat un număr de persoane de la Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca, Universitatea Tehnică Cluj-Napoca, Institutul de Cercetare pentru Instrumentație Analitică Cluj-Napoca, Apele Romane, Administrația Bazinală de Apă Someș-Tisa Cluj-Napoca, Compania de ape S.A. Gilău, Institutul de Sănătate Publică Cluj-Napoca, Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară Cluj-Napoca, Consiliul Județean Cluj, Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Izotopice și Moleculare Cluj-Napoca, Centrul de Mediu și Sănătate S.R.L. Cluj-Napoca, Fotometric Instruments S.R.L. București în calitate de partener în cadrul proiectului WGYGREEN. Evenimentul a cuprins următoarele prelegeri:

1. Prezentarea generală a proiectului și rezultatelor obținute (Prof. Univ. Dr. Frențiu Tiberiu

director proiect și Dr. Dorin Șulea, responsabil proiect, partener Fotometric Instruments S.R.L. București); 2. De la combustia probelor la microplasmă – o nouă abordare verde pentru analiza multielementală a alimentelor (Asist. Univ. Dr. Adrian-Ioan Dudu, membru în proiect CO – UBB); 3. Sistem portabil de μ -SPE cu cartușe C18 funcționalizate cu ditizonă pentru procesarea în teren a probelor de apă și determinarea simultană a metalelor prin SSETV- μ CCP-OES - evaluare grad de verde și alb (Conf. Univ. Dr. Habil. Augustin Cătălin Moț, membru în proiect CO – UBB); 4. Demonstrații practice și discuții. Cu această ocazie s-a încheiat un proces verbal și a fost întocmită o listă semnată de către participanți, care au manifestat interes față de rezultatele obținute în urma derulării proiectului PED WHIGREEN.

Gradul de realizare a obiectivului. Obiectivul *Demonstrarea utilității și capacității metodelor ex-situ/on-site verzi și albe bazate pe (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES monoelementale și multielementale* a fost realizat în concordanță cu planul de realizare al proiectului.

Rezultate:

- Raport de demonstrație și proces verbal eveniment

2.6. Activitatea 2.6. Redactarea și cererea a unui brevet de invenție național (B1) CO -UBB

Conform planului de realizare a proiectului WHYGREEN a fost prevăzută depunerea unei cereri de brevet de invenție. A fost depusă o cerere de brevet de invenție OSIM cu titlul „*Ansamblu portabil cu alimentare de la o baterie încărcată de la o celulă fotovoltaică pentru prelucrarea on-site a probelor de apă de suprafață prin extracție pe fază micro-solidă în vederea determinării conținutului de metale toxice prin metode spectrale*”.

Gradul de realizare a obiectivului. Obiectivul *Redactarea și cererea a unui brevet de invenție național* a fost realizat în concordanță cu planul de realizare al proiectului.

Rezultate:

- Cerere brevet național, număr înregistrare OSIM

2.7. Activitatea A 2.7. Diseminarea rezultatelor prin participări la conferințe naționale și internaționale (1 conferință), și publicări articole (2 articole) (D) – CO-UBB

2.7.1. Diseminarea rezultatelor etapei 2 prin publicare de articole (CO-UBB)

Rezultatele obținute în etapa 2 a proiectului au fost publicate în două articole în reviste încadrate în quartila Q1 și Q2 cu factor de impact de 6.7 și 3.6, mai mare decât cel impus la contractarea proiectului (3).

1. Eniko Covaci, Adrian-Ioan Dudu, Toma Patarau, Dorin Petreus, Dorin Sulea, Tiberiu Frentiu, Augustin Cătălin Moț. Tandem battery-operated *on-site* dithizone-functionalized C18 cartridge micro-solid phase extraction system and *ex-situ* electrothermal vaporization microplasma-based optical emission spectrometry for in-field river water processing and simultaneous metals determination. *Talanta*, 2026, 310, 130082, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.130082> (FI = 6.7).
2. Eniko Covaci, Dorin Sulea, Augustin Catalin Mot, Dorin Petreus, Tiberiu Frentiu, Adrian-Ioan Dudu. Extending the analytical capability of low-resolution microplasma optical emission spectrometry by mathematical correction of the As–Cd spectral interference. *Analyst*, 2026, trimis spre publicare. (FI = 3.6).

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

- 2 participări la 52nd International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering- SSCHE 2026, Strbske Pleso, Slovakia, 26-29 mai 2026 (<https://www.sschi.sk/en/event/ssche2025/>) (2 postere)
1. Eniko Covaci, Augustin Catalin Mot, Adrian-Ioan Dudu, Tiberiu Frentiu. Greenness and whiteness evaluation of *ex-situ* small-sized electrothermal vaporization capacitively coupled microplasma optical emission spectrometry for *on-site* battery operated micro-solid phase extraction of Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Zn(II) from river water. (**Poster**).
 2. Eniko Covaci, Augustin Catalin Mot, Adrian Ioan Dudu, Tiberiu Frentiu. *On-site* battery-operated micro-solid phase extraction of Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Zn(II) from river water followed by *ex-situ* small-sized electrothermal vaporization capacitively coupled microplasma optical emission spectrometry determination. (**Poster**)

Gradul de realizare a obiectivului. Obiectivul privind *Diseminarea rezultatelor prin publicarea a 2 articole în reviste 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 *Talanta* cu FI = 6.7, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.130082>
- 1 articol ISI publicat în *Analyst* cu FI = 3.6, trimis spre publicare
- 2 participări cu poster la manifestări științifice internaționale

3. Progresul realizării etapei II 2026

Delivrabilele realizate și gradul de îndeplinire al acestora, asumate la contractare sunt prezentate în Tabelul 8.

Tabelul 8. Rezultatele estimate și deliverabilele pentru etapa II a proiectului WHIGREEN

Nr. Crt.	Tip rezultat/produs	Asumat la contractare	Livrabile realizate	Grad de îndeplinire
1	Raport validare metode SSETV-μCCP-OES monoelementale și multielementale pentru alimente și probe de mediu cu sau fără <i>ex-situ/in-situ</i> μ-SPE (finalizare)	Raport validare metodă SSETV-μCCP-OES din probe de alimente și de mediu cu și fără preconcentrare μ-SPE	Raport validare determinare Cd(II), Pb(II), Cu(II) și Zn(II) în apă prin (μCCP)-SSETV-μCCP-OES prin analiză de CRM de apă. Validarea pe alimente s-a raportat în prima etapă	Îndeplinit 100%
2	Raport validare metode (μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES prin comparație cu ICP-OES și GFAAS (finalizare)	Raport validare metodă (μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES pentru determinarea de metale prin comparație cu ICP-OES și GFAAS. Comparația cu ICP-OES s-a realizat în prima etapă.	Raport validare metodă (μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES pentru determinarea Cd(II), Pb(II), Cu(II) și Zn(II) în ape prin comparație cu GFAAS. Comparația cu ICP-OES s-a realizat în prima etapă.	Îndeplinit 100%
3	Raport lărgire arie de aplicabilitate a metodelor SSETV-μCCP-OES cu și fără <i>ex-situ/on-site</i> μ-SPE la nivel TRL4 prin aplicare pe probe reale de alimente și mediu	Raport lărgire aplicabilitate metode SSETV-μCCP-OES pe alimente și probe de mediu	Raport lărgire aplicabilitate metodă (OFC)-SSETV-μCCP-OES la alimente și (μCCP)-SSETV-μCCP-OES la probe de mediu (ape de râu prelucrate <i>on-site</i> pe cartușe C18 funcționalizate cu ditizonă)	Îndeplinit 100%
4	Raport evaluare grad de verde și de alb a metodelor <i>ex-situ/on-site</i> (μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES prin metricele AGREEprep și RGB-12	Raport evaluare grad de verde și de alb a metodelor <i>ex-situ/on-site</i> (μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES prin metricele AGREEprep și RGB-12	Raport evaluare grad de verde prin AGREEprep și de alb prin RGB-12 pentru metodele (OFC)-SSETV-μCCP-OES și (μ-SPE)-SSERV-μCCP-OES și comparație cu GFAAS și ICP-OES	Îndeplinit 100%
5	Raport demonstrare utilitate și capacitate metode <i>ex-situ/on-site</i> verzi și albe bazate pe (μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES	Raport demonstrare utilitate și capacitate metode <i>ex-situ/on-site</i> verzi și albe bazate pe (μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES	Raport demonstrare utilitate și capacitate metode <i>ex-situ/on-site</i> verzi și albe bazate pe (μ-SPE)-SSETV-μCCP-OES	Îndeplinit 100%
6	Redactare și depunere cerere a unui brevet de invenție național	Redactare și depunere cerere a unui brevet de invenție național	Cerere depusă OSIM 1 brevet de invenție	Îndeplinit 100%
8	Articole trimise/acceptate/publicate în reviste indexate WoS cu FI > 3	2 articol	1 articol cu FI 6.7, DOI: 10.1039/D5JA00297D și 1 articol cu FI 3.7	Îndeplinit 100%
9	Participări la manifestări științifice naționale și internaționale	1 participare la o conferință națională și internațională	2 participări cu poster la conferințe internaționale	Depășit 200%
10	Raport de fază	Raport intermediar de cercetare	Raport intermediar de cercetare etapa II	Îndeplinit 100%

Director de proiect
Frențiu Tiberiu