



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ
DEPARTAMENTUL DE CHIMIE
CENTRUL DE CERCETARE ANALYTICA

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**INSTRUMENTAȚIE MINIATURIZATĂ CU SURSĂ DE
MICROPLASMĂ ȘI APLICAȚII ANALITICE DE DETERMINARE
A ELEMENTELOR TOXICE DIN PROBE LICHIDE PRIN
SPECTROMETRIE DE EMISIE OPTICĂ**

CONDUCĂTOR DE DOCTORAT

Prof. Univ. Dr. Tiberiu FRENȚIU (Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca)

DOCTORAND

Ing. Sînziana BUTACIU

CLUJ-NAPOCA 2022



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ
DEPARTAMENTUL DE CHIMIE
CENTRUL DE CERCETARE ANALYTICA

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**INSTRUMENTAȚIE MINIATURIZATĂ CU SURSĂ DE
MICROPLASMĂ ȘI APLICAȚII ANALITICE DE DETERMINARE A
ELEMENTELOR TOXICE DIN PROBE LICHIDE PRIN
SPECTROMETRIE DE EMISIE OPTICĂ**

COMISIA DE DOCTORAT

PREȘEDINTE

Acad. Prof. Univ. Dr. Cristian SILVESTRU (Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca)

CONDUCĂTOR DE DOCTORAT

Prof. Univ. Dr. Tiberiu FRENȚIU (Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca)

REFERENȚI

Prof. Univ. Dr. Romeo-Iulian OLARIU (Universitatea Alexandru Ioan Cuza, Iași)

CPI Dr. Marin ȘENILĂ (INCDO INOE-2000 București, Filiala Institutul de Cercetare pentru Instrumentație Analitică, Cluj-Napoca)

Prof. Univ. Dr. Claudia Valentina CIMPOIU (Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca)

DOCTORAND

Ing. Sînziana BUTACIU

CLUJ-NAPOCA 2022

Cercetările din prezenta teză de doctorat au fost finanțate dintr-un grant al
Autorității Naționale Române pentru Cercetare Științifică, CNDI-UEFISCDI,
număr proiect: PN-II-PT-PCCA-2011-3.2-0219 (Nr. contract 176/2012)

CUPRINS

CUVINTE CHEIE.....	7
LISTA DE ABREVIERI.....	8
MULȚUMIRI	11
INTRODUCERE.....	13
Motivația cercetării.....	13
Obiectivele și metodologia cercetării	14
Prezentarea științifică a tezei	16
PARTE TEORETICĂ	17
CAP.I. TEHNOLOGIA MICROPLASMEI APLICATĂ ÎN SPECTROMETRIE	19
CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	24
CAP.II. METODE MULTIELEMENT SIMULTANE BAZATE PE SPECTROMETRIA DE EMISIE OPTICĂ ÎN MICROTORȚA DE PLASMĂ CUPLATĂ CAPACITIV CU EVAPORARE ELECTROTHERMICĂ DE PE UN DISPOZITIV MINIATURIZAT CU FILAMENT DE RHODIU	25
2.1. Situația la nivel internațional. Ipoteze de lucru și obiective.....	25
2.2. Instrumentația SSETV- μ CCP-OES complet miniaturizată.....	26
2.3. Operarea sistemului analitic SSETV- μ CCP-OES. Caracteristicile spectrului de emisie multielementală	28
2.4. Determinarea Cd din alimente prin SSETV- μ CCP-OES: comparație cu metoda GFAAS și cerințele din legislația Europeană.....	29
2.5. Determinarea multielementală simultană din probe de sol prin SSETV- μ CCP-OES: comparație cu metoda ICP-OES.....	30
2.6. Concluzii	36
CAP.III. METODĂ DE DETERMINARE A MERCURULUI DIN ALIMENTE BAZATĂ PE GENERAREA DE VAPORI RECI ȘI DETECȚIE PRIN SPECTROMETRIA DE EMISIE OPTICĂ ÎN MICROTORȚA DE PLASMĂ CUPLATĂ CAPACITIV: CARACTERIZARE ANALITICĂ ȘI COMPARAȚIE CU TD-AAS ȘI CERINȚELE LEGISLAȚIEI EUROPENE	37
3.1. Situația la nivel internațional. Ipoteze de lucru și obiective.....	37
3.2. Instrumentația CV- μ CCP-OES complet miniaturizată	38
3.3. Descrierea probelor și preparare.....	39
3.4. Validarea metodei CV- μ CCP-OES la determinarea Hg în alimente	40
3.5. Analiza de probe reale la determinarea Hg din alimente. Repetabilitatea metodei CV- μ CCP-OES	40
3.6. Concluzii	43

CAP.IV. METODĂ DE DETERMINARE A MERCURULUI PRIN DERIVATIZARE SONO-INDUSĂ LA VAPORI RECI ȘI DETECȚIE PRIN SPECTROMETRIA DE EMISIE OPTICĂ ÎN MICROTORȚA DE PLASMĂ CUPLATĂ CAPACITIV: CARACTERIZARE ANALITICĂ ȘI COMPARAȚIE CU SPECTROMETRIA DE FLUORESCENȚĂ ATOMICĂ	45
4.1. Situația la nivel internațional. Ipoteze de lucru și obiective.....	45
4.2. Instrumentația SICV- μ CCP-OES și procedura de lucru	46
4.3. Descrierea probelor și procedura de preparare	47
4.4. Optimizarea parametrilor de lucru pentru sistemul SICV- μ CCP-OES.....	47
4.5. Validarea metodei SICV- μ CCP-OES la determinarea Hg.....	48
4.6. Analiza de probe reale la determinarea Hg prin SICV- μ CCP-OES.....	50
4.6. Concluzii	50
CAP.V. COMPORTAMENTUL ARSENULUI ȘI MODELAREA CHIMICĂ A APEI SUBTERANE DIN CÂMPIA BANATULUI PE BAZA SPECIERII ARSENULUI ȘI SPECIILOR COEXISTENTE ÎN APA SUBTERANĂ ȘI PRIN COMBINAREA DIAGRAMELOR CU STATISTICA MULTIVARIATĂ NESUPERVIZATĂ.....	51
5.1. Situația la nivel internațional. Ipoteze de lucru și obiective.....	51
5.2. Descrierea zonei, colectarea și conservarea probelor de apă	52
5.3. Prepararea probelor de apă pentru determinarea și specierea arsenului prin HG- μ CCP-OES. Procedura de speciere	53
5.4. Asigurarea și controlul calității pentru procedurile analitice	53
5.5. Metode statistice multivariate utilizate la caracterizarea apei subterane.....	55
5.6. Caracteristicile hidrogeochimice și statistica sumară.....	55
5.7. Natura apelor subterane determinată prin diagrame.....	56
5.8. Modelarea chemometrică a apei subterane din Câmpia Banatului	56
5.9. Modelul chimic conceptual al apei subterane din Câmpia Banatului	59
5.10. Concluzii	61
CAP.VI. ORIGINALITATEA ȘI CONTRIBUȚIILE INOVATIVE ALE TEZEI. CONCLUZII GENERALE	63
BIBLIOGRAFIE	65
Lista de articole publicate în cadrul programului de doctorat.....	72
Lista de comunicări științifice la care au fost diseminate rezultatele din teză	74
Brevete acordate OSIM	76

CUVINTE CHEIE

Tehnologie microplasmă

Microtorța de plasmă cuplată capacitiv

Instrumentație spectrală miniarurizată prototip SSETV- μ CCP-OES

Determinare multielementală simultană din microprobe lichide prin SSETV- μ CCP-OES

Evaporare electrotermică de pe filament de Rh

Determinare mercur prin CV- μ CCP-OES și SICV- μ CCP-OES

Derivatizare sono-indusă vapori reci

Validare metode SSETV- μ CCP-OES, CV- μ CCP-OES, SICV- μ CCP-OES

Modelare chemometrică nesupervizată apă subterană cu conținut natural ridicat de As

Modelare chimică comportament – apariție specii de As în apa subterană

LISTA DE ABREVIERI

AFS	Spectrometrie de fluorescență atomică
CA	Analiza de Clusteri
CCD	Detector cu sarcină cuplată
CCMP	Microplasma cuplată capacitiv cu electrozi plan-paraleli
CMA	Concentrația maximă admisă
CRM	Materiale standard certificate
CV-AAS	Spectrometrie de absorbție atomică cu generare de vapori reci
CV-AFS	Spectrometrie de fluorescență atomică cu generare de vapori reci
CV- μ CCP-OES	Spectrometrie de emisie optică în microplasma cuplată capacitiv și generare de vapori reci
CV-DBD-OES	Spectrometrie de emisie optică în plasma cu barieră de dielectric și generare de vapori reci
CVG- μ APGD-OES	Spectrometrie de emisie optică în microdescărcare luminiscentă la presiune atmosferică în curent continuu și generare de vapori reci
CV-ICP-OES	Spectrometrie de emisie optică în plasma cuplată inductiv și generare de vapori reci
CV-ICP-MS	Spectrometrie de masă în plasma cuplată inductiv și generare de vapori reci
CV-MSP-OES	Spectrometrie de emisie optică în plasma indusă cu microunde cu microelectrozi bandă și generare de vapori reci
CV-Pdc-OES	Spectrometrie de emisie optică în microplasma pulsată de curent continuu și generare de vapori reci
DBD	Plasma cu barieră de dielectric
EC	Conductivitate electrică
EFSA	Autoritatea Europeană de Siguranță Alimentară
Eh	Potențialul redox
ETV-DBD-OES	Spectrometrie de emisie optică în plasma cu barieră de dielectric și evaporare electrotermică
ETV-MPD-OES	Spectrometrie de emisie optică în microplasma de curent alternativ cu evaporare electrotermică
FAAS	Spectrometrie de absorbție atomică în flacără
FHCC	Clasificarea Transversală Ierarhică Fuzzy

FLA-APGD	Descărcare luminiscentă de curect continuu la presiune atmosferică cu anod lichid curgător
FLC-APGD	Descărcare luminiscentă de curect continuu la presiune atmosferică cu catod lichid curgător
FPCA	Analiza Fuzzy a Componentelor Principale
FWHM	Semilărgimea benzii spectrale de trecere
GAC	Chimie analitică verde
GC-DBD-OES	Spectrometrie de emisie optică în plasma cu barieră în dielectric cuplată cu cromatografia de gaze
GC-ICP-MS	Spectrometrie de masă în plasma cuplată inductiv și separare prin cromatografie de gaze
GC-MHCD-MS	Spectrometrie de masă în descărcare cu microcatod cavitat cuplată cu cromatografia de gaze
GD- μ -AED	Microdetector de emisie atomică în cromatografia de gaze
GFAAS	Spectrometrie de absorbție atomică în cuptor de grafit
HG- μ CCP-OES	Spectrometrie de emisie optică în microplasma cuplată capacitiv și generare la hidrură
HPLC-ICP-MS	Spectrometrie de masă în plasma cuplată inductiv și separare prin cromatografie de lichide de înaltă performanță
ICP	Plasma cuplată inductiv
ICP-MS	Spectrometrie de masă în plasma cuplată inductiv
ICP-OES	Spectrometrie de emisie optică în plasma cuplată inductiv
LOD	Limita de detecție
LOQ	Limita de determinare
MCL	Nivel maxim de contaminare
MHCD	Descărcare cu microcatod cavitat
mICP	Plasma cuplată inductiv microfabricată
MPD	Dispozitive de microplasmă
MPT	Torța de plasmă cu microunde
MSE	Descărcare cu electrozi microstructurați
MSP	Plasma indusă cu microunde cu microelectrozi bandă
NBLs	Nivel de fond natural
NPK	Îngrășăminte cu azot, fosfor și potasiu
OES	Spectrometrie de emisie optică
OSIM	Oficiu de Stat pentru Invenții și Mărci

PCA	Analiza Componentelor Principale
PCB	Compuși organici policlorurați
PP-CCP	Plasma cuplată capacitiv cu electrozi plan paraleli
PRSD	Valoarea prezisă a deviației relative standard procentuale
PTFE	Teflon
rfCCP	Plasma cuplată capacitiv de radiofrecvență
RSD	Deviația relativă standard procentuală
RSDB	Deviația standard procentuală a fondului
SBR	Raport semnal fond
SCP	Microplasma capacitiv stabilizată
SICV	Generare sono-indusă vapori reci
SICV- μ CCP-OES	Spectrometrie de emisie optică în plasma cuplată capacitiv și generare sono-indusă a vaporilor chimici
SSETV- μ CCP-OES	Spectrometrie de emisie optică în microplasmă cuplată capacitiv și evaporare electrotermică
TD-AAS	Spectrometrie de absorbție atomică cu descompunere termică
TDS	Conținutul total de substanțe dizolvate
TOC	Carbon organic total
TVs	Valori de prag
U	Incertitudinea deviației standard combinate
Uf	Incertitudinea maximă admisă
UV-PVG	Generare foto-indusă a vaporilor chimici sub acțiunea radiațiilor UV
VOCs	Compuși organici volatili
XRD	Difracția de raze X
XRF	Spectrometria de fluorescență de raze X

MULȚUMIRI

A fost incredibil de plăcut să constat faptul că am avut în jurul meu oameni care au contribuit în mod substanțial la dezvoltarea mea personală și profesională într-un mod academic, cărora doresc să le transmit cu această ocazie, neprețuite și sincere mulțumiri în câteva cuvinte pline de emoție pentru atenția și aportul lor în coordonarea și finalizarea tezei mele de doctorat și formarea mea ca specialist într-un domeniu emergent în chimia analitică.

Mulțumiri deosebite conducătorului științific, domnul Prof. Dr. Ing. Tiberiu FRENȚIU pentru tot sprijinul, ajutorul și îndrumarea acordată de-a lungul perioadei de cercetare și de elaborare a tezei de doctorat. Această teză nu ar fi fost completă fără finanțarea obținută dintr-un grant al Autorității Naționale Române pentru Cercetare Științifică, CNDI-UEFISCDI, număr proiect: PN-II-PT-PCCA-2011-3.2-0219 (Nr. contract 176/2012), a cărui coordonator a fost Prof. Dr. Ing. Tiberiu FRENȚIU, proiect pe care am fost angajată în calitate de doctorand.

Aș dori să-mi exprim gratitudinea față de membrii comisiei de îndrumare: Prof. Dr. Habil. Costel SÂRBU, Conf. Dr. Michaela PONTA, Conf. Dr. Eugen DARVASI, Lect. Dr. Dorina CASONI, pentru colaborare, sfaturile științifice în perioada de efectuare a cercetării științifice și în cadrul susținerii referatelor de cercetare și presusținerii tezei.

Sincere mulțumiri distinșilor referenți Prof. Univ. Dr. Romeo-Iulian OLARIU, CPI Dr. Marin ȘENILĂ, Prof. Univ. Dr. Claudia Valentina CIMPOIU și președintelui comisiei de doctorat, domnul Acad. Prof. Univ. Dr. Cristian SILVESTRU.

Doresc să mulțumesc Institutului de Cercetare pentru Instrumentație Analitică (ICIA, Cluj-Napoca), conducerii și tuturor colegilor pentru colaborare, înțelegere și sprijinul acordat.

Mulțumesc domnului Prof. Dr. Ing. Dorin PETREUȘ și domnului Lect. Dr. Ing. Radu ETZ de la Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca pentru colaborare și sprijinul în realizarea dispozitivelor electronice utilizate în cadrul etapei de cercetare.

De asemenea, mulțumesc profesorilor și colegilor de la Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Cluj-Napoca pentru sprijinul și încurajările în perioada programului de doctorat și nu numai. Dedic această teză familiei mele care a fost mereu alături de mine și m-a sprijinit necondiționat.

INTRODUCERE

Motivația cercetării

Instrumentația actuală de laborator, bazată pe spectrometria de emisie optică în plasma cuplată inductiv (ICP-OES), spectrometria de masă în plasma cuplată inductiv (ICP-MS), spectrometria de absorbție atomică în flacără (FAAS) și spectrometria de absorbție atomică în cuptor de grafit (GFAAS), deși este capabilă de performanțe analitice deosebite, prin limitele de detecție extrem de mici și capacitatea de analiză multielementală, simultană la unele dintre metode, precum ICP-OES și ICP-MS, este de mari dimensiuni, scumpă la achiziție și întreținere, consumatoare de reactivi și de probe. De asemenea, procedurile de preparare ale probelor sunt complicate, consumatoare de timp și de reactivi scumpi. Din aceste considerente, în cea mai mare parte această instrumentație și procedurile analitice dezvoltate nu satisfac cerințele Chimiei Analitice Verzi (GAC) în conformitate cu eco-scala analitică, propusă de grupul profesorului polonez Namiesnik, după anul 2000. Ca alternativă la instrumentația clasică de laborator, după anul 2000, a fost dezvoltată tehnologia microplasmelor. Dacă în anul 2004, microplasmale erau privite cu neîncredere și erau considerate jucării sau curiozități pentru comunitatea spectroscopică academică și de cercetare, la ora actuală, această tehnologie emergentă este în plină dezvoltare din următoarele considerente: (1) microplasmale au caracteristici unice față de plasmale clasice prin puterea mică de operare, de ordinul W sau chiar mW și consumului redus de Ar sau He drept gaz suport, de ordinul ml min⁻¹, comparativ cu puterea de operare mai mare de 1000 W și un consum de 10 – 20 l min⁻¹ pentru susținerea ICP; (2) spectrul de emisie al elementelor s-a dovedit a fi foarte simplu, ceea ce permite utilizarea microspectrometrelor de joasă rezoluție, alimentate prin portul USB de la calculator, care sunt comercializate de către firme existente pe piață de câțiva ani. Deși problema instrumentației spectrale miniaturizate de detecție este rezolvată, problema introducerii probelor în microplasmă și lărgirea ariei de aplicații analitice continuă să fie deficitare și astfel sunt o provocare, ca urmare a puterii mici de operare a microplasmelor și capacității limitate de excitație în prezența solvenților. Cuplarea tehnologiei microplasmelor cu tehnologiile verzi de derivatizare ale speciilor chimice, care utilizează acizi organici biodegradabili cu masă moleculară mică și forme de energie mai eficiente și prietenoase pentru mediu, precum ultrasunetele și microundele, respectiv analiza multielementală simultană direct din probe lichide, sunt considerate abordări radicale de ultimă generație în spectrometria atomică verde. În consecință, tematica tezei de doctorat are un profund caracter inovativ și este în linie cu

tendențele la nivel internațional în acest domeniu. Astfel, prin tematică, teza de doctorat și-a propus demonstrarea capacității analitice pentru o microtorță de plasmă cuplată capacitiv de putere mică și consum redus de argon, operată la presiune atmosferică și dezvoltarea de tehnologii analitice multielementale, unele simultane, printre care și elementele prioritare periculoase (Cd, Pb, Hg) la performanțe analitice corespunzătoare legislației Europene, privind determinarea contaminanților în alimente și mediu, ca alternativă la instrumentația clasică ICP-OES, GFAAS, spectrometria de absorbție atomică cu desorbție termică (TD-AAS) și spectrometria de fluorescență atomică (AFS). Prin aceasta s-a dorit lărgirea ariei de aplicabilitate a instrumentației miniaturizate cu surse de microplasmă, și rezolvarea introducerii probelor lichide în microplasmă prin evaporare electrotermică a microprobelor de pe un filament (Rh), pentru analize multielementale simultane, pentru un număr cât mai mare de elemente de interes pentru mediu și alimente.

Obiectivele și metodologia cercetării

Pe baza situației la nivel internațional în domeniul spectrometriei atomice cu surse de microplasmă, obiectivul general al tezei de doctorat a fost dezvoltarea de instrumentație analitică inovativă complet miniaturizată modulară, bazată pe spectrometria de emisie optică într-o microtorță de plasmă cuplată capacitiv de mică putere și consum redus de argon și dezvoltarea de tehnologii analitice pe o astfel de instrumentație, care să satisfacă cerințele analitice impuse determinării contaminanților în laboratoare acreditate, în conformitate cu legislația stabilită de Comisia Europeană (Deciziile 2002/657/EC, 2007/333/EC și 2011/836/EU).

Obiectivele specifice ale tezei au fost următoarele:

1. Dezvoltarea de metode multielement simultane, bazate pe spectrometria de emisie optică în microtorța de plasmă cuplată capacitiv cu evaporare electrotermică de pe un dispozitiv miniaturizat cu filament de rhodiu (SSETV- μ CCP-OES);
2. Dezvoltarea unei metode de determinare a mercurului din alimente, bazată pe generarea de vapori reci și detecție prin spectrometria de emisie optică în microtorța de plasmă cuplată capacitiv (CV- μ CCP-OES): caracterizare analitică și comparație cu cerințele legislației Europene;
3. Dezvoltarea unei metode de determinare a mercurului prin derivatizare sono-indusă la vapori reci și detecție prin spectrometria de emisie optică în microtorța de plasmă cuplată capacitiv (SICV- μ CCP-OES): caracterizare analitică și comparație cu spectrometria de fluorescență atomică;

4. Studiul comportamentului arsenului și modelarea chimică a apei subterane din Câmpia Banatului pe baza specierii arsenului și speciilor coexistente în apa subterană, prin combinarea diagramelor cu statistica multivariată nesupervizată.

Pentru atingerea acestor obiective, metodologia cercetării a fost următoarea:

1. Realizarea unui model experimental și a unui prototip SSETV- μ CCP-OES pentru determinări multielementale simultane din microprobe lichide evaporate electrotermic;
2. Realizarea de module pentru introducerea microprobelor și de concentrare *on-line* a vaporilor de mercur pentru îmbunătățirea limitelor de detecție;
3. Demonstrarea capacității de excitare multielementală a microtorței de plasmă cuplată capacitiv din microprobe lichide evaporate electrotermic;
4. Efectuarea unor studii de performanță, prin evaluarea limitelor de detecție și de determinare, preciziei și acurateții, prin analiza de materiale standard certificate în vederea validării noilor tehnologii analitice bazate pe SSETV- μ CCP-OES la determinări multielementale simultane din alimente și probe de sol, și comparație cu metodele analitice tradiționale, ICP-OES și GFAAS;
5. Efectuarea unor studii de performanță prin evaluarea limitelor de detecție și de determinare, preciziei și acurateții, prin analiza de materiale standard certificate în vederea validării noilor tehnologii analitice CV- μ CCP-OES și SICV- μ CCP-OES la determinarea mercurului din alimente, respectiv comparație cu cerințele din Deciziile Comisiei Europene 2002/657/EC, 2007/333/EC și 2011/836/EU, privind determinarea mercurului în alimente în laboratoare oficiale de control a calității, și comparație cu metodele tradiționale CV-AFS și TD-AAS;
6. Implementarea noilor tehnologii analitice SSETV- μ CCP-OES la determinarea Cd din alimente și determinarea multielementală (As, Ag, Cd, Cu, Hg, Sb, Sn, Pb și Zn) din probe de mediu ca alternativă la ICP-OES;
7. Implementarea noilor tehnologii analitice CV- μ CCP-OES și SICV- μ CCP-OES pentru determinarea Hg cu și fără preconcentrare în alimente, ca alternativă la metodele tradiționale TD-AAS și CV-AFS, standardizate și utilizate în laboratoare de control a calității alimentelor;
8. Caracterizarea apei subterane din Câmpia Banatului prin specierea arsenului anorganic (As(III) și As(V)), prin generarea de hidură și detecția prin spectrometria de emisie optică în microtorța de plasmă cuplată capacitiv (HG- μ CCP-OES), prin conținutul de cationi (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) determinați prin μ CCP-OES cu nebulizare pneumatică, conținutul de anioni (Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-}) determinați prin cromatografia de ioni,

conținutul de HCO_3^- determinat prin titrare acido-bazică, respectiv pH, potențialul redox (E_h), conductivitatea electrică (EC) și conținutul total de substanțe dizolvate (TDS);

9. Elaborarea unui model chimic conceptual de descriere a căilor de apariție și concentrare ale As și ale celorlalte specii analizate în corpul de apă subterană din Câmpia Banatului, pe baza specierii As, analizelor hidrogeochimice și mineralogice a rocilor din acvifer, diagramelor Gibs, Piper, Sistemului de Clasificare Hidrogeochimică Stuyfzand și abordărilor chemometrice nesupervizate (Analiza Componentelor Principale – PCA, Analiza Fuzzy a Componentelor Principale – FPCA și Clasificarea Transversală Ierarhică Fuzzy – FHCC).
10. Protejarea drepturilor de autor pentru instrumentația și tehnologiile analitice profund inovative.

Prezentarea științifică a tezei

Cercetările din teza de doctorat au fost efectuate în cadrul unui proiect parteneriate ***Echipament miniaturizat cu microtorță de plasmă cuplată capacitiv și tehnologii analitice pentru determinarea elementală simultană utilizate în controlul mediului și alimentelor (MICROCCP), Nr. Contract PCCA 176/02.07.2012***, coordonator Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca, director de proiect Prof. Dr. Tiberiu Frențiu, coordonatorul tezei de doctorat.

Teza de doctorat este structurată pe 6 capitole, din care 5 capitole sunt dedicate părții experimentale și contribuțiilor personale. Partea documentară conține 381 de referințe bibliografice. Capitolul 1, teoretic, prezintă tehnologia emergentă a microplasmelor și aplicațiilor acestora. Capitolul 2 prezintă dezvoltarea de metode de determinare simultană din probe alimentare și de mediu, bazate pe instrumentația miniaturizată SSETV- μ CCP-OES, Capitolul 3 prezintă metode de determinare a Hg cu derivatizare clasică din probe de mediu și alimentate folosind instrumentația inovativă CV- μ CCP-OES. Capitolul 4 prezintă dezvoltarea unei metode de determinare a Hg bazată pe derivatizare sono-indusă în acid formic și detecție prin SICV- μ CCP-OES. Capitolul 5 prezintă un studiu de comportament și de apariție a As în apa subterană din Câmpia Banatului prin specierea As sub formă de As(III) și As(V) prin metoda HG- μ CCP-OES. Ultimul capitol cuprinde elementele de originalitate ale cercetării, contribuțiile inovative în domeniu și concluziile generale.

PARTE TEORETICĂ

CAP.I. TEHNOLOGIA MICROPLASMEI APLICATĂ ÎN SPECTROMETRIE

Plasma este considerată a patra stare a materiei și este formată dintr-un amestec aproape neutru de electroni, ioni pozitivi și negativi, atomi și molecule, care rezultă în urma ionizării materiei. Plasma analitică este obținută prin ionizarea unui gaz suport (Ar, He, N₂, H₂, CH₄, sau amestecuri de gaze), în urma interacțiunii cu un câmp electric continuu sau alternativ, într-un dispozitiv special, denumit torță [1]. Tehnologia emergentă a microplasmelor și a instrumentației aferente a fost dezvoltată după anul 2000. Dacă în anul 2004, microplasmelor erau considerate jucării pentru cercetători, actualmente este un domeniu dinamic în chimia analitică verde, implementată în spectrometria atomică. Sursele de microplasmă au caracteristici interesante prin consumul redus de putere, de ordinul mW sau W, și a consumului redus de argon sau heliu, la nivel de ordinul ml min⁻¹ ca și gaz suport, respectiv spectrul simplu de emisie al elementelor format în principal din linii de rezonanță, care permite interfațarea cu microspectrometre de joasă rezoluție, fără interferențe spectrale [2]. Ca urmare a acestor avantaje, sursele de microplasmă pot fi alimentate de la acumulatori și baterii, iar microspectrometrele prin portul USB, fiind astfel punctul de pornire al realizării instrumentației portabile cu o independență de funcționare de până la 24 de ore. Sursele de microplasmă au beneficiat de progresul tehnologic instrumental și de principiile GAC, privind prepararea probei, tehnologiile de derivatizare, etc [3,4]. Dacă inițial a fost considerat că o microplasmă și dispozitivul aferent (microtorța) trebuie să aibă cel puțin o dimensiune mai mică de 100 μm, definiția a fost extinsă și la dispozitive cu dimensiuni de ordinul mm sau cm, dacă dispozitivele sunt microfabricate. Toate sursele de plasmă au fost miniaturizate, dar unele sau impus mai mult în cercetarea fundamentală și aplicativă [2].

Microplasma de curent continuu. Dintre microplasmelor de curent continuu, două sunt mai importante: 1. microplasma planară de curent continuu și 2. microplasma sau descărcarea cu microcatod cavitărilor (MHCD), cunoscută și sub denumirea de descărcare cu electrozi microstructurați (MSE) [5,6]. De asemenea au fost dezvoltate și plasmelor în capilară de cuarț [7]. Principalele aplicații ale microplasmelor de curent continuu sunt detector de metan [8], și detector specific în cromatografia de gaze a compușilor organici volatili (VOCs) halogenați [7,9], și sursă de ionizare în spectrometria de masă cuplată cu cromatografia de gaze, la limite de detecție absolute de ordinul pg [10].

Microplasma cip de curent alternativ de mărimea unui timbru (MDP). Acest tip de microplasmă este dezvoltată în amestec de Ar – H₂ și He- H₂ (220 - 250 ml min⁻¹, putere 4 – 5 W) pe un dispozitiv hibrid pentru analize elementale lichide prin evaporare electrotermică

(40 W) și spectrometrie de emisie optică (ETV-MPD-OES) la limite de detecție de 5 – 350 pg [2,11-13,14]. Schema de principiu a montajului experimental este prezentată în Fig. 1.1 [11,12].

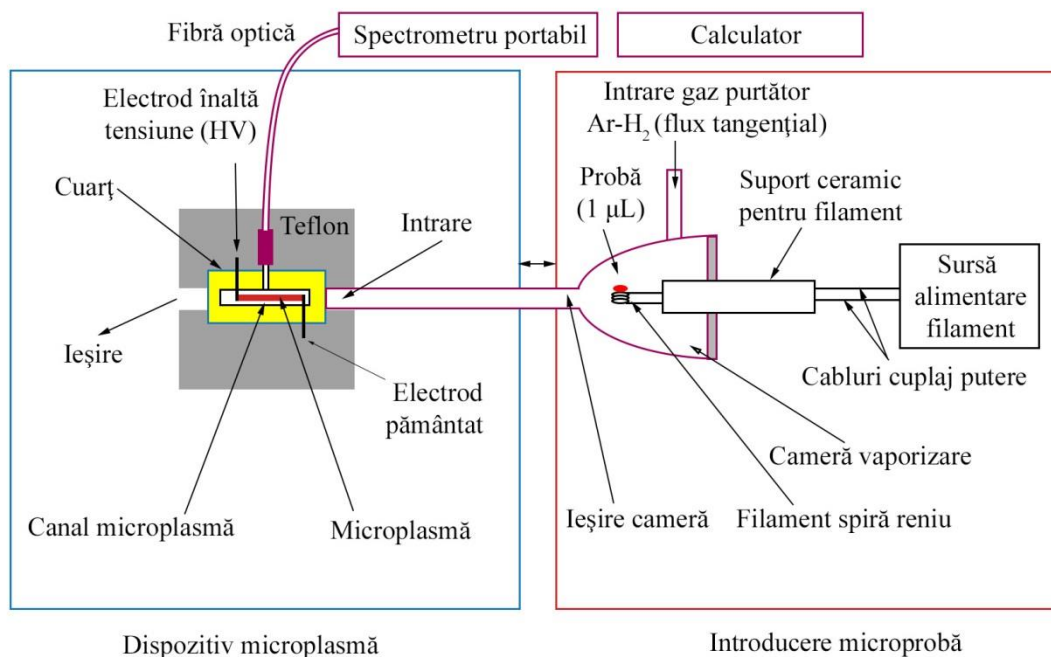


Fig. 1.1. Schema montajului experimental ETV-MPD-OES pentru determinarea simultană a elementelor cu un microspectrometru cu CCD și fibră optică din microprobe lichide evaporate electrotermic [11,12]

Plasma cuplată inductiv microfabricată (mICP). Această microplasmă a fost dezvoltată de către Hopwood *et al.* [15-17] într-o cameră miniaturizată din sticlă prin cuplarea puterii de radiofrecvență (0.5 – 20 W, frecvența 460 și 818 MHz) în vid (0.1 – 10 torr) în atmosferă de Ar, aer, He, prin intermediul unei bobine de Cu obținută prin depunere în vid pe un perete al camerei. Prin apropierea bobinei de plasmă și creșterea frecvenței la 818 MHz descărcarea mIPC poate fi susținută chiar la presiune atmosferică la o putere de doar 1 W și consum de gaz de numai 0.7 ml min^{-1} ca un detector excelent de SO_2 la linia de emisie S 469.5 nm la o limită de detecție de $45 \mu\text{g l}^{-1}$ [17].

Ichiki *et al.* [18] au investigat o mICP jet (putere 50 W, frecvența 144 – 146 MHz, consum de argon de 0.7 l min^{-1}), ca sursă în spectrometria atomică de emisie, pentru determinarea elementelor din probe lichide, dar limitele de detecție au fost slabe pentru aplicații analitice ($5 \mu\text{g ml}^{-1}$ Na).

Microplasma cuplată capacitiv. În cazul plasmei cuplate capacitiv puterea de radiofrecvență este cuplată prin intermediul electrozilor, din care cel puțin unul este în contact cu plasma. În funcție de modul de aranjare al electrozilor există trei geometri clasice de cuplare,

prezentate în Fig. 1.2: 1. Cu electrozi inelari; 2. Cu electrozi plan-paraleli (PP); 3. Cu electrod/electrozi coaxiali [19].

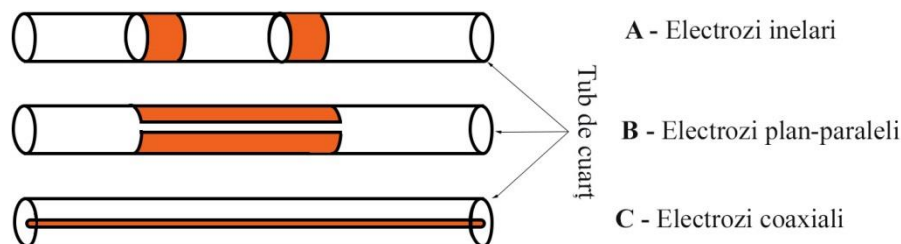


Fig. 1.2. Configurațiile electrozilor pentru torțele de plasmă r.f.CCP [19]

Prima miniaturizare a torței de plasmă cuplată capacitiv cu electrozi plan-paraleli (PP-CCP) prezentată în Fig. 1.3, a fost realizată de către colectivul profesorului Blades de la Universitatea British Columbia, Vancouver, Canda, dar fără a dezvolta aplicații analitice [20].

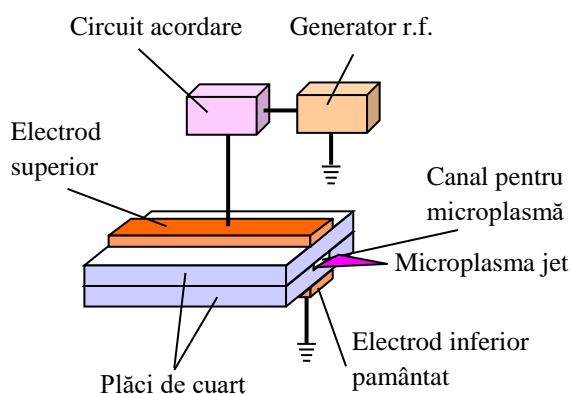


Fig. 1.3. Schema de principiu a microplasmei cuplate capacitiv cu electrozi plan-paraleli (PP-CC μ P) dezvoltată pe un chip de plăci de cuarț [20]

O variantă similară de microplasmă cuplată capacitiv (1 – 5 W, frecvența 13.56 MHz) cu electrozi plan-paraleli (CCMP), a fost propusă de Yoshiki și Horiike [21] ca detector specific de emisie în cromatografia de gaze. Brede *et al.*, [22-24], au interfațat o microplasmă cuplată capacitiv în geometrie inelară (0.5 – 2 W, la un debit de numai 1 – 3 ml min⁻¹ He și 0.15 – 1.5 ml min⁻¹ O₂ sau H₂) cu un cromatograf de gaze, ca sursă de ionizare în spectrometria de masă VOCs cu F, Cl, Br și I, și specierea compușilor organostanici (GC-CC μ P-MS). Guchardi și Hauser [25-27] au investigat capacitățile analitice ale unei microplasme cuplate capacitiv (8 W, 20 kHz, 3 – 200 ml min⁻¹, Ar sau He) în geometrie inelară, dezvoltată într-o capilară de cuarț cu diametrul interior de 250 μ m și cel exterior de 350 μ m la determinarea As, Sb și Hg prin generare de vapori chimici, detector de gaze cu emisie în Vis-IR și detector în cromatografia de gaze a compușilor VOCs. Grupul profesorului Platzer de la Universitatea Graz, Austria au realizat o microplasmă capacitiv stabilizată (SCP), preluată ulterior de firma Anton Paar GmbH,

Graz ca detector specific de emisie atomică în cromatografia de gaze (GC- μ -AED) a compușilor policlorurați pe baza emisieii carbonului și clorului [28].

Microplasma cu barieră de dielectric (DBD). Conceptual DBD este caracterizată prin prezența a cel puțin un strat de material dielectric (barieră) din sticlă, cuarț, ceramică, materiale polimerice, cu o grosime de 0.1 – 10 mm între cei doi electrozi, la care se aplică câmpul electric alternativ de joasă/înaltă tensiune, de joasă frecvență de undă pătrată, sinusoidală sau pulsată [2]. Avantajul cuplajului DBD este acela că plasma nu vine în contact cu electrozii și se elimină astfel impurificarea plamei și distrugerea electrozilor prin expulzare catodică. Printre aplicații poate fi remarcat detectorul multielement în cromatografia de gaze (GC-DBD-OES), bazat pe o plasmă de Ar DBD la presiune atmosferică și un microspectrometru CCD portabil, utilizat cu succes de grupul lui Hou [29] la determinarea hidrocarburilor halogenate separate pe coloana GC, la limite de detecție de 0.02 – 0.3 $\mu\text{g ml}^{-1}$ element. Jiang *et al.* [30], au investigat analiza microprobelor lichide prin cuplajul compact ETV-DBD-OES prezentat în Fig. 1.4, echipat cu un microspectrometru CCD și un evaporator electrotermic miniaturizat cu filament de W, pentru introducerea unei microprobe lichide în volum de 10 μl , prin evaporare de pe filament, obținând limite de detecție de 0.8 $\mu\text{g l}^{-1}$ Cd și 24 $\mu\text{g l}^{-1}$ Zn. Li *et al.* [31], au demonstrat capacitatea eficientă de atomizare și excitare multielementală a DBD din microprobe lichide prin limite de detecție de 0.16 – 11.65 $\mu\text{g l}^{-1}$, pentru determinarea simultană a Hg, Zn, Pb, Ag, Cd, Mn, Fe, Cr și As din microprobe lichide evaporate electrotermic de pe un filament de W.

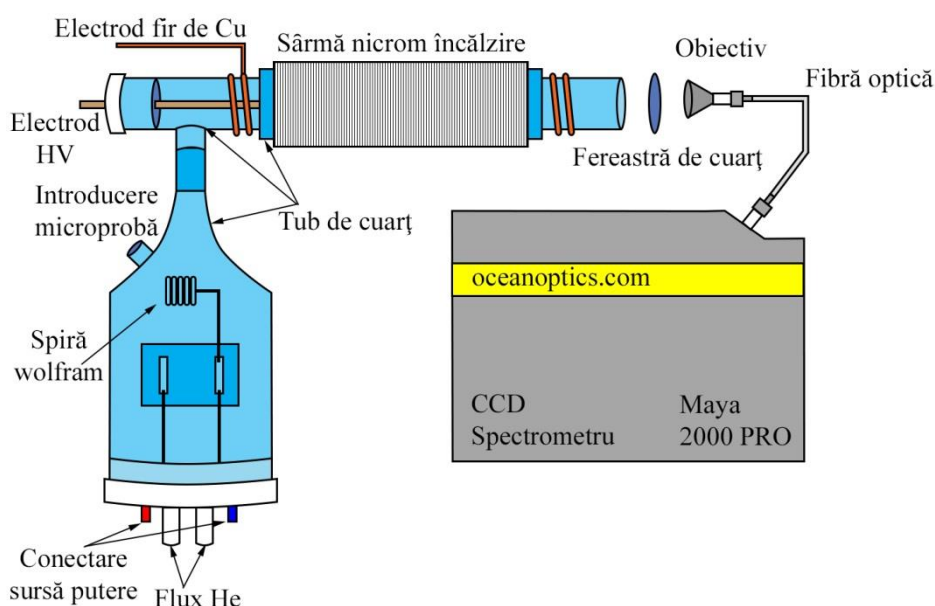


Fig. 1.4. Diagrama schematică a cuplajului instrumental ETV-DBD-OES pentru analiza multielementală simultană din microprobe lichide evaporate de pe un filament de W [30]

Microplasma indusă cu microunde (MSP). Miniaturizarea plasmei de microunde (5 – 50 W, 2.45 GHz, 0.25 – 1 l min⁻¹ Ar sau He) pe un cip de cuarț și dezvoltarea aplicațiilor analitice la determinarea elementelor generatoare de vapori chimici (Hg, As, Sb) și detector al VOCs se datorează grupului profesorului Broekaert în Germania [32-38]. Un spectrometru simultan miniaturizat echipat cu o torță MPT, a fost investigat de către Feng *et al.* [39] pentru determinarea elementelor din soluții apoase, introduse prin nebulizare pneumatică cu uscarea aerosolului, la limite de detecție în intervalul 0.58 – 48.8 ng ml⁻¹.

Microplasma cu electrod lichid. Această microdescărcare este unică prin faptul că plasma se dezvoltă la suprafața probei lichide ca electrod, în care proba ajunge în plasmă prin expulzare sub acțiunea particulelor electrice (ioni de Ar sau He și electroni). A fost pusă în evidență de către Cservalfi *et al.* [40]. După cum proba este catod sau anod, plasma cu electrod lichid este denumită descărcare luminiscentă de curent continuu la presiune atmosferică cu catod lichid curgător (FLC-APGD), sau cu anod lichid curgător (FLA-APGD) [41-45] (Fig. 1.5).

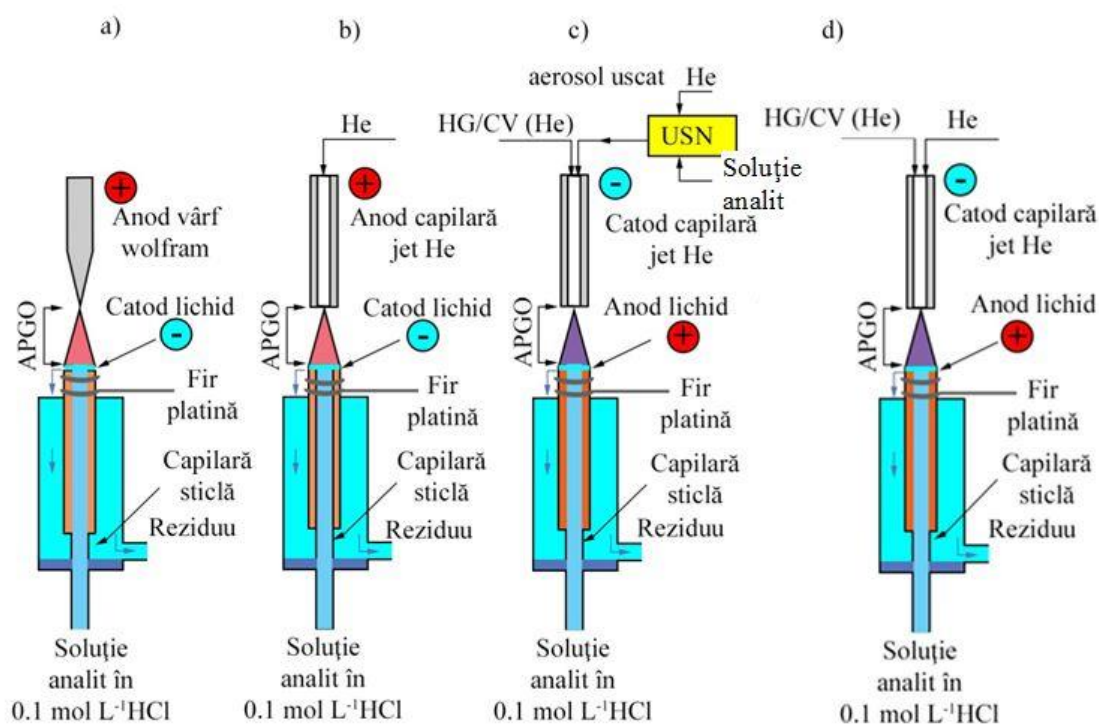


Fig. 1.5. Cuplajul FLC-APGD clasic cu catod capilară și anod vârf cu descărcare în aer deschis (a), anod capilară și atmosferă inertă de He (b) și cuplajul FLA-APGD cu anod capilară și catod vârf cu descărcare în atmosferă inertă de He (c) sau cu catod capilară în atmosferă inertă de He (d) utilizate la analiza directă a probelor lichide [43-45]

Principalele caracteristici ale microplasmei cu electrod lichid, aplicațiile și performanțele analitice la determinările multielementale prin spectrometria de emisie optică au fost prezentate recent [41]. Monajul FLA oferă LODs bune doar pentru un număr limitat de elemente [44].

CONTRIBUȚII ORIGINALE

CAP.II. METODE MULTIELEMENT SIMULTANE BAZATE PE SPECTROMETRIA DE EMISIE OPTICĂ ÎN MICROTORȚA DE PLASMĂ CUPLATĂ CAPACITIV CU EVAPORARE ELECTROTERMICĂ DE PE UN DISPOZITIV MINIATURIZAT CU FILAMENT DE RHODIU

2.1. Situația la nivel internațional. Ipoteze de lucru și obiective

Miniaturizarea instrumentației spectrale pentru domeniul UV-Vis, atât în ceea ce privește dispozitivele de preparare și de introducere a probei în plasmă, a surselor spectrale de atomizare, excitare și ionizare, și a sistemelor de detecție constituie una dintre direcțiile reprezentative în chimia analitică modernă [46]. Introducerea probei lichide în microplasmă este problematică, din cauza toleranței scăzute față de apă, ca urmare a puterii mici de operare, și în consecință stabilitatea descărcării este puternic influențată de prezența solvenților. Această caracteristică limitează aplicațiile analitice ale surselor de microplasmă în spectrometrie, la analiza directă din probe lichide introduse prin nebulizare pneumatică sau ultrasonică [47,48]. Conceptul cuplajului dintre un evaporator electrotermic miniaturizat ca dispozitiv de introducere a probelor lichide, cu o sursă de microplasmă portabilă de He/Ar-H₂, alimentată de la o baterie, și detecție prin spectrometria de emisie optică (ETV-MPD-OES), a fost rezultatul cercetărilor de pionerat în școala lui Karanassios în Canada [11,13,14]. Această abordare, a permis extinderea aplicațiilor analitice ale microplasmelor, la analize multielementale simultane, la elemente volatile cu linii de rezonanță cu energie de excitare de până la 7 eV, din micro- și nanovolume de probă, cu limite de detecție la nivel de ng ml⁻¹ sau absolute la nivel de pg. Obiectivele cercetării proprii au fost: 1. dezvoltarea de instrumentație miniaturizată inovativă, formată din dispozitive miniaturizate de evaporare electrotermică și o microtorță de plasmă cuplată capacitiv de mică putere și consum redus de argon cu detecție prin spectrometria de emisie optică cu microspectrometre de joasă rezoluție (SSETV-μCCP-OES); 2. Dezvoltarea de metode multielementale simultane cu aplicații în controlul calității alimentelor și controlul calității mediului, care să includă printre altele și determinarea elementelor prioritar periculoase (Cd, Pb, Hg) și nu numai, pentru care nu există studii în literatură. Noutatea și originalitatea studiilor, constă în dezvoltarea și implementarea unui sistem analitic complet miniaturizat ca echipament de laborator, și dezvoltarea de aplicații versatile, pentru domenii de interes precum, controlul alimentelor și a mediului prin determinarea elementelor reprezentative din astfel de probe, ca alternativă viabilă la instrumentația și metodele ICP-OES și GFAAS.

2.2. Instrumentația SSETV- μ CCP-OES complet miniaturizată

A fost dezvoltat și caracterizat un sistem analitic complet miniaturizat de laborator SSETV- μ CCP-OES, brevetat OSIM [50-53] (Fig. 2.1).

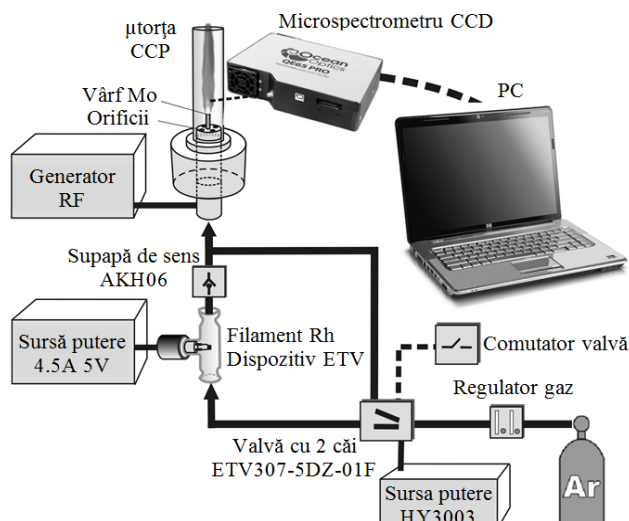


Fig. 2.1. Diagrama schematică a modelului prototip SSETV- μ CCP-OES [52]

Sistemul analitic prototip SSETV- μ CCP-OES, constă dintr-un evaporator electrotermic miniaturizat cu filament de Rh (Babeș-Bolyai Cluj-Napoca, România), o sursă de putere controlată manual HM 7042-6 (Hameg Instruments, Mainhausen, Germania) sau o sursă de putere controlată automat prin soft (Universitatea Tehnică, Cluj-Napoca, România), o microtorță de plasmă cuplată capacitiv cu microelectrod vârf de Mo (INCDO INOE-2000, București, Institutul de Cercetare pentru Instrumentație Analitică, Cluj-Napoca, România), un generator de radiofrecvență free-running miniaturizat 13.56 MHz, 15x17x24 cm³ (Universitatea Tehnică, Cluj-Napoca, România), o sursă de putere continuă HY3003 Mastech, Premier Farnell (Leeds, UK) pentru controlul valvei standard cu două căi SMC EVT307-5DZ-01F-Q, Premier Farnell (Leeds, UK), un microspectrometru Ocean Optics QE65 Pro (Dunedin, SUA), domeniu spectral 190 – 380 nm, semilărgime bandă spectrală de trecere (FWHM 0.4 nm), echipat cu un detector cu sarcină cuplată (CCD) Hamamatsu S7031-10065, răcit la (-20 °C) [52].

O schemă a microtorței μ CCP și a evaporatorului electrotermic miniaturizat este prezentată în Fig. 2.2 [49,50].

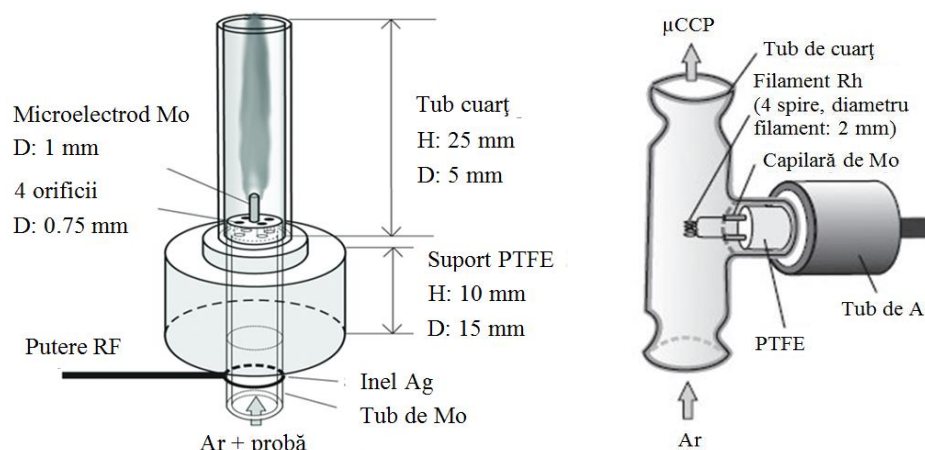


Fig. 2.2. Detaliile constructive ale microtorței de plasmă cuplată capacitiv și a evaporatorului electrotermic miniaturizat [49,50]

Microtorța de plasmă constă dintr-un microelectrod de Mo cu diametrul de 1 mm (Goodfellow, Cambridge, UK), montat într-un suport de PTFE și un tub de cuarț cu diametru interior 5 mm, lungime 25 mm și limită de tăiere 160 nm (H. Baumbach & Co Ltd. Ipswich Suffolk, UK). Un flux de argon cu debitul de $50 - 200 \text{ ml min}^{-1}$ a fost utilizat pentru susținerea descărcării și transportul probei în plasmă. Argonul împreună cu proba intră în plasmă prin 4 orificii cu diametrul de $75 \mu\text{m}$, practicate în suportul de PTFE, pe un cerc cu diametrul de 3 mm, în jurul microelectrodului vârf de Mo. Plasma de putere mică (10 – 30 W), apare sub forma unei descărcări luminescente albastre la vârful microelectrodului, conectat la generatorul miniaturizat de radiofrecvență [49,50]. Spectrul de emisie a fost înregistrat pe domeniul spectral 190 – 380 nm cu microspectrometrul QE65 Pro alimentat de la portul USB al laptopului. Microspectrometrul QE65 Pro este echipat cu un detector Hamamatsu CCD contrailuminat, răcit la $(-20 \text{ }^\circ\text{C})$, ceea ce a permis îmbunătățirea limitelor de detecție prin raportul semnal-fond ridicat. Evaporatorul electrotermic [49,50], constă dintr-o cameră de vaporizare din tuburi de cuarț în formă de T, cu un volum de 2.5 cm^3 , în interiorul căreia este montat filamentul spiralat de Rh, din fir cu diametrul de $250 \mu\text{m}$, de puritate de 99.9% și tratat termic de producător (Goodfellow, Cambridge, UK). Utilizarea filamentului de Rh tratat termic este avantajoasă deoarece, filamentul este ușor maleabil și prelucrabil, respectiv permite efectuarea a cel puțin 2500 – 3000 cicluri termice, fără să devină casant. În plus, Rh este un metal aproape inert chimic față de acidul azotic și apă regală, respectiv nu reține oxigenul, și astfel nu necesită utilizarea hidrogenului care ar duce creșterea semnalului fondului spectral în UV.

2.3. Operarea sistemului analitic SSETV- μ CCP-OES. Caracteristicile spectrului de emisie multielemental

Sistemul analitic a fost operat prin ucarea a 10 μ l de probă pe filamentul de Rh la 100 °C, vaporizarea probei uscate la 1500 °C și înregistrarea a 20 de spectre episod (Fig. 2.3) [50-53].

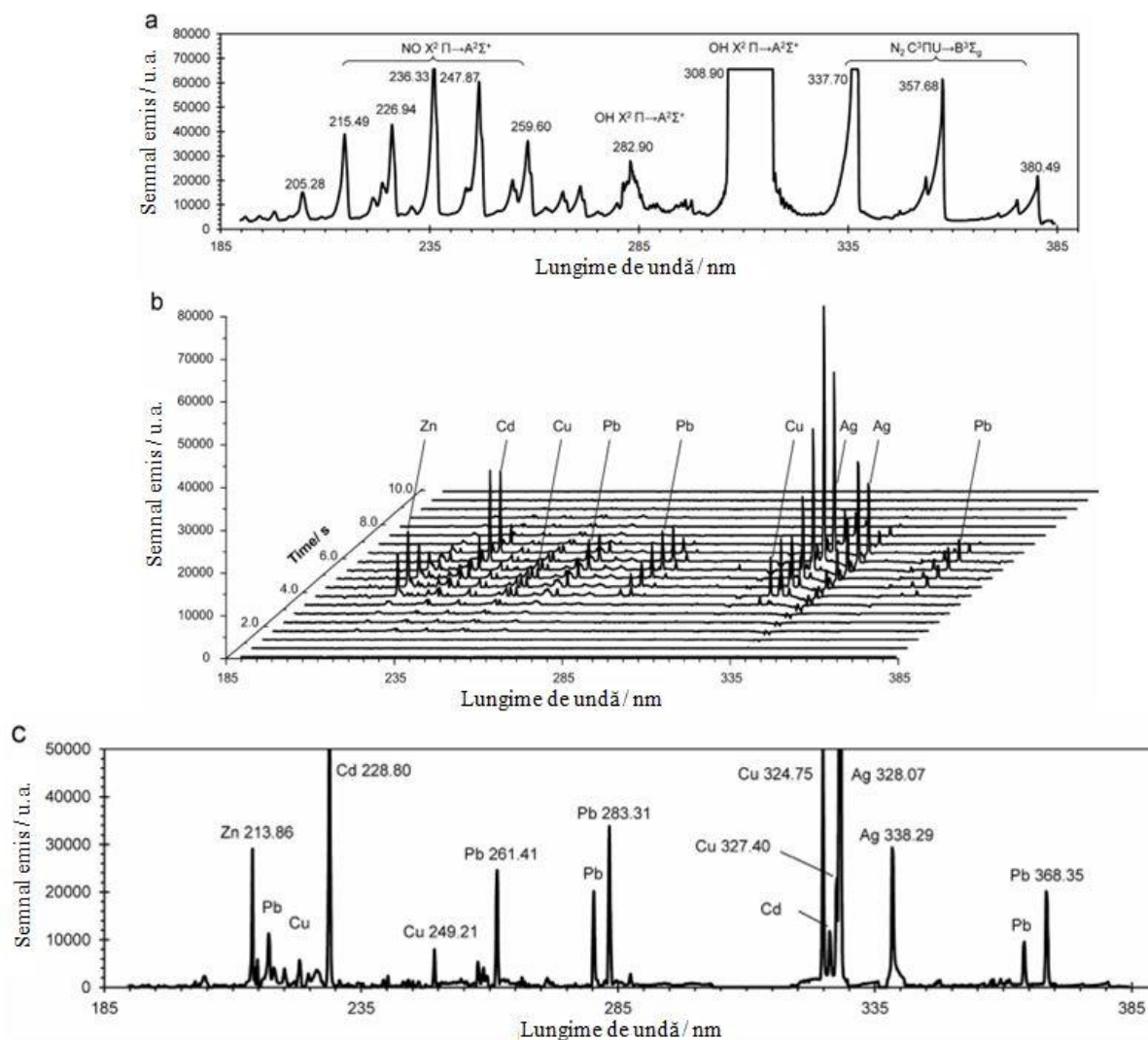


Fig. 2.3. (a) Spectrul de fond al microplamei μ CCP de Ar; (b) Spectrele nete episod înregistrate prin metoda SSETV- μ CCP-OES pentru o soluție multielement de 50 ng ml⁻¹ Ag, Cd, Zn; 200 ng ml⁻¹ Cu, 500 ng ml⁻¹ Pb; (c) Spectrul total de emisie obținut prin însumarea spectrelor episod. Condiții de măsurare: putere plasmă 15 W; debit de Ar 150 ml min⁻¹; înălțime observare plasmă 0.8 mm; timp de integrare per episod 500 ms (20 de spectre) [50]

Spectrul de emisie este unul simplu format din linii atomice de rezonanță și nerezonanță cu energie de excitare de până la 7 eV, ceea ce a permis utilizarea unui microspectrometru de joasă rezoluție (FWHM 0.4 nm).

2.4. Determinarea Cd din alimente prin SSETV- μ CCP-OES: comparație cu metoda GFAAS și cerințele din legislația Europeană

Probele analizate au fost liofilizate și mineralizate în 60% HNO₃ și 2 ml 30% H₂O₂ în vase de PTFE, într-un digestor cu microunde [54]. Condițiile optime de lucru la determinarea Cd din alimente prin metoda SSETV- μ CCP-OES sunt prezentate în Tabelul 2.1 [52].

Tabel 2.1. Condițiile optime de lucru la determinarea Cd din probe de alimente prin metoda SSETV- μ CCP-OES [52].

Dispozitivul de evaporare electrotermică cu filament de Rh	
Volum microprobă	10 μ l
Calibrare adiție standard	0 – 8 ng ml ⁻¹ Cd (5 adaosuri)
Uscare microprobă	Temperatură 100 °C; Timp de uscare 80 s; Tensiune 0.26 V; Intensitate curent 2.11 A
Vaporizare microprobă	Temperatură 1500 °C; Timp de vaporizare 6 s; Tensiune 2.2 V; Intensitate curent 4.77 A
Control temperatură filament de Rh	Controlată prin soft prin tensiunea aplicată; Precizie control temperatură 5% [55]
Modificator de matrice	Nu
Microtorța de plasmă	
Putere	15 W
Debit de Ar	150 ml min ⁻¹
Vizare plasmă	0.8 mm deasupra microelectrodului vârful
Microspectrometrul QE65 Pro	
Mod înregistrare spectre	Spectre episod (High Speed Acquisition)
Număr de spectre episod	20
Timp de integrare/episod	500 ms
Procesare semnal	Înălțime pic la 228.802 nm
Temperatură detector	(-20 °C) Răcire Peltier

Metoda SSETV- μ CCP-OES a fost validată în ceea ce privește cerințele impuse metodelor analitice utilizate în laboratoarele oficiale de control [56-60]. Parametri analitici considerați pentru validare au fost: limita de detecție (LOD), limita de determinare (LOQ), precizia, acuratețea și specificitatea. Rezultatele obținute prin metoda SSETV- μ CCP-OES au fost comparate cu cele determinate prin GFAAS, utilizând testul statistic Bland și Altman [58-62]. Măsurătorile experimentale au demonstrat că metoda SSETV- μ CCP-OES este afectată de interferențele non-spectrale ale matricii multiminerală, care au fost compensate cu succes prin metoda adiției standard. Parametri curbelor de etalonare și limitele de detecție obținute prin metoda SSETV- μ CCP-OES folosind adiția standard sunt prezentate în Tabelul 2.2 [52].

Conform Tabelului 2.2, limitele de detecție găsite prin metoda SSETV- μ CCP-OES pentru 3 probe CRM sunt similare, fiind în intervalul de 0.009 \pm 0.001 mg kg⁻¹ Cd în probe liofilizate.

În metoda GFAAS, LOD a fost de $0.006 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Cd}$ și $0.012 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Cd}$. LOD și LOQ în alimente proaspete, calculate pentru cele două metode și comparate cu valorile MLs [52] pentru diferite categorii de alimente demonstrează faptul că metoda SSETV- μ CCP-OES satisface cerințele Comisiei Europene în ceea ce privește determinarea Cd, deoarece LOD și LOQ sunt de 15 – 160, respectiv 8 – 80 de ori mai mici decât valorile MLs pentru alimentele analizate [57]. Limita de detecție și de determinare obținute prin metoda SSETV- μ CCP-OES sunt similare cu cele obținute prin metoda GFAAS, respectiv similare cu cele raportate pentru alte surse de microplasmă [30,50,63-68]. Tabelul 2.3 arată că metoda SSETV- μ CCP-OES asigură grade de regăsire de $103 \pm 15\%$ la analiza probelor CRM, similare cu metoda GFAAS ($101 \pm 8\%$) dacă se utilizează metoda standardului de adiție pentru compensarea efectelor de matrice [53]. Justețea metodei dezvoltate este de $(-3) - (+7.3)\%$. Metoda SSETV- μ CCP-OES satisface cerințele Comisiei Europene privind determinarea Cd în alimente [59].

Tabelul 2.4 prezintă rezultatele măsurătorilor în studiul de repetabilitate, realizate pe probe test de alimente [52]. Precizia determinărilor prin SSETV- μ CCP-OES a fost în intervalul 4.0 – 14.0% pentru concentrații ale Cd sub MLs și de 0.8 – 6.0%, pentru conținuturi de Cd apropiate sau peste valorile MLs. Metoda propusă satisface cerințele din decizia 2007/333/EC, în ceea ce privește precizia, deoarece indicii HorRat au fost < 2 , și incertitudinea măsurărilor $U < U_f$ [59]. Precizia metodei SSETV- μ CCP-OES este similară cu cea din GFAAS (0.6 – 10.0%). Testul Bland și Altman a arătat că nu sunt diferențe semnificative între mediile rezultate prin cele două metode, pentru un nivel de încredere de 95% [52].

2.5. Determinarea multielementală simultană din probe de sol prin SSETV- μ CCP-OES: comparație cu metoda ICP-OES

Metoda SSETV- μ CCP-OES fost verificată prin metoda ICP-OES, folosind instrumentul SPECTRO CIROS^{CCD} (Spectro, Kleve, Germania). Descrierea instrumentației și condițiile de lucru sunt prezentate în Tabelul 2.5. Limitele de detecție în lichid și solid obținute prin metoda SSETV- μ CCP-OES comparativ cu metoda ICP-OES sunt prezentate în Tabelul 2.5 [53]. În același tabel sunt prezentate comparativ valorile normale ale elementelor în sol, în acord cu HG 756/1997 [68]. Limitele de detecție în SSETV- μ CCP-OES sunt mai bune decât cele obținute în ICP-OES pentru elementele cu energie mai mică de excitare (Ag, Cu, Pb și Zn), similare pentru Hg, Sb, Sn și mai slabe pentru elementele mai greu excitabile (As și Cd). Mercurul poate fi determinat numai la concentrații mai mari de 1 mg kg^{-1} , valoare care corespunde limitei de alertă pentru soluri sensibile, conform HG 756/1997 [68].

Tabel 2.2. Parametri curbelor de calibrare, limitele de detecție și de determinare ale Cd obținute prin SSETV- μ CCP-OES folosind adiția standard în probe CRM liofilizate [52].

CRM	Panta (m) (ml ng ⁻¹)	Intersecția	r	S _{y/x}	LOD (ng ml ⁻¹)	LOD (mg kg ⁻¹)	LOQ (mg kg ⁻¹)
IC-CS-CR-2	291	1081	0.9994	32	0.33	0.010	0.020
BCR-185R	258	1103	0.9995	22	0.25	0.008	0.015
IAEA-359	238	313	0.9991	25	0.38	0.010	0.019
Media			0.9993±0.0002		0.32±0.07	0.009±0.001	0.018±0.003

Tabel 2.3. Rezultate la determinarea Cd în unele materiale certificate de referință analizate prin SSETV- μ CCP-OES și GFAAS [52]

Material certificat de referință	Valoare certificată±U (mg kg ⁻¹)	Valoare găsită±U (mg kg ⁻¹)		Grad de regăsire (%)	
		SSETV- μ CCP-OES	GFAAS	SSETV- μ CCP-OES	GFAAS
IC-CS-CR-2	0.196	0.210±0.018	0.203±0.008	107±8	104±4
BCR-185r	0.544±0.017	0.552±0.031	0.555±0.030	101±6	102±5
IRMM-804	1.61±0.07	1.71±0.15	1.57±0.09	106±9	97±6
IAEA-359	0.12±0.05	0.13±0.03	0.13±0.01	107±25	108±8
DOLT-4	24.3±0.8	24.4±1.6	24.6±0.6	100±6	101±3
TORT-2	26.7±0.6	25.9±2.2	26.0±0.8	97±8	97±3
BCR-191	0.0284±0.0014	0.0289±0.0032	0.0271±0.0018	102±11	95±7
NIM- GBW10011	0.0184±0.004	0.019±0.005	0.019±0.003	105±26	105±16
Grad mediu de regăsire (%)				103±15	101±8

Tabel 2.4. Rezultate obținute (mg kg^{-1}) la determinarea Cd în probe test alimentare prin
SSETV- μ CCP-OES și GFAAS ($n = 5$) [52]

Probă	GFAAS		SSETV- μ CCP-OES				Raport HorRat	U_f
	Medie (mg kg^{-1})	u (mg kg^{-1})	Medie (mg kg^{-1})	u (mg kg^{-1})	RSD (%)	PRSD (%)		
Soia	0.015	0.001	0.015	0.001	6.7	29.8	0.22	0.005
Cartof 1	0.199	0.020	0.205	0.020	9.8	20.1	0.49	0.037
Cartof 2	0.219	0.005	0.219	0.006	2.7	20.0	0.14	0.039
Ciuperci 1	0.494	0.015	0.485	0.030	6.2	17.7	0.35	0.087
Ciuperci 2	0.648	0.004	0.656	0.008	1.2	16.9	0.07	0.098
Spanac	0.759	0.022	0.747	0.039	5.2	16.6	0.31	0.112
Salată	0.743	0.009	0.765	0.006	0.8	16.5	0.05	0.115
Făină grâu 1	0.040	0.002	0.044	0.002	4.5	25.4	0.18	0.010
Făină grâu 2	0.020	0.002	0.019	0.002	10.5	28.8	0.36	0.006
Tărâțe	0.180	0.004	0.192	0.002	1.0	20.3	0.05	0.035
Brânză vegetală	0.026	0.001	0.026	0.001	3.8	27.5	0.14	0.005
Ficat pui 1	0.155	0.004	0.159	0.008	5.0	20.9	0.24	0.029
Ficat pui 2	0.165	0.006	0.161	0.005	3.1	20.9	0.15	0.029
Pateu ficat porc	0.079	0.005	0.079	0.011	14.0	23.2	0.60	0.016
File de porc	0.048	0.003	0.054	0.003	5.6	24.6	0.23	0.011
Carne pui	0.040	0.001	0.040	0.001	2.5	25.7	0.10	0.008
File de crap	0.025	0.002	0.023	0.003	13.0	28.0	0.46	0.005

Rezultatele obținute în studiul de acuratețe au evidențiat o bună concordanță între valorile obținute prin SSETV- μ CCP-OES și valorile certificate, respectiv rezultatele obținute prin ICP-OES (Tabelul 2.6) [53]. Tabelele 2.7 și 2.8, prezintă rezultatele obținute la analiza unor probe test de sol prin metodele SSETV- μ CCP-OES și ICP-OES [53]. Testele statistice (t) și (F) au indicat că media rezultatelor și precizia măsurărilor obținute prin metoda SSETV- μ CCP-OES sunt similare cu cele obținute în metoda standard ICP-OES, pentru un nivel de încredere de 95% [53].

Tabel 2.5. Limitele de detecție la analiza multielementală simultană din microprobe de sol prin SSETV- μ CCP-OES și ICP-OES, comparativ cu valorile normale în sol [53].

Element	λ /nm	E_{ex} /eV	Domeniu calibrare/ $\mu\text{g ml}^{-1}$	SSETV- μ CCP-OES						ICP-OES ^a			Valoare normală în sol/ mg kg^{-1f}
				Coef. de corel. (r)	$RSDB/\%$ ^b	SBR^c	$LOD/\text{ng ml}^{-1}$	LOD/pg^d	$LOD/\text{mg kg}^{-1e}$	Coef. de corel. (r)	$LOD/\text{ng ml}^{-1}$	$LOD/\text{mg kg}^{-1e}$	
As	193.759	6.40	0 – 10	0.9998	0.5	0.40	40	400	1.0	1.000	5.0	0.13	5
Ag	328.068	3.78	0 – 10	0.9975	0.3	6.20	1.5	15	0.04	1.000	5.6	0.14	2
Cd	340.365	7.37	0 – 10	0.9990	0.3	0.50	20	200	0.50	1.000	1.0	0.03	1
	214.438												
Cu	324.754	3.81	0 – 10	0.9990	1.5	25	1.8	18	0.05	0.9998	8.2		20
Hg	253.652	4.89	0 – 10	0.9986	0.7	1.40	15	150	0.38	0.9987	15	0.38	0.1
Pb	368.346	4.33	0 – 10	0.9995	0.3	0.45	20	200	0.50	0.9999	35	2.0	20
	220.351												
Sb	217.581	5.69	0 – 10	0.9990	1.6	1.40	34	340	0.85	0.9990	32	0.80	5
	206.833												
Sn	326.233	4.78	0 – 10	0.9990	1.2	8.20	4.4	44	0.11	0.9975	5.8	0.15	20
	189.991												
Zn	213.856	5.80	0 – 10	0.9997	0.7	7.00	3.0	30	0.08	1.000	8.4	0.21	100

^a Metodă dezvoltată în laboratorul nostru cu spectrometrul Spectro CIROSCCD cu nebulizare pneumatică fără desolvatare.

^b Deviația relativă standard procentuală a fondului calculată din 20 de spectre episod.

^c Raport semnal-fond pentru o concentrație $1 \mu\text{g ml}^{-1}$ element.

^d Limita de detecție absolută calculată pentru un volum de $10 \mu\text{l}$ probă.

^e Limita de detecție calculată pentru 2 g probă mineralizată și diluată la 50 ml .

^f Valori normale în sol conform legislației din România (H.G.756/1997) [68].

Tabel 2.6. Rezultate la analiza CRMs de sol și sedimente prin SSETV- μ CCP-OES și ICP-OES (medie \pm U^a, n=3 măsurări paralele) [53].

CRM		Ag	As	Cd	Cu	Hg	Pb	Sb	Sn	Zn
RTC	Val. certificată	75.2 \pm 1.57	123 \pm 5.4	140 \pm 3.28	277 \pm 6.03	28.0 \pm 1.13	86.9 \pm 2.42	139 \pm 13.9	93.5 \pm 3.24	724 \pm 21.2
CRM048- 050G sol	SSETV- μ CCP-OES	75.3 \pm 0.95	128 \pm 6.0	141 \pm 5.23	271 \pm 8.09	27.0 \pm 2.85	89.0 \pm 4.40	141 \pm 18.0	94.4 \pm 6.54	752 \pm 26.6
	ICP-OES	75.8 \pm 0.87	130 \pm 8.0	141 \pm 5.75	268 \pm 9.05	26.0 \pm 3.21	88.9 \pm 5.40	126 \pm 16.8	98.9 \pm 6.32	762 \pm 28.1
CRM0025- 050 sol	Val. certificată	-	339 \pm 51.1	369 \pm 46.3	7.76 \pm 1.68	99.8 \pm 31.7	1447 \pm 203	-	-	51.8 \pm 8.29
	SSETV- μ CCP-OES	-	345 \pm 26.2	353 \pm 25.1	9.67 \pm 2.90	96.1 \pm 23.8	1544 \pm 250	-	-	49.9 \pm 10.1
LGC 6141 sol	ICP-OES	-	331 \pm 25.2	348 \pm 22.8	9.85 \pm 2.80	113 \pm 20.1	1641 \pm 222	-	-	58.9 \pm 7.20
	Val. certificată	-	13.2 \pm 3.5	-	51.1 \pm 13	-	75.8 \pm 16	-	-	169 \pm 39
BCR-280R sediment de lac	SSETV- μ CCP-OES	-	14.2 \pm 2.1	-	52.8 \pm 6.0	-	76.6 \pm 10.1	-	-	175 \pm 20
	ICP-OES	-	14.3 \pm 2.2	-	57.5 \pm 7.0	-	67.5 \pm 9.1	-	-	161 \pm 15
ERM-CC141 sol	Val. certificată	-	33.4 \pm 2.9	0.85 \pm 0.10	53 \pm 6	1.46 \pm 1.20	-	-	9.5 \pm 1.7	224 \pm 25
	SSETV- μ CCP-OES	-	27.7 \pm 6.1	0.82 \pm 0.20	54 \pm 6	1.31 \pm 0.35	-	-	9.1 \pm 1.9	224 \pm 6
LGC 6135 sol	ICP-OES	-	29.1 \pm 5.3	0.80 \pm 0.20	56 \pm 6	1.50 \pm 0.25	-	-	8.8 \pm 1.9	223 \pm 4
	Val. certificată	-	7.5 \pm 1.4	0.25 \pm 0.05	14.4 \pm 1.4	-	32.2 \pm 1.4	-	-	57 \pm 4
NCSDC 78301 sediment de râu	SSETV- μ CCP-OES	-	9.0 \pm 1.7	<LOD	15.1 \pm 2.0	-	33.4 \pm 3.5	-	-	55 \pm 6
	ICP-OES	-	7.8 \pm 1.2	0.28 \pm 0.10	15.4 \pm 1.2	-	30.1 \pm 2.6	-	-	55 \pm 6
BCR-280R sediment de lac	Val. certificată	-	66 \pm 12	-	105 \pm 5	3.2 \pm 0.4	391 \pm 16	-	(35)	316 \pm 41
	SSETV- μ CCP-OES	-	58 \pm 10	-	110 \pm 10	-	396 \pm 15	-	35 \pm 3	320 \pm 30
Regăsire/ % medie \pm U ^a	ICP-OES	-	65 \pm 8	-	118 \pm 17	2.9 \pm 0.6	406 \pm 20	-	37 \pm 3	298 \pm 20
	Val. certificată	-	56 \pm 10	2.45 \pm 0.3	53 \pm 6	0.22 \pm 0.04	79 \pm 12	-	-	(251)
Regăsire/ % medie \pm U ^a	SSETV- μ CCP-OES	100 \pm 2	53 \pm 6	2.20 \pm 0.4	63 \pm 15	<LOD	84 \pm 11	-	-	265 \pm 20
	ICP-OES	101 \pm 1	55 \pm 6	2.15 \pm 0.4	59 \pm 7	<LOD	83 \pm 6	-	-	275 \pm 25
Regăsire/ % medie \pm U ^a	Val. certificată	-	33.4 \pm 2.9	0.85 \pm 0.10	53 \pm 6	1.46 \pm 1.20	-	-	9.5 \pm 1.7	224 \pm 25
	SSETV- μ CCP-OES	-	27.7 \pm 6.1	0.82 \pm 0.20	54 \pm 6	1.31 \pm 0.35	-	-	9.1 \pm 1.9	224 \pm 6
Regăsire/ % medie \pm U ^a	ICP-OES	-	29.1 \pm 5.3	0.80 \pm 0.20	56 \pm 6	1.50 \pm 0.25	-	-	8.8 \pm 1.9	223 \pm 4
	SSETV- μ CCP-OES	100 \pm 2	98 \pm 16	96 \pm 18	107 \pm 16	92 \pm 23	104 \pm 11	101 \pm 13	98 \pm 16	101 \pm 10
Regăsire/ % medie \pm U ^a	ICP-OES	101 \pm 1	98 \pm 14	98 \pm 23	111 \pm 14	102 \pm 17	101 \pm 10	91 \pm 14	99 \pm 16	101 \pm 8

^a U – este incertitudinea extinsă pentru 95% interval de încredere.

Tabel 2.7. Rezultate (medie±U, mg kg⁻¹) obținute prin SSETV-μCCP-OES și ICP-OES pentru metale în sol contaminat de industria metalelor neferoase [53].

Probă	Metodă	Ag	As	Cd	Cu	Pb	Sb	Sn	Zn
1	SSETV-μCCP-OES	17.2±0.6	90.4±4.4	21.0±3.6	1062±35	4560±164	108±10	23.2±1.8	428±16
	ICP-OES	16.9±0.8	90.9±0.6	23.1±1.6	1070±21	4475±90	100±10	23.3±0.4	424±12
2	SSETV-μCCP-OES	2.13±0.30	422±50	11.1±1.0	1498±26	1154±20	57.0±8.0	18.4±1.9	622±14
	ICP-OES	1.87±0.25	417±30	10.4±0.8	1488±35	1167±25	46.8±9.0	20.7±1.4	653±28
3	SSETV-μCCP-OES	5.53±0.26	149±6	10.8±0.5	573±18	2405±26	69.1±9.0	20.6±2.1	1447±151
	ICP-OES	5.48±0.20	147±8	9.9±0.6	566±17	2424±28	65.0±7.0	18.3±0.6	1480±120
4	SSETV-μCCP-OES	14.8±0.8	206±15	5.50±0.25	272±16	6447±100	113±15	21.3±3.1	942±20
	ICP-OES	14.2±0.6	192±12	5.30±0.40	260±20	6549±100	103±18	20.2±2.5	931±30

^a U – este incertitudinea extinsă pentru 95% interval de încredere.

Tabel 2.8. Rezultate (mg kg⁻¹) la determinarea Hg în probe de sol prin SSETV-μCCP-OES și ICP-OES [53]

Proba	SSETV-μCCP-OES medie±U ^a	ICP-OES medie±U ^a
1	1.21±0.35	1.23±0.24
2	4.31±0.30	4.27±0.22
3	17.1±1.2	18.0±1.3
4	34.8±1.8	32.8±2.3

^a U – este incertitudinea extinsă pentru 95% interval de încredere.

2.6. Concluzii

A fost demonstrat că noul sistem analitic SSETV- μ CCP-OES este util pentru determinarea elementelor volatile cu energie de excitare a liniilor de rezonanță de până la 7 eV, la limite de detecție de ordinul ng ml⁻¹ sau pg. Pe baza sistemului analitic SSETV- μ CCP-OES a fost dezvoltată o metodă de determinare a Cd din alimente, cu performanțe similare cu cele ale metodei standardizate GFAAS. Metoda propusă satisface cerințele din legislația europeană privind performanțele analitice ale metodelor utilizate în laboratoare de control a calității. De asemenea, a fost dezvoltată o metodă multielementală simultană de determinare a elementelor din probe de sol, care oferă performanțe analitice similare cu metoda tradițională ICP-OES cu nebulizare pneumatică. Deși spectrul de emisie al elementelor este unul simplu, ceea ce pare un dezavantaj din punctul de vedere al versatilității analitice, acest lucru este de fapt un avantaj deoarece a permis utilizarea unui microspectrometru de joasă rezoluție, pentru înregistrarea spectrelor de emisie. Noul sistem analitic și metodele dezvoltate sunt atractive și prezintă următoarele avantaje, față de metoda tradițională ICP-OES: (i) Simplitatea prelucrării și introducerii probei în microplasmă; (ii) Limite de detecție similare sau mai bune comparativ cu nebulizarea pneumatică; (iii) Costuri scăzute în ceea ce privește realizarea și întreținerea instrumentației, ca urmare a puterii mici de operare a plasmei și consumului mai mic de Ar comparativ cu ICP-OES. Cercetările efectuate au permis lărgirea ariei de aplicabilitate a surselor de microplasmă și a instrumentației aferente la determinări elementale în microprobe lichide, inclusiv a elementelor prioritar periculoase (Cd, Hg, Pb) în matrici complexe de alimente și probe de mediu. Totuși, s-a constatat că metodele analitice SSETV- μ CCP-OES sunt afectate de efecte de matrice non-spectrale datorate Al, Fe, elementelor alcaline și alcalino-pamâtoase, ceea ce a necesitat utilizarea metodei adiției standard, în locul calibrării externe. Evitarea efectelor non-spectrale continuă să reprezinte o provocare pentru sursele de microplasmă, și necesită cercetări în continuare prin folosirea unor metode de separare și preconcentrare bazate pe microextracția lichid-lichid și difuzia cu gradient în straturi subțiri.

**CAP. III. METODĂ DE DETERMINARE A MERCURULUI DIN ALIMENTE
BAZATĂ PE GENERAREA DE VAPORI RECI ȘI DETECȚIE PRIN
SPECTROMETRIA DE EMISIE OPTICĂ ÎN MICROTORȚA DE PLASMĂ
CUPLATĂ CAPACITIV: CARACTERIZARE ANALITICĂ ȘI COMPARAȚIE CU
TD-AAS ȘI CERINȚELE LEGISLAȚIEI EUROPENE**

3.1. Situația la nivel internațional. Ipoteze de lucru și obiective

Mercurul alături de Cd și Pb este un element prioritar periculos în toate formele sale, fiind extrem de toxic, și drept urmare trebuie monitorizat la concentrații extrem de mici în probe de mediu, probe biologice și probe alimentare. În consecință, monitorizarea mercurului continuă să fie de interes și face obiectul multor studii privind riscul de expunere, dezvoltarea metodelor de prelucrare a probelor și dezvoltarea instrumentației analitice [56,69-79]. Determinarea Hg este o provocare pentru laboratoare, iar cerințele generale privind performanțele metodelor analitice, impuse laboratoarelor de control sunt reglementate la nivel european [58-60]. Metodele spectrale folosite în laborator pentru determinarea Hg din pește și alimente sunt CV-AAS [80-89], CV-AFS [80-89], CV-ICP-OES [90,91], CV-ICP-MS [92-94], TD-AAS [95-102], HPLC-ICP-MS și GC-ICP-MS [103,104].

În ultimii 10 ani, pe lângă instrumentația clasică de laborator, a fost investigată tehnologia microplasmelor în vederea dezvoltării de metode analitice ieftine, dar robuste și sensibile pentru determinarea Hg după derivatizare la vapori reci [105-109].

În concordanță cu interesul la nivel mondial a fost investigată și caracterizată analitic o metodă de înaltă sensibilitate de determinare a mercurului într-o gamă variată de alimente, bazată pe generarea la vapori reci cu soluție de SnCl₂ 20%, stabilizată în 15% HCl și detecție cu un sistem analitic complet miniaturizat, format dintr-o microtorță de plasmă cuplată capacitiv de mică putere și debit redus de Ar (10 – 20 W, 150 – 200 ml min⁻¹) și un microspectrometru de joasă rezoluție (0.4 nm FWHM). Noutatea constă în interfațarea preconcentrării *on-line* a vaporilor de mercur pe un microcolector cu filament de aur cu microtorța de plasmă, care a contribuit la o îmbunătățire remarcabilă a sensibilității metodei, care depășește sistemele analitice tradiționale bazate pe emisie, absorbție și fluorescență atomică. De asemenea s-a avut în vedere comparația cu metodele tradiționale TD-AAS și CV-AFS, respectiv comparația cu cerințele impuse de Comisia Europeană la determinarea mercurului din alimente. Metoda CV- μ CCP-OES a fost aplicată nu numai la alimente marine, dar și la alimente de origine terestră vegetală și animală.

3.2. Instrumentația CV- μ CCP-OES complet miniaturizată

Determinările experimentale au fost efectuate pe un model prototip CV- μ CCP-OES cu și fără preconcentrare a vaporilor de mercur, care este brevetat OSIM Fig. 3.1) [110,111].

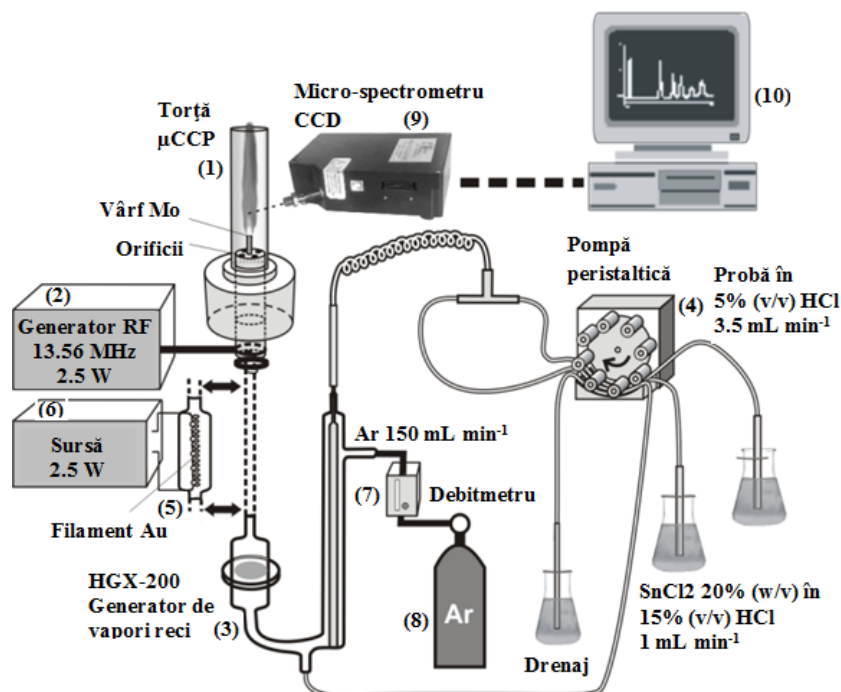


Fig. 3.1. Diagrama schematică a sistemului analitic miniaturizat CV- μ CCP-OES cu și fără microcolector de aur [54,111]

Metoda CV- μ CCP-OES se bazează pe convertirea Hg^{2+} la vapori reci (Hg^0) prin amestecarea probei în mediu de HCl în flux continuu cu o soluție de SnCl_2 în mediu de HCl într-un generator de vapori reci. Vaporii de mercur sunt purjați din faza lichidă cu fluxul de Ar în microplasmă, unde are loc excitarea acestora și măsurarea semnalului de emisie la lungimea de undă 253.652 nm cu un microspectrometru. În funcție de concentrația Hg în probe, sistemul CV- μ CCP-OES a fost operat în două moduri: 1. *Operarea fără preconcentrare a vaporilor de mercur* [54] pentru analiza de probe de pește; 2. *Operarea cu preconcentrarea on-line a vaporilor de mercur* [111] la analiza probelor alimentare cu concentrație foarte scăzută de Hg. Condițiile de operare sunt prezentate în Tabelul 3.1 [105,108]. În procedura fără preconcentrare fluxul de probă a fost amestecat cu reactivul de derivatizare. În procedura cu preconcentrare, vaporii de Hg au fost preconcentrați din 25 ml de probă, urmată de desorbția termică prin încălzirea filamentului de Au și introducerea vaporilor în plasmă de către un flux de Ar. Au fost înregistrate 20 de spectre episod ale emisie Hg la linia 253.652 nm. Corecția de fond a fost efectuată pe fiecare episod pe baza unui spectru post-desorbție, iar semnalul net a fost obținut prin însumarea emisiilor episod corectate.

Tabel 3.1. Condițiile utilizate la determinarea mercurului din alimente prin metoda CV- μ CCP-OES

Etapă/parametri	Procedură fără preconcentrare. Probe de pește [54]	Procedură cu preconcentrare. Alte alimente [111]
Generare vapori chimici		
Concentrație HCl în probă	5% (v/v) HCl	5% (v/v) HCl
Concentrația agentului de derivatizare	20% (m/v) SnCl ₂ în 15% (v/v) HCl	20% (m/v) SnCl ₂ în 15% (v/v) HCl
Debit probă prin generatorul HGX-200	3.5 ml min ⁻¹	3.5 ml min ⁻¹
Debit agent de derivatizare	1 ml min ⁻¹	1 ml min ⁻¹
Timp de spălare între probe	40 s cu 5% (v/v) HCl	40 s cu 5% (v/v) HCl
Microtorța de plasmă și măsurare semnal Hg		
Putere plasmă	10 W	20 W
Debit de argon	150 ml min ⁻¹	200 ml min ⁻¹
Înălțime de observare plasmă	1.8 mm	1 mm
Lungime de undă	253.652 nm	253.652 nm
Timp de integrare semnal	8 s	8 s (semnale episod)
Măsurare semnal	Înălțime pic	Înălțime pic tranzitoriu din primul episod
Corecție de fond	Model liniar două puncte	Model liniar două puncte pe baza semnalului fondului într-un episod post-desorbție mercur
Etalonare	Externă 0 – 6 μ g l ⁻¹ Hg (n=8)	Externă 0 – 10 ng l ⁻¹ Hg (n=12)
Volum probă preconcentrare	-	25 ml
Încălzire filament de aur	-	Tensiune: 5 V; Intensitate curent: 1.5 A; Timp încălzire: 5 s

3.3. Descrierea probelor și preparare

Au fost analizate un număr de 10 probe de carne de pește de soiuri diferite și 75 de probe de vegetale și carne, care au fost liofilizate și mineralizate în acid azotic și apă oxigenată în digesterul cu microunde. Digestul a fost adus în mediu de 5% (v/v) HCl, după care s-a aplicat determinarea prin CV- μ CCP-OES și CV-AFS. Determinările prin TD-AAS au fost realizate doar pe carnea de pește direct în solid [54,111].

3.4. Validarea metodei CV- μ CCP-OES la determinarea Hg în alimente

Pentru validarea metodei CV- μ CCP-OES a fost realizată o comparație cu metoda TD-AAS de determinare a Hg direct din solid [112]. Aplicabilitatea metodei CV- μ CCP-OES la determinarea Hg din alimente a fost verificată pe mușchi de pește, alimente de origine animală, legume și fructe în acord cu deciziile Comisiei Europene 2002/657/EC, 2007/333/EC și 2011/836/EU [58-60]. Parametri analitici considerați pentru validare au fost: LOD, LOQ, precizia și acuratețea.

Caracteristicile curbelor de calibrare, LOD și LOQ pentru sistemul CV- μ CCP-OES cu și fără preconcentrarea Hg, comparativ cu metoda TD-AAS sunt prezentate în Tabelul 3.2. În acord cu datele din Tabelul 3.2, valorile LOD și LOQ ale metodei propuse CV- μ CCP-OES la analiza cărnii de pește sunt de 160, respectiv 55 de ori mai mici decât concentrația maximă admisă ($500 \mu\text{g kg}^{-1}$), și metoda satisface cerința din Decizia 2007/333/EC [59]. Metoda CV- μ CCP-OES are LOD și LOQ mai bune decât metoda TDAAS calculate pentru 50 mg probă solidă analizată [54]. Prin aplicarea preconcentrării Hg pe microcolectorul cu filament de Au se obține o îmbunătățire substanțială a LOD și LOQ a metodei CV- μ CCP-OES. În aceste condiții, metoda CV- μ CCP-OES poate fi aplicată la determinarea Hg în legume, fructe, diferite tipuri de carne, orez și pâine. Limita de detecție a metodei CV- μ CCP-OES cu preconcentrare este mai bună decât cea raportată în literatură, pentru metodele tradiționale utilizate la determinarea Hg din probe biologice și alimente, cu și fără preconcentrare [81,83,92,95,96,113].

Rezultatele obținute la determinarea Hg prin CV- μ CCP-OES din probe CRM de pește fără preconcentrare, comparativ cu TD-AAS și din probe CRM de pâine neagră, carne de pui, mere, varză și morcovi obținute prin CV- μ CCP-OES cu preconcentrare, sunt prezentate în Tabelul 3.3 [54,111]. Conform datelor prezentate în Tabelul 3.3, metoda CV- μ CCP-OES satisface cerința privind acuratețea determinării Hg din alimente, deoarece diferențele dintre valorile găsite și cele certificate sunt sub $\pm 10\%$, după cum este indicat în Decizia 2002/567/EC [58].

3.5. Analiza de probe reale la determinarea Hg din alimente. Repetabilitatea metodei CV- μ CCP-OES

Rezultatele obținute la determinarea mercurului din alimente, care au impus preconcentrarea sunt prezentate în Tabelul 3.4, iar cele din 10 probe test de mușchi de pește prin CV- μ CCP-OES fără preconcentrare, comparativ cu TD-AAS sunt prezentate în Tabelul 3.5 [54,111].

Tabel 3.2. Caracteristicile curbelor de calibrare, limitele de detecție și limitele de determinare ale Hg prin CV- μ CCP-OES cu și fără preconcentrarea vaporilor de mercur comparativ cu metoda TD-AAS direct din solid [54,111]

Metoda	Procedura	Domeniu de calibrare (ng l ⁻¹)	Sensibilitate de calibrare (Semnal înălțime pic/ng l ⁻¹)	Coeficient de corelație liniară (r)	LOD				Referință
					(ng l ⁻¹)	(μ g kg ⁻¹)	(ng l ⁻¹)	(μ g kg ⁻¹)	
CV- μ CCP-OES	Fără preconcentrare	0 – 6000	3.690±0.034	0.9999	12	3	36	8	[236]
CV- μ CCP-OES	Cu preconcentrare	0 – 10	1432±18	0.9998	0.02	0.005	0.06	0.015	[291]
TD-AAS	Direct din solid	0 – 25	1.21x10 ⁷ ±211097	0.9997	-	10	-	30	[291]

Tabel 3.3. Rezultate obținute la determinarea Hg în materiale standard certificate de alimente prin CV- μ CCP-OES cu și fără preconcentrare *on-line* a vaporilor de mercur prin amalgamare pe filamentul de aur comparativ cu metoda TD-AAS direct în solid [54,111]

Material de referință	U.M.	Valoare certificată±U ^a	Valoare găsită±U ^a (n=5)		Procedură CV- μ CCP-OES	Referință
			CV- μ CCP-OES	TDAAS		
BCR-463 Tuna Fish	mg kg ⁻¹	2.85±0.16	2.83±0.11	2.78±0.06	Fără preconcentrare	[236]
DOLT-4 Dogfish liver	mg kg ⁻¹	2.58±0.22	2.58±0.04	2.63±0.09	Fără preconcentrare	[236]
TORT-2 Lobster Hepatopaneas	mg kg ⁻¹	0.27±0.06	0.29±0.02	0.28±0.02	Fără preconcentrare	[236]
BCR-191 Brown Bread	μ g kg ⁻¹	2.00 ^b	1.95±0.08	-	Cu preconcentrare ^b	[291]
GBW-10018 Chicken	μ g kg ⁻¹	3.6±1.5	3.6±0.2	-	Cu preconcentrare ^b	[291]
GBW-10019 Apple	μ g kg ⁻¹	2.00 ^b	1.90±0.02	-	Cu preconcentrare ^b	[291]
IAEA-359 Cabbage	μ g kg ⁻¹	13±2	12±1	-	Cu preconcentrare ^b	[291]
IC-CS-CR-2 Carrot Root	μ g kg ⁻¹	4.3 ^b	4.2±0.2	-	Cu preconcentrare ^b	[291]

^a U – este incertitudinea extinsă pentru un nivel de încredere de 95%; ^b Preconcentrare vapori de Hg din 25 ml de probă pe filament de aur.

Tabel 3.4. Rezultate obținute la determinarea Hg în alimente prin CV- μ CCP-OES cu preconcentrare *on-line* prin amalgamare pe filamentul de aur [111]

Probă	Nr. eșantioane	U.M.	Conținut					U_f^b
			Min	Max	Medie	s_r^a	RSD (%) ^a	
Carne de pui	6	$\mu\text{g kg}^{-1}$	2.34	4.42	3.36	0.04-0.08	0.9-3.6	0.47
Morcovi, țelină, păstârnac, pătrunjel	8	$\mu\text{g kg}^{-1}$	11.0	20.4	15.6	0.2-0.5	0.9-2.9	2.2
Roșii, ardei, castraveți	11	$\mu\text{g kg}^{-1}$	1.87	3.35	2.4	0.03-0.11	1.3-4.4	0.37
Ceapă	5	$\mu\text{g kg}^{-1}$	12.5	15.9	14.3	0.2-0.3	1.3-2.5	2.5
Varză	8	$\mu\text{g kg}^{-1}$	2.23	9.11	5.0	0.06-0.28	0.7-5.3	0.44
Cartofi	5	$\mu\text{g kg}^{-1}$	10.6	11.7	11.2	0.2-0.3	1.8-2.6	2.2
Struguri albi și negri	5	$\mu\text{g kg}^{-1}$	3.18	4.23	3.57	0.05-0.07	0.9-1.9	0.15
Mere, pere, piersici, nectarine	12	$\mu\text{g kg}^{-1}$	1.25	2.53	1.76	0.03-0.09	1.7-6.0	0.25
Pâine albă și neagră	5	$\mu\text{g kg}^{-1}$	0.57	1.84	1.25	0.04-0.08	3.8-9.0	0.11
Orez	5	$\mu\text{g kg}^{-1}$	20.0	25.2	22.8	0.2-0.6	0.9-2.2	4.1
Salată verde	5	$\mu\text{g kg}^{-1}$	0.75	2.60	1.70	0.05-0.07	2.0-7.7	0.15

^a s_r și RSD – deviația standard și deviația relativă standard a repetabilității (n=5 mineralizări complete/secvențe de analiză pentru fiecare probă).

^b Valoarea maximă a incertitudinii standard calculată pentru cea mai mică concentrație din domeniul de interes.

Tabel 3.5. Rezultate (mg kg^{-1}) la determinarea Hg în probe test de țesut de pește prin CV- μ CCP-OES fără preconcentrare și TD-AAS direct din solid [54]

Proba	CV- μ CCP-OES		TD-AAS	
	Medie \pm U ^a	RSD (%) ^b	Medie \pm U ^a	RSD (%) ^b
1	0.18 \pm 0.01	4.6	0.17 \pm 0.02	10.0
2	0.25 \pm 0.02	5.5	0.24 \pm 0.01	9.4
3	0.38 \pm 0.02	4.2	0.36 \pm 0.02	5.0
4	0.53 \pm 0.02	3.4	0.55 \pm 0.03	4.5
5	0.28 \pm 0.02	4.7	0.26 \pm 0.02	5.9
6	0.24 \pm 0.01	4.7	0.22 \pm 0.02	8.8
7	0.28 \pm 0.01	3.2	0.29 \pm 0.02	4.8
8	0.32 \pm 0.02	5.4	0.34 \pm 0.02	5.0
9	0.62 \pm 0.02	2.7	0.65 \pm 0.03	4.0
10	0.76 \pm 0.02	1.8	0.74 \pm 0.04	4.1

^a U – este incertitudinea extinsă pentru un nivel de încredere de 95%.

^b RSD – este deviația relativă standard procentuală pentru 5 măsurări repetate.

Conform datelor din Tabelul 3.5, precizia determinării Hg din mușchiul de pește prin CV- μ CCP-OES fără preconcentrare a fost în domeniul 1.8% – 5.5%, similară cu metoda TD-AAS (4.0 – 10.0%) [54]. Precizia metodei CV- μ CCP-OES la determinarea mercurului din alimentele, care necesită preconcentrare a fost între 0.7 – 9.0%, pentru concentrații de 0.57 – 25.2 $\mu\text{g kg}^{-1}$ Hg. Precizia metodei satisface cerința pentru concentrații $<25 \mu\text{g kg}^{-1}$ Hg, pentru care RSD trebuie să fie sub 20%, în conformitate cu Decizia 2002/657/EC [58].

3.6. Concluzii

A fost demonstrat că metoda analitică bazată pe derivatizarea clasică la vapori reci cu SnCl_2 dezvoltată pe un sistem de laborator CV- μ CCP-OES ieftin și complet miniaturizat cu și fără preconcentrarea *on-line* a vaporilor de Hg pe un filament de aur, poate fi utilizată cu succes la determinarea mercurului, într-o gamă variată de alimente la concentrații extrem de mici. Introducerea etapei de preconcentrare a permis o îmbunătățire remarcabilă a limitelor de detecție, comparativ cu metodele tradiționale bazate pe emisia atomică, absorbția și fluorescența atomică. Interfațarea dispozitivului miniaturizat de preconcentrare *on-line* a vaporilor de mercur cu microtorța de plasmă este benefică și ușor de operat. metoda CV- μ CCP-OES satisface cerințele metodelor analitice de control ale Hg în alimente impuse de către Comisia Europeană.

CAP. IV. METODĂ DE DETERMINARE A MERCURULUI PRIN DERIVATIZARE SONO-INDUSĂ LA VAPORI RECI ȘI DETECȚIE PRIN SPECTROMETRIA DE EMISIE OPTICĂ ÎN MICROTORȚA DE PLASMĂ CUPLATĂ CAPACITIV: CARACTERIZARE ANALITICĂ ȘI COMPARAȚIE CU SPECTROMETRIA DE FLUORESCENȚĂ ATOMICĂ

4.1. Situația la nivel internațional. Ipoteze de lucru și obiective

Miniaturizarea instrumentației și dezvoltarea de metode analitice prietenoase pentru mediu și om, care să satisfacă atât cerințele legate de performanțele analitice pentru anumite analize, cât și cerințele GAC, sunt domenii emergente în spectrometria atomică [4]. Una dintre direcțiile de cercetare în domeniul GAC privind analizele elementale, care implică o etapă intermediară de derivatizare este generarea foto-indusă a vaporilor chimici sub acțiunea radiațiilor UV (UV-PVG) [114-123] și generarea sono-indusă a vaporilor reci [124,125], ca metode alternative la derivatizarea chimică convențională cu borohidru de sodiu sau clorură stănoasă în mediu de acid clorhidric. Aceste metode neconvenționale prezintă avantaje majore, și anume: 1. Costul redus prin eliminarea reactivilor chimici scumpi; 2. Utilizarea acizilor organici biodegradabili; 3. Reducerea interferențelor non-spectrale; 4. Optimizarea ușoară a sistemelor analitice prin scăderea numărului de variabile, care influențează procesul de derivatizare [69,70,73,74,126,127].

Scopul acestui studiu a fost investigarea în premieră internațională a capabilității și aplicabilității analitice a generării sonoinduse a vaporilor reci, interfațată cu spectrometria de emisie optică într-o microtorță de plasmă cuplată capacitiv de mică putere și consum redus de argon și cu un microspectrometru (SICV- μ CCP-OES) la determinarea mercurului, ca alternativă la derivatizarea clasică cu SnCl_2 sau NaBH_4 abordată în studiul anterior (Capitolul 3). Metoda SICV- μ CCP-OES are la bază generarea vaporilor de mercur în mediu de acid formic într-un sonoreactor discontinuu, preconcentrarea *on-line* a vaporilor de mercur prin amalgamare pe un microcolector cu filament de aur, introducerea vaporilor de mercur în plasma de putere mică și consum redus de Ar după desorbție de pe filament, și măsurarea spectrelor episod de emisie ale mercurului cu un microspectrometru de joasă rezoluție. Metoda a fost implementată pe probe de sol și alimente de origine marină și a fost comparată cu metodele tradiționale precum CV-AFS. Au fost investigate performanțele analitice și interferențele non-spectrale din partea matricii minerale și organice după optimizarea metodei.

4.2. Instrumentația SICV- μ CCP-OES și procedura de lucru

Echipamentul experimental SICV- μ CCP- este prezentată în Fig 4.1 [128].

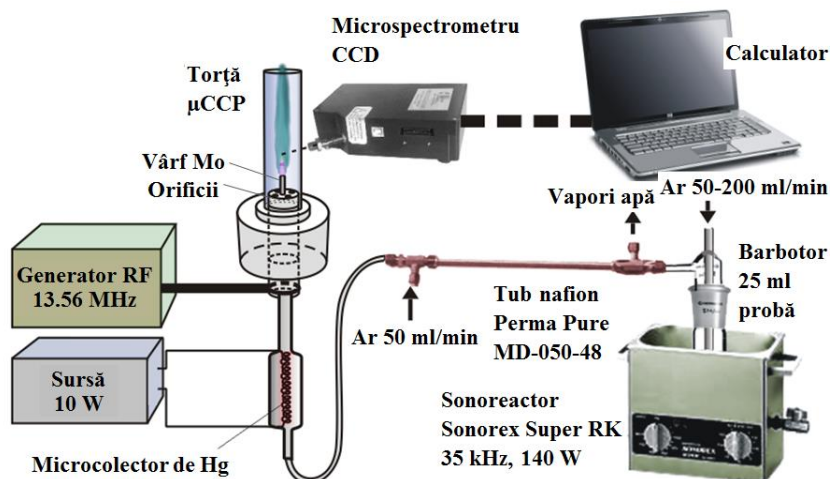


Fig. 4.1. Diagrama schematică a sistemului experimental SICV- μ CCP-OES cu microcolector cu filament de aur [128]

Procedura de operare a sistemului SICV- μ CCP-OES este următoarea [128]: un volum de 25 ml soluție apoasă de acid formic 0.2 mol l^{-1} , este adăugat în sonoreactor. Se adaugă un volum alicot de 2 – 500 μl din soluția stoc de 100 ng ml^{-1} Hg, soluția de probe CRMs sau probe test. Se reglează debitul de argon pentru purjare la $50 - 200 \text{ ml min}^{-1}$. Se aplică ultrasonarea probei pentru un timp de până la 10 min la o putere de 140 W. Vaporii de mercur generați sunt purjați din sonoreactor de către fluxul de Ar și sunt captați pe filamentul de aur din microcolector la temperatura ambiantă. După etapa de captare, se pornește plasma și se desorb vaporii de mercur de pe filament, prin încălzire timp de 5 s la tensiunea de 5 V aplicată de la sursa HM 7042-5 și a unui curent de 1.5 A, iar vaporii de mercur sunt introduși în plasmă cu un flux de argon de $50 - 200 \text{ ml min}^{-1}$. Debitul contrafluxului de argon de îndepărtare a vaporilor de apă din tubul națion a fost menținut constant la valoarea de 50 ml min^{-1} . Simultan cu desorbția vaporilor de mercur au fost înregistrate 20 de spectre episod, la un timp de integrare de 500 ms per episod. Au fost selectate doar primele 5 spectre episod înregistrate, care conțin semnalele episod ale Hg. Semnalul net de emisie al mercurului pe fiecare episod s-a obținut după corecția de fond de o parte și de alta a liniei spectrale, folosind modelul liniar de interpolare a fondului spectral la linia Hg de 253.652 nm. Semnalul net total al Hg a fost obținut prin însumarea semnalelor nete episodice.

4.3. Descrierea probelor și procedura de preparare

Cantități de 500 mg de probe CRM, țesut de pește sau organe au fost supuse mineralizării cu 8 ml de acid azotic și 4 ml de apă oxigenată în digesterul cu microunde. În cazul probelor de sol cantități de 200 mg au fost dizolvate într-un amestec de 10 ml HNO₃, 2 ml H₂O₂ și 4 ml HF. Din filtrate s-a determinat conținutul de Hg prin SICV-μCCP-OES și CV-AFS, conținutul de metale prin ICP-OES, conținutul de anioni (Cl⁻, F⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ și PO₃³⁻) prin comatografia de ioni și conținutul de materie organică reziduală rămasă după mineralizare [128].

4.4. Optimizarea parametrilor de lucru pentru sistemul SICV-μCCP-OES

Au fost optimizați parametri care au influență asupra generării vaporilor de mercur, precum concentrația de acid formic ca agent de derivatizare, timpul de ultrasonare, debitul de argon de stripare al vaporilor de mercur din sonoreactor, respectiv parametri de operare ai microtorței de plasmă, și anume debitul de argon pentru susținerea plamei, puterea și înălțimea de observare spectroscopică, pentru a obține cele mai bune performanțe analitice. Toate condițiile optimizate ale sistemului SICV-μCCP-OES fiind prezentate în Tabelul 4.1 [128].

Tabel 4.1. Condițiile utilizate la determinarea mercurului prin SICV-μCCP-OES [128]

Etapă/parametri	Setare
Generare vapori chimici (ultrasonare probă)	
Putere/frecvență	140 W/35 kHz
Concentrația acid formic în probă	0.2 mol l ⁻¹
Timp de ultrasonare	8 min
Preconcentrare vapori de mercur pe filamentul de aur	
Tensiune pe filament etapă desorbție	5 V
Curent prin filament etapă desorbție	1.5 A
Timp de încălzire filament	5 s
Microtorța de plasmă și măsurare semnal Hg	
Putere plasmă	10 W
Debit de argon	100 ml min ⁻¹
Înălțime de observare plasmă	0.8 mm
Lungime de undă	253.652 nm
Măsurare semnal emisie Hg	Înregistrare 20 de spectre episod, 500 ms timp de integrare/episod și însumare semnale nete episodice
Etalonare	Externă în 8 puncte 0 – 0.2 ng ml ⁻¹ ; Volum probă 25 ml (0 – 5 ng Hg)

4.5. Validarea metodei SICV- μ CCP-OES la determinarea Hg

Pentru validarea metodei SICV- μ CCP-OES, performanțele și rezultatele analitice obținute au fost comparate cu metoda tradițională CV-AFS, utilizată în prezent în laboratoare la determinarea Hg. Determinările au fost efectuate cu analizorul complet automatizat Hydra-AF Mercury Analyzer (Teledyne Leeman Instruments, SUA) [54,129]. Metoda SICV- μ CCP-OES a fost validată în ceea ce privește efectele non-spectrale ale matricii multiminerale și organice, LOD și LOQ în probe biologice și de mediu, precizia și corectitudinea prin analiză de probe CRM, probe test de sol și mușchi de pește, comparație cu metoda tradițională CV-AFS cu derivatizare clasică cu clorură stanoasă în mediu de HCl și metode de spectrometrie atomică bazate pe surse de microplasmă. Măsurătorile preliminare efectuate prin SICV- μ CCP-OES au indicat un efect depresiv de până la 60% în prezență de 5% (v/v) HCl la generarea vaporilor reci în mediu de 0.2 mol l⁻¹ acid formic, comparativ cu soluția fără HCl. Pentru eliminarea acestei influențe, probele au fost diluate înainte de analiză la un nivel corespunzător, pentru care efectele depresive ale matricilor de metale, anioni și materie organică reziduală să fie neglijabile. Viabilitatea metodei a fost verificată prin gradul de regăsire al mercurului obținut în probe CRM. Rezultatele au indicat că pentru o cantitate de probă de 200 mg de sol, mineralizată la 50 ml, sau 500 mg țesut de pește/organe la 25 ml, urmată de o diluție în intervalul 50 – 12500 de ori, și o concentrație (μ g l⁻¹) de până la 20 (Cu), 85 (Pb), 40 (Zn), 5800 (Fe), 150 (Mn), 16 (Co), 7 (Ni), 3 (Ag), 30 (Cd), 30 (As), 30 (Cr) și anioni (mg l⁻¹) 2 (Cl⁻), 2.5 (SO₄²⁻), 2160 (NO₃⁻), 525 (F⁻), 0.3 (PO₄³⁻) și 40 mg l⁻¹ TOC, nu sunt erori sistematice. Parametri dreptei de etalonare și LODs, obținute în trei zile succesive sunt prezentate în Tabelul 4.2 [128].

Tabel 4.2. Parametri dreptei de etalonare și limita de detecție a mercurului pentru metoda SICV- μ CCP-OES în trei zile succesive [128]

Ziua	Domeniu calibrare (ng) ^a	Intercepția	Pantă (semnal înălțime pic (ng ⁻¹))	r	$s_{y/x}$ ^b	LOD (ng l ⁻¹)	(pg)
1	0 – 5	139.9	2025.5	0.9995	128.2	4.8	121
2	0 – 5	14.3	2045.2	0.9997	96.6	5.4	154
3	0 – 5	42.2	1949.7	0.9997	94.0	4.9	123
Medie	0 – 5	65.6±66.0	2006.8±50.4	0.9996± 0.0001	106.3± 19.0	5.0±0.3	125±8

^a n=6 puncte de calibrare; 0 – 0.2 ng ml⁻¹ Hg în 25 ml probă.

^b Deviația standard a rezidualelor calculată din ecuația dreptei de etalonare [112].

Limita de detecție de $5.0 \pm 0.3 \text{ ng l}^{-1}$ Hg, iar cea absolută de $125 \pm 8 \text{ pg Hg}$, permite determinarea mercurului prin metoda SICV- μ CCP-OES din probe lichide la concentrații începând cu 15 ng l^{-1} . În probe de sol, mercurul poate fi determinat prin metoda SICV- μ CCP-OES la concentrații peste $355 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$. Limita de detecție în probe biologice (pește) este de $25 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$. O comparație între LOD obținută prin metoda SICV- μ CCP-OES cu alte metode bazate pe surse de microplamă este prezentată în Tabelul 4.3 [128].

Tabel 4.3. Comparație între limita de detecție a mercurului obținută prin metoda SICV- μ CCP-OES cu alte sisteme analitice cu microplasmă [128].

Metoda	LOD (ng l^{-1})	Sistem derivatizare	Preconcentrare	Referințe
SICV- μ CCP-OES	5 ± 0.3	Ultrasonare ($0.2 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCOOH}$)	Da	128
CV- μ CCP-OES	0.02	$\text{SnCl}_2 - \text{HCl}$	Da	107
CV- μ CCP-OES	12	$\text{SnCl}_2 - \text{HCl}$	Nu	108
CV-Pdc-OES	0.08	$\text{SnCl}_2 - \text{HCl}$	Da	106
CV-AFS	12	$\text{SnCl}_2 - \text{HCl}$	Nu	108
CVG- μ APGD-OES	140	$\text{SnCl}_2 - \text{HCl}$	Nu	130
CV-MSP-OES	640	$\text{SnCl}_2 - \text{HCl}$	Nu	33
CV-DBD-OES	2800	$\text{SnCl}_2 - \text{HCl}$	Nu	131

Rezultatele obținute la analiza probelor CRM de țesut de pește, organe, sol și sedimente comparativ cu CV-AFS sunt prezentate în Tabelul 4.4 [128]. Datele demonstrează o bună concordanță între rezultatele obținute prin SICV- μ CCP-OES și cele certificate, respectiv CV-AFS cu derivatizare chimică cu clorură stănoasă [128].

Tabel 4.4. Rezultate obținute la determinarea mercurului din probe CRM de mușchi de pește, organe, sol și sedimente prin SICV- μ CCP-OES și CV-AFS [128]

Material de referință	Valoare certificată \pm U (mg kg^{-1})	Valoare găsită \pm U (mg kg^{-1})	
		SICV- μ CCP-OES	CV-AFS
CRM048050G	28 ± 1.13	28 ± 0.97	28 ± 0.87
RTC-CRM025-050	99.8 ± 31.7	99.3 ± 1.00	99.3 ± 1.00
LGC6135	3.2 ± 0.4	3.1 ± 0.2	3.3 ± 0.2
LGC6141	1.2	1.2 ± 0.06	1.2 ± 0.03
NCSDC78301	0.22 ± 0.04	0.23 ± 0.02	0.24 ± 0.03
BCR280R	1.46 ± 0.2	1.44 ± 0.04	1.39 ± 0.09
DOLT-4	2.58 ± 0.22	2.53 ± 0.07	2.59 ± 0.09
TORT-2	0.27 ± 0.06	0.26 ± 0.01	0.28 ± 0.02
BCR463	2.85 ± 0.16	2.82 ± 0.05	2.83 ± 0.06

4.6. Analiza de probe reale la determinarea Hg prin SICV- μ CCP-OES

Tabelul 4.5 prezintă rezultatele obținute la analiza de probe reale de mușchi de pește și sol.

Tabel 4.5. Rezultate comparative obținute la determinarea mercurului din probe reale de sol și pește prin SICV- μ CCP-OES și CV-AFS [128]

Proba	SICV- μ CCP-OES Medie \pm U (mg kg ⁻¹)	CV-AFS Medie \pm U (mg kg ⁻¹)
Sol		
1.	0.06 \pm 0.002	0.06 \pm 0.002
2.	28.2 \pm 0.5	28.3 \pm 0.6
3.	45.6 \pm 1.7	44.5 \pm 1.5
4.	2.63 \pm 0.05	2.70 \pm 0.07
5.	1.08 \pm 0.07	1.15 \pm 0.06
6.	1.05 \pm 0.06	1.10 \pm 0.05
Pește		
1.	0.12 \pm 0.002	0.12 \pm 0.002
2.	0.14 \pm 0.009	0.15 \pm 0.01
3.	0.17 \pm 0.007	0.18 \pm 0.01
4.	0.21 \pm 0.01	0.22 \pm 0.01
5.	0.18 \pm 0.01	0.19 \pm 0.007
6.	0.11 \pm 0.01	0.10 \pm 0.009

4.6. Concluzii

A fost demonstrat că generarea chimică a vaporilor reci prin ultrasonare în acid formic poate fi interfațată ușor cu o microtorță de plasmă cuplată capacitiv de putere mică și consum redus de argon și detecție prin spectrometrie de emisie optică, utilizând un microspectrometru de joasă rezoluție, pentru determinarea mercurului în diferite probe. Metoda SICV- μ CCP-OES satisface cele mai multe dintre cerințele chimiei analitice verzi, și prezintă câteva avantaje practice față de metodele convenționale actuale, prin eliminarea reactivilor scumpi de derivatizare și mediu de reacție (SnCl₂, NaBH₄ și HCl ultrapur), și utilizării unei instrumentații miniaturizate ieftine, în ceea ce privește sursa de plasmă și detectorul spectral. Metoda SICV- μ CCP-OES se caracterizează printr-o sensibilitate deosebită, precizie și acuratețe rezonabile, și astfel, a putut fi utilizată cu succes la determinarea Hg din probe biologice și de mediu cu matrice complexă, ca alternativă la metoda convențională CV-AFS cu generare chimică de vapori reci cu SnCl₂ în mediu de HCl. Efectele non-spectrale în soluție din partea metalelor tranziționale, anionilor și a materiei organice, au putut fi eliminate prin simpla diluție a probei.

CAP.V. COMPORTAMENTUL ARSENULUI ȘI MODELAREA CHIMICĂ A APEI SUBTERANE DIN CÂMPIA BANATULUI PE BAZA SPECIERII ARSENULUI ȘI SPECIILOR COEXISTENTE ÎN APA SUBTERANĂ ȘI PRIN COMBINAREA DIAGRAMELOR CU STATISTICA MULTIVARIATĂ NESUPERVIZATĂ

5.1. Situația la nivel internațional. Ipoteze de lucru și obiective

Apa subterană este una dintre cele mai importante surse naturale pentru apa potabilă, activitățile umane și recreative, irigații și industrie. Astfel, evaluarea calității și riscul asupra sănătății al contaminanților elementalii din apele subterane au făcut obiectul mai multor studii [132-138]. Unul dintre contaminanții comuni, care apare în apa subterană pe cale naturală este arsenul, sub formă de specii anorganice (arsenit și arsenat), ca urmare a interacțiunii apă-roci din acvifer, bogate în arsen. În Europa, Bazinul Panonic, care include estul Ungariei, vestul României, nordul Serbiei, nord-estul Croației și sudul Slovaciei, este caracterizat de un conținut natural ridicat de As în apa subterană, care constituie un risc pentru sănătatea a mai mult de 1000000 de locuitori, prin consumul de apă potabilă [139-142]. Examinarea apei subterane cu concentrații ridicate de As și a mecanismului de apariție al acestuia, sunt de interes la nivel mondial, din punctul de vedere al sănătății publice, respectiv a mediului [143-151]. Arsenul este prezent în mediu sub formă de specii anorganice (arsenit-As(III), arsenat-As(V)) și organice (acid monometilarsinic și dimetilarsinic), cu toxicități diferite. Speciile anorganice sunt mult mai toxice, astfel arseniții și acidul arsonic sunt incluși în Grupa I de cancerigeni umani [152,153]. Organizația Mondială a Sănătății (WHO) și Agenția Americană de Protecție a Mediului (EPA), au adoptat valoarea de $10 \mu\text{g l}^{-1}$ As ca MCL în apa potabilă [154,155]. Bazat pe Directiva Cadru a Apei (WFD 2000/60/EC), țările UE au adoptat Directiva Cadru a Apei Subterane (GWD 2006/118/EC), cu scopul de a proteja corpurile de apă de suprafață și cele subterane contra poluării, și au stabilit măsuri și standarde de calitate a mediului, astfel încât resursele de apă să atingă un „stadiu bun” [154,155]. Statele membre UE au stabilit valori de prag (TVs), pentru corpurile de apă subterană în funcție de condițiile hidrogeologice și nivelurile de fond natural (NBLs), cel puțin pentru poluanții declarați ca factori de risc, care apar pe cale naturală sau antropogenică (As, Cd, Pb, Hg, NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) și substanțe sintetice (tricloroetilenă, tetracloroetilenă) [160]. Simpla interpretare a rezultatelor la studiul substanțelor periculoase din apa subterană, în raport cu valorile permise din ghiduri, nu este suficientă pentru a explica și a înțelege comportamentul lor în apa subterană. Sunt necesare

abordări statistice multivariate supervizate/nesupervizate, pentru a evidenția relații ascunse între parametri chimici, și pentru a stabili caracteristicile relevante pentru clasificarea, gruparea și delimitarea surselor de apă subterană [133,134,136,140,161-164].

Scopul acestui studiu a fost evaluarea comportamentului speciilor de As și modelarea chimică a apei subterane din Câmpia Banatului, pentru a stabili mecanismul de apariție al As și al altor specii, precum F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} și NO_3^- în concentrații ridicate. Modelarea chimică s-a bazat pe combinarea diagramelor de clasificare a apelor (Gibbs, Piper și Sistemul de Clasificare Hidrogeochimică Stuyfzand (SHCS)) cu metodele chemometrice nesupervizate (Analiza de Clusteri - CA, Analiza Componentelor Principale – PCA, Analiza Fuzzy a Componentelor Principale – FPCA și Clasificarea Transversală Ierarhică Fuzzy – FHCC). Utilitatea modelului a fost demonstrată pe probe de apă colectate din corpul de apă superficial (GW-ROBA03) și corpul de apă de adâncime (GW-ROBA18).

5.2. Descrierea zonei, colectarea și conservarea probelor de apă

Zona de studiu aleasă a fost Câmpia Banatului între râurile Bega și Timiș, care aparține Bazinului Panonic, în care s-au acumulat depozite de sedimente foarte groase în Neogen și Cuaternar. Depozitele cuaternare au fost acoperite apoi complet de cele din Pliocen constituite în general din sedimente mai fine, cu grosimi în jur de 100 m, în partea de est și până la 1000 m în vest. În aceste depozite sunt suprapuse două corpuri de apă subterană, unul superficial, între 15 m și 30 m, (GW-ROBA03) și unul de adâncime (GW-ROBA18), până la 350 m [165].

Au fost colectate 18 probe de apă, din care 4 din GW-ROBA03 și 14 din GW-ROBA18. Probele de apă au fost filtrate la fața locului prin filtrul de 0.45 μm în flacoane de polietilenă. Au fost măsurate pH-ul, E_h -ul și alcalinitatea, și după înghețare au fost transportate în laborator și stocate la $-20^\circ C$. Specierea As, conținutul de anioni, conductivitatea și TDS au fost măsurate pe probele originale, fără nici un tratament, pe când metalele au fost determinate după acidulare cu 2% (v/v) HNO_3 . Un număr de 10 probe de argilă și nisip au fost colectate din zonă și investigate prin difracție de raze X (XRD) care a evidențiat prezența cuarțului, aluminosilicaților de sodiu, potasiu, calciu și magneziu, carbonaților, fosfaților, sulfaților și fluorurii [166].

5.3. Prepararea probelor de apă pentru determinarea și specierea arsenului prin HG- μ CCP-OES. Procedura de speciere

În acest studiu determinarea și specierea As(III) și As(V) a fost efectuată printr-o metodă necromatografică bazată pe derivatizarea selectivă a As(III) la arsină și detecție prin HG- μ CCP-OES [167]. Schema de principiu a instrumentației este prezentată în Fig. 5.1 [168].

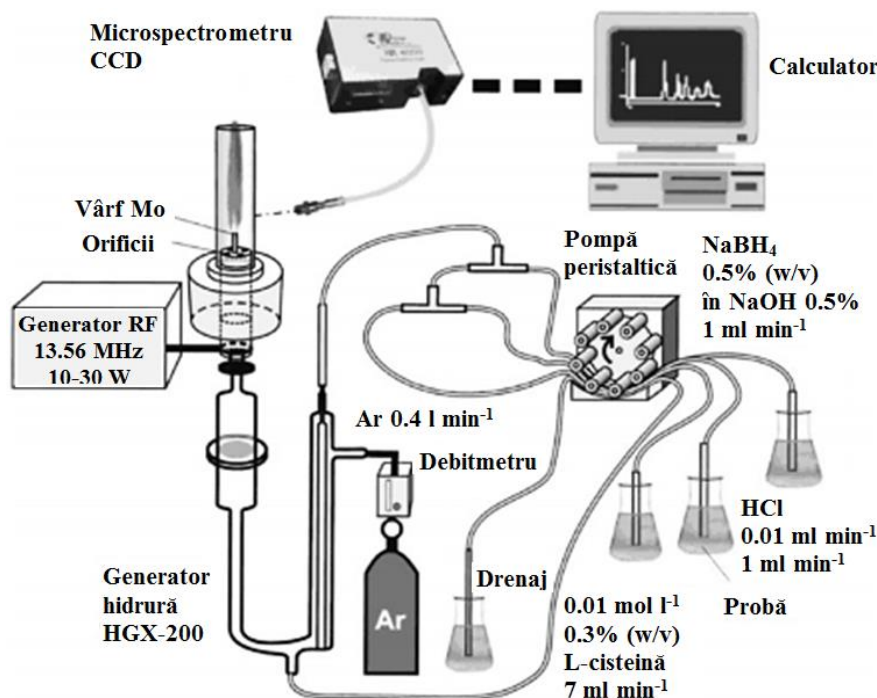


Fig. 5.1. Schema de principiu a echipamentului HG- μ CCP-OES utilizat la determinarea și specierea As din apă subterană [168]

Condițiile de lucru la specierea As(III) și As(V) și cele de operare ale echipamentului HG- μ CCP-OES sunt prezentate în Tabelul 5.1 [166].

5.4. Asigurarea și controlul calității pentru procedurile analitice

Rezultatele obținute la determinarea As prin HG- μ CCP-OES și a metalelor prin μ CCP-OES din probele standard certificate de apă au indicat că acuratețea determinării As prin HG- μ CCP-OES a fost în intervalul $100 \pm 9\%$, iar precizia în intervalul 1.2 – 1.7% pentru As(III), 3.1 – 9.5% pentru As(V) și 2.9 – 8.5 % As total, pentru $n=3$ măsurări paralele și 95% nivel de încredere. Regăsirea speciilor de As prin derivatizare selectivă a fost în intervalul 98 – 105% pentru As(III) și As(V) și 98 – 104% pentru As total [169]. Limita de detecție pentru As a fost de $0.2 \mu\text{g l}^{-1}$ [170]. Metoda μ CCP-OES a fost validată pentru determinarea Na^+ , K^+ , Ca^{2+} și Mg^{2+} în apă cu regăsire în intervalul 93 – 107% și precizie de 2.0 – 3.9%.

Tabel 5.1. Etapele și condițiile de lucru la specierea As(III) și As(V) din probe de apă prin
HG- μ CCP-OES [166]

Etapă/descriere	
Determinare As(III)	Se reglează pH-ul unei probei de apă în volum de 10 – 40 ml la 2.00 ± 0.01 prin titrare potențiomtrică, după care se adaugă 5 ml soluție 3% L-cisteină în 0.01 mol l^{-1} HCl. Se diluează la 50 ml cu soluție de HCl (pH 2.00 ± 0.01) și se generează imediat arsina.
Determinare As total Suma As(III) și As(V)	La 10 – 40 ml de apă se adaugă 5 ml soluție de 3% L-cisteină în 0.01 mol l^{-1} HCl și se prereduce As(V) prin încălzire pe baie de apă timp de 10 min la $90 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Se reglează pH-ul la valoarea 2.00 ± 0.01 prin titrare potențiomtrică și se diluează la 50 ml cu HCl (pH 2.00 ± 0.01) și se generează arsina. Prin diferență între As total și As(III)
Determinare As(V)	Prin diferență între As total și As(III)
Condiții generare arsina de către As(III)	
Generator hidrură cuplat la microtorță	HGX-200 CETAC, Nebraska, SUA
Concentrație finală L-cisteină în probă	0.3%
Concentrație HCl/pH final probă	0.01 mol l^{-1} /pH 2.00 ± 0.01 reglat înainte de derivatizare
Concentrație HCl/pH fluid purtător	0.01 mol l^{-1} HCl/pH 2.00 ± 0.01
Concentrație reactiv de derivatizare	Soluție 0.5% NaBH_4 stabilizată cu 0.5% NaOH
Debit probă	7 ml min^{-1}
Debit fluid purtător	1 ml min^{-1}
Debit reactiv de derivatizare	1 ml min^{-1}
Condiții operare plasmă și înregistrare spectre	
Deteție optică	Microspectrometru QE65 Pro, Ocean Optics, Dunedin, SUA
Achiziție date și procesare semnal	Corecție de fond cu soluție de 0.3% L-cisteină în 0.01 mol l^{-1} HCl (pH 2.00 ± 0.01) ca și blanc, timp de integrare semnal 5 s
Putere plasmă	10 W
Debit de argon	150 ml min^{-1}
Vizare plasmă	Radială, colectare directă semnal cu o lentilă cu distanța focală de 10 mm
Lungime de undă As	228.812 nm, măsurare înălțime pic
Domeniu etalonare	0 – 100 ng ml^{-1} As

5.5. Metode statistice multivariate utilizate la caracterizarea apei subterane

Algoritmii CA, PCA, FPCA și FHCC au fost utilizați pentru modelarea chimică a apei subterane și a comportamentului As și a altor contaminanți în acvifer [171-173].

5.6. Caracteristicile hidrogeochimice și statistica sumară

Ambele corpuri de apă GW-ROBA03 și GW-ROBA18 sunt caracterizate prin concentrații ridicate de As și fosfat. Astfel, concentrația de As total a fost în intervalul 3.6 – 77.3 $\mu\text{g l}^{-1}$, cu o mediană de 24.0 $\mu\text{g l}^{-1}$, cu o depășire a valorii TVs/CMA în proporție de 72% din numărul de probe analizate. Specia de As(III), mai toxică, a fost în intervalul 0.5 – 18.8 $\mu\text{g l}^{-1}$, cu o mediană de 12.9 $\mu\text{g l}^{-1}$ și o depășire a TVs/CMA în 50% din probe. Concentrația speciei de As(V) a fost în intervalul 2.9-63.2 $\mu\text{g l}^{-1}$, cu o mediană de 9.8 $\mu\text{g l}^{-1}$ și o depășire a TVs/CMA în jumătate din probe. În privința distribuției, specia majoritară este As(V) cu o pondere în intervalul 57±20% în probele de apă cu conținut total de As peste TVs/CMA (10 $\mu\text{g l}^{-1}$) și de 73±18% în probele cu conținut de As sub TVs/CMA. În probele cu conținut total de As peste mediană, ponderea speciei As(V) a fost de 69±11%. Concentrația fosfatului în probele de apă din corpul superficial GW-ROBA03 a fost în domeniul 3.02 – 5.91 mg l^{-1} , depășind valoarea TV de 1.5 mg l^{-1} . În probele de apă din corpul de adâncime GW-ROBA18, conținutul de fosfat a fost în domeniul 0.05 – 6.03 mg l^{-1} , fiind depășită valoarea TVs de 1.5 mg l^{-1} în 12 puncte din cele 14 analizate. Depășirea valorilor TVs pentru fosfat este în concordanță cu compoziția mineralogică a acviferului, în care au fost identificați prin XRD fosfați de Na, K și Ca la nivel de urme. În ceea ce privește concentrația de azotat, a fost depășită valoarea CMA de 50 mg l^{-1} , doar într-o singură probă colectată de la adâncimea de 4 m, în care conținutul a fost de 151 mg l^{-1} . Aceasta evidențiază o contaminare antropogenică prin utilizarea de îngrășăminte chimice sau naturale în agricultură. Aceeași probă de apă a fost caracterizată și printr-o concentrație ridicată de sulfat, și anume 87.4 mg l^{-1} , dar oricum sub valoarea TVs de 250 mg l^{-1} . pH-ul apelor subterane a fost în domeniul slab bazic (8.13 – 8.49) cu o mediană de 8.41, și s-a încadrat în domeniul valorilor normale ale apei potabile, conform Legii 458/2002 din România [174]. O cauză a pH-ului bazic este prezența ionilor de Na^+ și HCO_3^- ca ioni majoritari în apă, respectiv solul argilos.

În acord cu Planul de Management al Râurilor al Administrației Bazinului Banat, corpul de apă superficială GW-ROBA03 este în stare chimică proastă datorită azotatului, în timp ce corpul de adâncime GW-ROBA18 este în stare bună, ceea ce înseamnă că nivelele ridicate de As și fosfat găsite, reflectă doar cazul local și nu întregul corp de apă [165].

5.7. Natura apelor subterane determinată prin diagrame

Diagrama Gibbs [175] pentru cationi (TDS versus $\text{Na}^+/\text{Na}^++\text{Ca}^{2+}$) și anioni (TDS versus $\text{Cl}^-/\text{Cl}^-+\text{HCO}_3^-$) (mg l^{-1}) a evidențiat că toate probele de apă se încadrează în regiunea dominată de rocă, în care se manifestă o influență puternică a compoziției geochemice a acviferului asupra caracteristicilor hidrogeochimice și tipului de apă subterană. Levigarea realizată pe probele de nisip și de argilă a indicat faptul că principalul proces, care contribuie la apariția speciilor de As, a PO_4^{3-} și HCO_3^- și pH-ul slab alcalin în corpurile de apă studiate, este interacțiunea apă-rocă, și anume hidroliza silicaților și a fosfaților, dizolvarea carbonaților de Ca și Mg de către apa de ploaie cu $\text{pH}=5.6$ și conținut de CO_2 , respectiv procesele de desorbție-adsorbție de pe/pe argile. Diagrama Piper [176,177] a arătat că 13 probe din 18 analizate, sunt încadrate în tipul de apă $\text{Na}^+ - \text{HCO}_3^-$, tipic pentru acviferul oxidant format din sedimente fine, 4 probe au fost de tipul $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{HCO}_3^-$ și o singură probă aparține a aparținut tipului $\text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^-$ [166].

5.8. Modelarea chemometrică a apei subterane din Câmpia Banatului

Dendrograma prezentată în Fig. 5.2, împarte parametri chimici ai apelor subterane în 2 clusteri, C1 și C2.

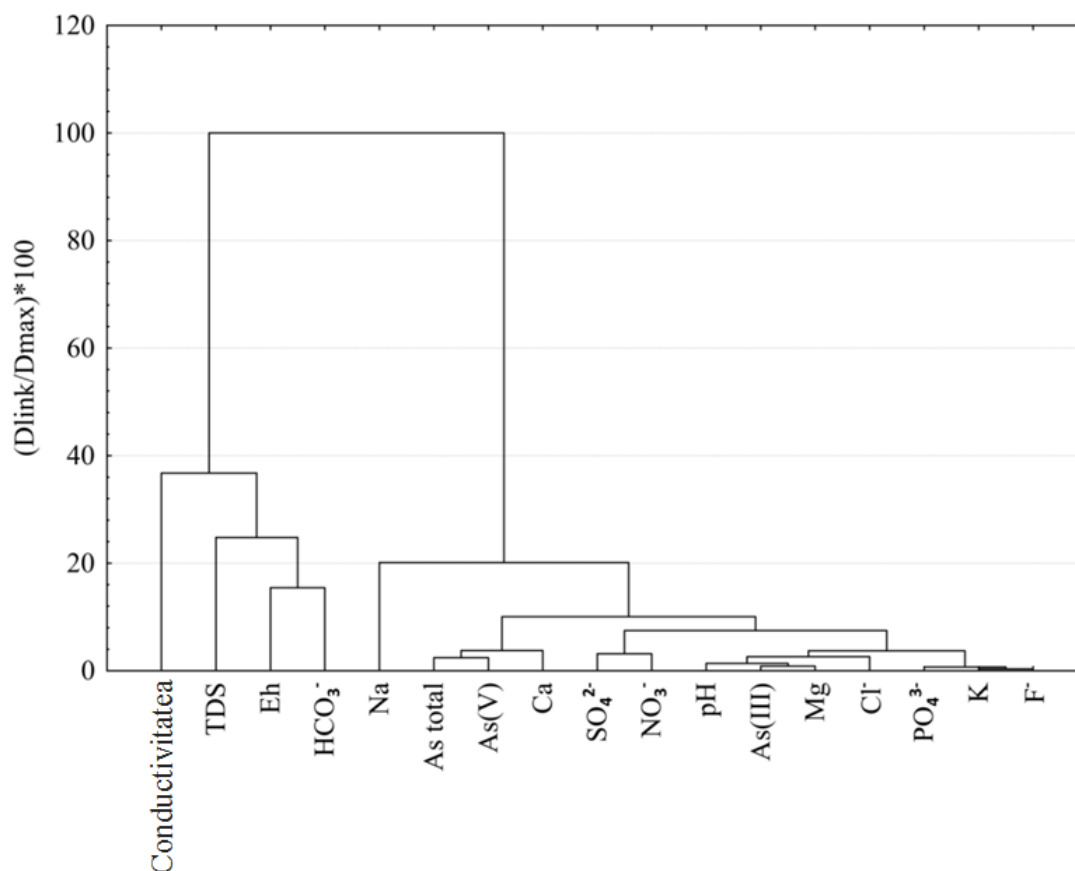


Fig. 5.2. Gruparea caracteristicilor apei subterane din Câmpia Banatului [166]

Primul cluster a fost atribuit caracteristicilor generale ale apelor subterane (EC, TDS, E_h și HCO_3^-), care descriu salinitatea, alcalinitatea și starea redox. Al doilea cluster, este mult mai complex și arată legăturile dintre cationi (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) și anioni (SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , F^- Cl^-), care ar putea fi asociate interacțiunii de lungă durată apă subterană-rocă, sau activităților din câmp, care afectează calitatea apei. Prezența speciilor de As în acest cluster, conduce la ideea că originea As este una naturală din roci de Ca^{2+} și Mg^{2+} , care leagă As, deoarece a fost observată o asociere între Ca^{2+} , Mg^{2+} , pH, As(III), As(V) și As total [166]. Analiza de Cluster aplicată pe probele de apă a permis identificarea a două grupe (C1, 9 probe) și (C2, 8 probe), bazate pe caracteristicile similare legate de litologie, în timp ce proba 1 este singulară. Clusterul C1, cuprinde probele cu concentrație mică de specii individuale de As și As total, cationi și anioni, valori mici pentru EC și TDS, în timp ce clusterul C2, cuprinde probele cu concentrație de As $>50 \mu g l^{-1}$ și valori mari pentru ceilalți parametri chimici. Proba 1 cu conținut ridicat de As nu aparține niciunui cluster și se diferențiază de celelalte probe prin conținutul cel mai ridicat de NO_3^- , SO_4^{2-} , TDS, conductivitate înaltă, conținutul ridicat de PO_4^{3-} și cea mai mică alcalinitate.

Factorii de influență după rotația Varimax normalizată (Tabelul 5.2), arată că primele 5 componente principale descriu 90.2% din varianța totală.

Primul factor (F1) descrie 29.9% din varianță și a fost asociat cu activitățile din câmp, precum utilizarea îngrășămintelor NPK cu impact ridicat asupra apei subterane de joasă adâncime. Corelațiile slabe ale speciilor de As cu caracteristicile antropogenice, indică faptul că nu există nici o sursă antropogenică de As din activitățile umane, iar concentrațiile ridicate ale speciilor de As în apa subterană din Câmpia Banatului sunt determinate de procesele de adsorbție-desorbție pe/de pe argile și hidroliza silicaților în acvifer. Aceste observații sunt în concordanță cu relațiile găsite în următorii factori. Factorii F2, F3 și F4, care descriu 17.9%, 15.1% și 19.8%, descriu îmbogățirea naturală cu specii de As a apei subterane din acviferul din Câmpia Banatului sub influența HCO_3^- , PO_4^{3-} și condițiilor oxidante. Corelațiile pozitive ale speciilor de As, HCO_3^- și PO_4^{3-} indică creșterea mobilității As din acvifer în apa subterană sub influența acestor anioni. Componentele F3 și F5, explică apariția anionului F^- în apa subterană, sub acțiunea HCO_3^- și pH-ului alcalin, dar pe cale diferită de cea a As. Procesul a fost asociat cu dizolvarea CaF_2 sub acțiunea HCO_3^- , precipitarea $CaCO_3$ și schimbul ionic $Na^+ - Ca^{2+}$, pentru a compensa excesul de sarcini negative [178,179].

Tabel 5.2. Factorii de influență după rotația Varimax care descriu variabilitatea compoziției chimice a apei subterane din Câmpia Banatului [166].

	F1	F2	F3	F4	F5
F ⁻	0.020	0.056	0.334	0.103	-0.852
Cl ⁻	0.229	0.069	0.422	0.595	0.507
NO ₃ ⁻	0.961	-0.070	-0.127	-0.073	0.032
PO ₄ ³⁻	0.479	0.547	-0.398	0.334	-0.197
SO ₄ ²⁻	0.974	-0.086	-0.096	-0.013	0.067
Ca ²⁺	-0.044	0.415	0.413	0.683	0.025
Mg ²⁺	-0.071	0.264	-0.074	0.903	-0.193
Na ⁺	0.189	0.115	0.863	-0.152	-0.228
K ⁺	0.797	0.063	0.086	0.236	0.239
HCO ₃ ⁻	-0.500	0.558	0.415	0.369	-0.244
As(III)	0.090	0.582	-0.085	0.756	0.074
As(V)	-0.080	0.959	0.128	0.108	-0.013
As total	-0.042	0.943	0.083	0.287	0.008
E _h	0.486	0.011	-0.110	0.820	0.002
pH	0.020	0.049	0.908	0.108	-0.068
Conductivitate	0.937	-0.011	0.245	0.124	-0.131
TDS	0.935	-0.010	0.246	0.121	-0.134
Varianța/ %	29.9	17.9	15.1	19.8	7.5

Algoritmul neconvențional FHCC a arătat caracteristicile calitative și cantitative, responsabile pentru disimilaritățile probelor de apă subterană și asocierea caracteristicilor la fiecare nivel de partiție în ierarhie.

Probele de apă subterană analizate sunt divizate pe patru nivele de partiție, dintre care, primele două conțin parametri chimici legați de îmbogățirea naturală a arsenului în apa subterană. Repartiția probelor pe cele 4 nivele este de asemenea o expresie a îmbogățirii arsenului în apa subterană. Primul grup A₁, cuprinde probe care depășesc TVs pentru arsen (10 μg l⁻¹). Caracteristicile chimice asociate acestui grup de ape sunt parametri geogenici (F⁻, Na⁺), antropogenici și de origine mixtă (K⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻), ai căror concentrație este restricționată în apa subterană, dar și caracteristici generale ale apei, precum conductivitatea electrică, TDS și pH-ul. Astfel, monitorizarea calității apei subterane îmbogățită natural cu As, trebuie să cuprindă pe lângă conținutul total și specierea As, și parametri hidrogeochimici menționați

anterior. A doua clasă A₂, conține în principal probe de apă cu o concentrație de As total mai mică de TVs, și o singură probă (12) cu un conținut puțin mai mare decât TVs, dar oricum, gradul de apartenență este mic, și mai degrabă, această probă este intermediară între A₁ și A₂. Caracteristicile asociate grupului A₂ de probe sunt As(V), Mg²⁺, As total, As(III), HCO₃⁻, Ca²⁺, Cl⁻, E_h și PO₄³⁻. Probele de apă cu conținut de As peste TVs (A₁) sunt mai departe divizate în două nivele (A₁₁, A₁₂). Caracteristicile chimice asociate la grupul A₁₁ sugerează ideea posibilității de diferențiere a grupului probelor de apă îmbogățite natural cu As, prin asocierea Na⁺ – F⁻ – pH. Nivelul de partiție A₁₂ conține o singură probă (1), diferită substanțial de celelalte, prin conținutul ridicat de SO₄²⁻, NO₃⁻ și K⁺ de origine antropogenică, prin aplicarea de îngrășăminte pe sol.

5.9. Modelul chimic conceptual al apei subterane din Câmpia Banatului

Pe baza caracteristicilor hidrogeochimice a acviferului și modelelor chemometrice, a fost elaborat un model conceptual chimic, care descrie căile naturale și antropogenice de apariție a speciilor chimice în apa subterană din Câmpia Banatului (Fig.5.3). Modelul prezintă apariția din surse naturale a speciilor de As și F⁻ și surse antropogenice de apariție a NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ și K⁺ [166]. Prin hidroliza silicaților și dizolvarea carbonaților se eliberează direct speciile de As, și rezultă apă subterană de natură Na⁺ – HCO₃⁻ cu caracter bazic. Aceste condiții induc în acviferul oxidant desorbția arsenatului de pe mineralele argiloase, proces care apare la un pH în jur de 8.5 [180]. Apariția PO₄³⁻ în concentrație ridicată în apa subterană are ca sursă antropogenică utilizarea îngrășămintelor NPK, și sursă naturală, rocile bogate în fosfat.

Conținutul ridicat de PO₄³⁻ determină și un conținut ridicat de arsenat în apa subterană, datorită procesului de schimb ionic în acvifer. Apariția speciei dominante HASO₄²⁻ este în acord cu condiția de E_h (oxidant) – pH (bazic) din acvifer. Caracterul predominant Na⁺ – HCO₃⁻ al apei subterane din Câmpia Banatului este de asemenea responsabil de apariția naturală a F⁻ din fluorită (CaF₂). Nivelele ridicate de NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ și K⁺ ar putea fi legate de utilizarea îngrășămintelor complexe NPK.

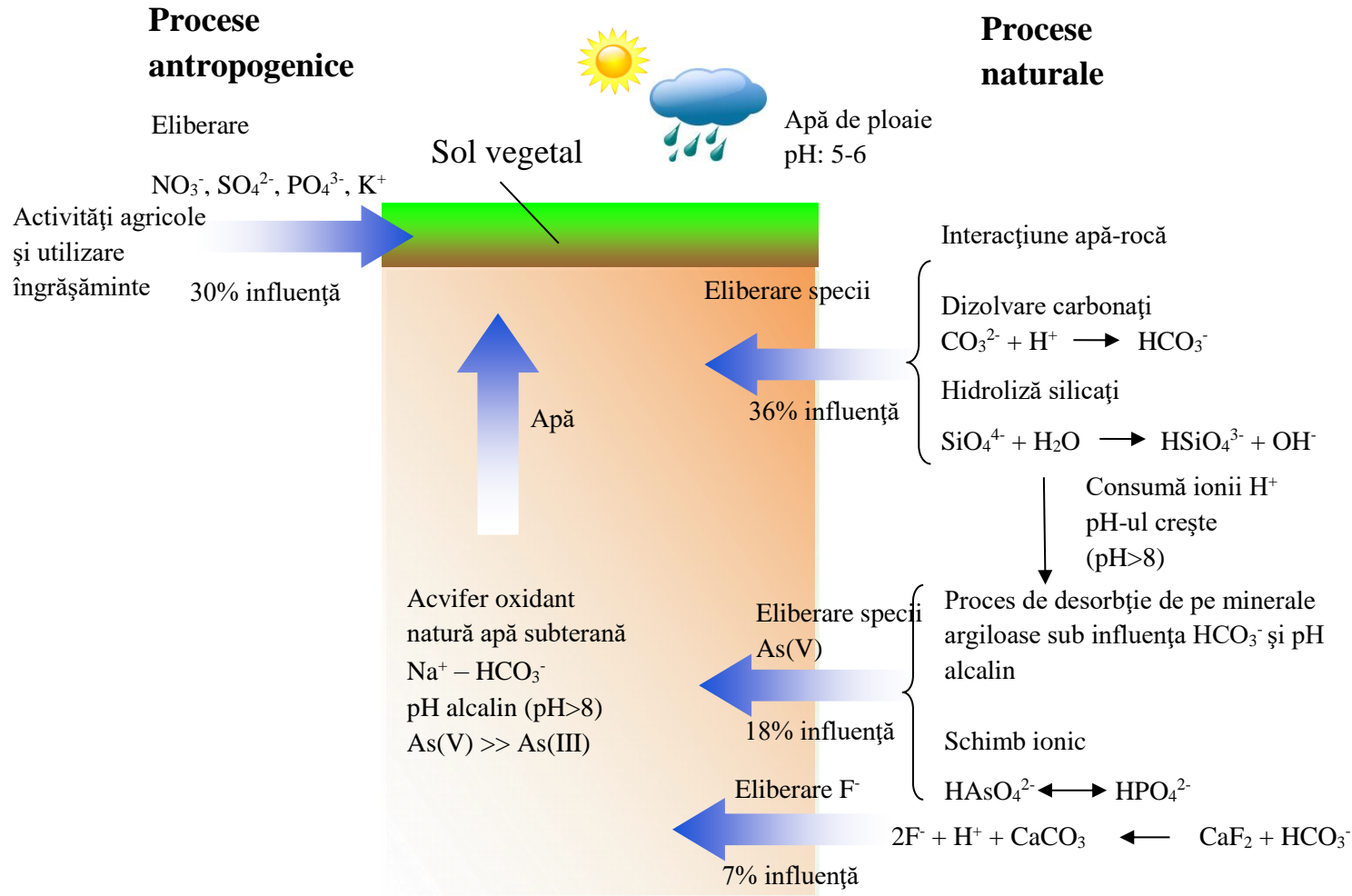


Fig. 5.3. Modelul chimic conceptual care descrie natura $\text{Na}^+ - \text{HCO}_3^-$ a apei subterane și procesele dominante de eliberare naturală a speciilor de As și F^- și eliberarea antropogenică a NO_3^- , SO_4^{2-} , K^+ , PO_4^{3-} în acviferele sedimentare oxidante de suprafață GW-ROBA03 și de adâncime GW-ROBA18, din Câmpia Banatului [166]

5.10. Concluzii

A fost elaborat un model care descrie comportamentul speciilor de As, alături de alte specii în acviferul oxidant de mică adâncime și de mare adâncime din Câmpia Banatului, prin combinarea metodelor chemometrice multivariate nesupervizate, precum CA, PCA, FPCA și FHCC cu metodele clasice, bazate pe diagrame Gibbs, Piper și Stuyfzand. Modelul elaborat a permis explicarea chimiei As și a nivelelor ridicate de specii de As și a altor specii coexistente. Metodologia a oferit o înțelegere profundă a surselor speciilor anorganice de As, anioni și cationi majoritari în apa subterană din Câmpia Banatului, și a descris caracteristicile hidrogeochimice responsabile pentru variabilitatea acviferului. Caracteristici ale apei subterane precum HCO_3^- , PO_4^{3-} și pH-ul alcalin au un rol important în eliberarea speciilor anorganice de As din acvifer. Astfel, interacțiunea apă-roci de Ca/Mg și schimbul ionic $\text{HPO}_4^{2-} - \text{HAsO}_4^{3-}$ în acvifer sunt procesele principale responsabile, pentru îmbogățirea apei subterane cu As. Activitățile din câmp nu influențează concentrația speciilor de arsen și F^- în apa subterană din acviferul studiat, dar determină o creștere a concentrației de NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} și K^+ , în urma aplicării îngrășămintelor complexe NPK. Anionul F^- apare pe o cale diferită față de cea a speciilor de As, și este rezultatul dizolvării fluorurii de calciu sub acțiunea HCO_3^- și pH-ului alcalin. Abordările statistice PCA după rotația Varimax, FPCA și FHCC au arătat că apariția și îmbogățirea speciilor de As în apa subterană sunt din cauze naturale. Clusterul $\text{F}^- - \text{Na}^+ - \text{pH}$ a fost găsit ca o caracteristică a apei subterane din Câmpia Banatului cu o îmbogățire naturală cu As. Prin modelarea FHCC a apei subterane cu concentrații ridicate de As, au fost asociate câteva caracteristici cu valori restricționate, precum F^- , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , conductivitate electrică, TDS și pH. Modelarea FHCC este mult mai puternică decât CA, PCA după rotația Varimax ori FPCA, deoarece a permis o clasificare simultană și o identificare rapidă a parametrilor asociați cu apariția naturală a As în apa subterană. Din punct de vedere analitic, a fost demonstrat că metoda HG- $\mu\text{CCP-OES}$ permite specierea As ca As(III) și As(V) în apa subterană, și poate fi utilizată cu succes în caracterizarea acesteia.

CAP.VI. ORIGINALITATEA ȘI CONTRIBUȚIILE INOVATIVE ALE TEZEI. CONCLUZII GENERALE

În urma efectuării cercetărilor în cadrul programului de doctorat au fost obținute următoarele rezultate originale și contribuții inovative:

1. A fost realizat un echipament de laborator modular miniaturizat, bazat pe spectrometrie de emisie optică în microtorța de plasmă cuplată capacitiv (μ CCP-OES) destinat determinărilor multielementale din microprobe lichide evaporate electrotermic, determinării Hg după derivatizare la vapori reci prin generarea chimică clasică cu soluție de clorură stănoasă sau prin ultrasonare în mediu de acid formic, și determinării As prin derivatizare la hidrură cu borohidruură de sodiu în prezență de L-cisteină în mediu de HCl diluat (Fig. 6.1).

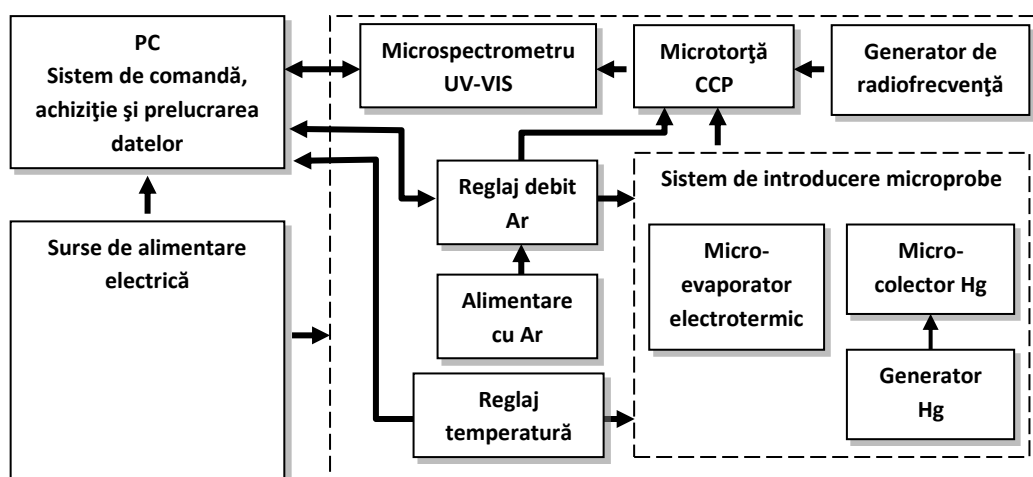


Fig. 6.1. Diagrama schematică a echipamentului modular de laborator μ CCP-OES

- A fost obținut 1 brevet național de invenție: 1. Analizor miniaturizat cu evaporator cu filament de rodiu pentru determinarea simultană a elementelor din microprobe lichide prin spectrometria de emisie optică (131066/30.07.2020) [49], la care sunt coautor.
2. A fost dezvoltată o metodă microanalitică SSETV- μ CCP-OES pentru determinări multielementale din microprobe lichide evaporate electrotermic aplicată la determinarea Cd din probe alimentare și a As, Ag, Cd, Cu, Hg, Sb, Sn și Zn din probe de sol. A fost utilizat în premieră un filament pe bază de Rh, care s-a dovedit a fi deosebit de avantajos prin rezistența anticorozivă excelentă. A fost observată o bună capacitate de excitație a elementelor cu energii de excitație de până la 7 eV, fiind obținut un spectru simplu de emisie, format din linii atomice de rezonanță, care reprezintă una dintre caracteristicile

reprezentative ale metodei, permițând utilizarea unui spectrometru de joasă rezoluție, ca alternativă la GFAAS și ICP-OES.

3. Au fost dezvoltate două metode analitice CV- μ CCP-OES și SICV- μ CCP-OES de determinare a mercurului în alimente și probe de mediu, bazate pe derivatizarea la vapori reci prin metoda tradițională în sistemul $\text{SnCl}_2 - \text{HCl}$, și prin metoda de derivatizare sono-indusă în mediu de acid formic, cu sau fără preconcentrarea *on-line* a vaporilor de mercur pe un filament de aur într-un microcolector. Metodele s-au dovedit a fi o alternativă viabilă la cele tradiționale de determinare a mercurului în alimente și probe de mediu prin TD-AAS și CV-AFS. Noutatea absolută la nivel internațional a metodei SICV- μ CCP-OES o constituie cuplarea în premieră a unui sono-reactor cu o microtorță de plasmă cuplată capacitiv.
4. A fost elaborat un model care descrie comportamentul As și caracterizarea apelor subterane de mică adâncime din corpul GW-ROBA03 și de mare adâncime din corpul de apă GW-ROBA18 din Câmpia Banatului, pe baza specierii As pe stările de oxidare As(III) și As(V) prin metoda HG- μ CCP-OES. Rezultatele au indicat că ambele acvifere sunt oxidante cu conținut natural ridicat de As, specia majoritară fiind As(V). Modelul elaborat pe baza diagramelor Gibbs, Piper și Stuyfzand și a abordărilor statistice CA, PCA, FPCA, FHCC a permis identificarea caracterului apei subterane și a proceselor chimice, prin care a fost explicat comportamentul As. Pe baze statistice a fost evidențiat clusterul $\text{Na}^+ - \text{F}^- - \text{pH}$, ca și marker specific pentru apele subterane cu conținut natural ridicat de As.
5. Rezultatele au fost publicate în 7 articole în reviste cotate WOS cu suma factorilor de impact de 24.565 și de influență 9.053 din care 3 prim autor (2 Q1 și unul Q4).
6. Rezultatele au fost prezentate la 7 conferințe internaționale și 2 la conferințe naționale.
7. Echipamentul prototip μ CCP-OES a fost prezentat la expoziția națională de aparatură IRAILF – ROMCONTROLA București, octombrie 2016.
8. A fost obținut un brevet de invenție cu instrumentul SSETV- μ CCP-OES (131066/30.07.2020) [49], iar o cerere de brevet de invenție pentru metoda microanalitică simultană de determinare a elementelor din probe lichide cu echipamentul prototip SSETV- μ CCP-OES este în faza de evaluare tehnică OSIM.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Cordoș, T. Frențiu, M. Ponta, M. Șenilă, C. Tănăselia, *Spectrometrie atomică analitică cu surse de plasmă*, Editura Institutului Național de Optoelectronică, INOE 2000, București, 2007.
2. V. Karanassios, *Spectrochim. Acta B.*, 2004, **59B**, 909–928.
3. A. Galuszka, P. Konieczka, Z. M. Migaszewski, J. Namiesnik, *TrAC-Trend. Anal. Chem.*, 2012, **37**, 61–72.
4. C. Bendicho, I. Lavilla, F. Pena-Pereira, V. Romero, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, **27**, 1831–1857.
5. I. Franzke, K. Kunze, M. Miclea, K. Niemax, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **18**, 802–807.
6. D. B. Luo, Y. X. Duan, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2012, **39**, 254–266.
7. F. G. Bessoth, O. P. Naji, J. C. T. Eijkel, A. Manz, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 794–799.
8. J. C. T. Eijkel, H. Stoeri, A. Manz, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 297–300.
9. O. P. Naji, A. Manz, *Lab Chip.*, 2004, **4**, 431–437.
10. M. Miclea, K. Kunze, J. Franzke, K. Niemax, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19**, 990–994.
11. S. Weagant, V. Chen, V. Karanassios, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, **401**, 2865–2880.
12. S. Weagant, V. Karanassios, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2009, **395**, 577–589.
13. V. Karanassios, K. Johnson, A. T. Smith, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, **388**, 1595–1604.
14. S. Weagant, G. Dulai, L. Li, V. Karanassios, *Spectrochim. Acta Part B*, 2015, **106B**, 75–80.
15. Y. Yin, J. Messier, J. A. Hopwood, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 1999, **27**, 1516–1524.
16. J. A. Hopwood, *J. Microelectromech. Syst.*, 2000, **9**, 909–913.
17. F. Iza, J. A. Hopwood, *Plasma Sourc. Sci. Tech.*, 2002, **11**, 229–235.
18. T. Ichiki, T. Koidesawa, Y. Horiike, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2003, **12**, S16–S20.
19. M. W. Blades, *Spectrochim. Acta B.*, 1994, **49B**, 47–57.
20. A. Bass, C. Chevalier, M. W. Blades, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, **16**, 919–921.
21. H. Yoshiki, Y. Horiike, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40**, 1360–1362.
22. C. Brede, E. Lundanes, T. Greibrokk, S. Pederson-Bjergaard, *J. High Resolut. Chromatogr.*, 1998, **21**, 633–639.
23. C. Brede, S. Pederson-Bjergaard, E. Lundanes, T. Greibrokk, *J. Chromatogr. A*, 1999, **649**, 553–562.
24. T. Greibrokk, C. Brede, S. Pederson-Bjergaard, E. Lundanes, *Am. Lab.*, 1999, **31**, 24–30.
25. R. Guchardi, P. C. Hauser, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 1056–1059.
26. R. Guchardi, P. C. Hauser, *J. Chromatogr. A*, 2004, **1033**, 333–338.
27. R. Guchardi, P. C. Hauser, *The Analyst*, 2004, **129**, 347–351.
28. X. Quan, S. Chen, B. Platzer, J. W. Chen, M. Gfrer, *Spectrochim. Acta B.*, 2002, **57B**, 189–199.
29. W. Li, C. B. Zheng, C. Y. Fan, L. Tang, K. L. Xu, Y. Lv, X. D. Hou, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 5050–5055.
30. X. M. Jiang, Y. Chen, C. B. Zheng, X. D. Hou, *Anal. Chem.*, 2014, **86**, 5220–5224.
31. N. Li, Z. Wu, Y. Wang, I. Zhang, X. Zhang, H. Zhang, W. Wu, J. Gao, J. Jiang, *Anal. Chem.*, 2017, **89**, 2205–2210.
32. P. Pohl, I. J. Zapata, N. H. Bings, E. Voges, J. A. C. Broekaert, *Spectrochim. Acta B*, 2007, **62B**, 444–453.
33. I. J. Zapata, P. Pohl, N. H. Bings, J. A. C. Broekaert, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, **388**, 1615–1623.
34. S. Schermer, N. H. Bings, A. M. Bilgic, R. Stonies, E. Voges, J. A. C. Broekaert, *Spectrochim. Acta B*, 2003, **58B**, 1585–1596.

35. P. Pohl, I. J. Zapata, M. A. Amberger, N. H. Bings, J. A. C. Broekaert, *Spectrochim Acta B*, 2008, **63B**, 415–421.
36. R. Stonies, S. Schermer, E. Voges, J. A. C. Broekaert, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2004, **13**, 604–611.
37. J. A. C. Broekaert, V. Siemens, N. H. Bings, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 2005, **33**, 560–561.
38. P. Pohl, I. Jimenez, K. Zapata, N. H. Bings, *Anal. Chim. Acta.*, 2008, **606**, 9 – 18.
39. G. D. Feng, Y. H. Huan, Y. B. Cao, S. H. Wang, X. H. Wang, J. Jiang, A. M. Yu, Q. H. Jin, H. M. Yu, *Microchem. J.*, 2004, **76**, 17–22.
40. T. Cserfalvi, P. Mezei, P. Apai, *Appl. J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1993, **26**, 2184–2188.
41. P. Pohl, P. Jamroz, K. Swiderski, A. Dymitrowicz, A. Lesniewicz, *TrAC-Trends Anal. Chem.*, 2017, **88**, 119–133.
42. K. Greda, K. Swiderski, P. Jamroz, P. Pohl, *Microchem. J.*, 2017, **130**, 7–13.
43. K. Greda, P. Jamroz, P. Pohl, *Spectrochim. Acta B*, 2016, **121B**, 22–27.
44. K. Greda, K. Swiderski, P. Jamroz, P. Pohl, *Anal. Chem.*, 2016, **88**, 8812–8820.
45. K. Greda, M. Gorska, M. Welna, P. Jamroz, P. Pohl, *Talanta*, 2019, **199**, 107 – 115.
46. F. Pena-Pereira, I. Costas-Mora, V. Romero, I. Lavilla, C. Bendicho, *TrAC-Trends Anal. Chem.*, 2011, **30**, 1637–1648.
47. T. Frentiu, D. Petreus, M. Senila, A. I. Mihaltan, E. Darvasi, M. Ponta, E. Plaian, E. Cordos, *Microchem. J.*, 2011, **97**, 188–195.
48. A. R. Zsigmond, T. Frentiu, M. Ponta, M. Frentiu, D. Petreus, *Food Chem.*, 2013, **141**, 3621–3626.
49. T. Frentiu, M. Ponta, E. Darvasi, S. Butaciu, S. Cadar, M. Senila, A. Mathe, M. Frentiu, D. Petreus, R. Etz, F. Puskas, D. Sulea, Analizor miniaturizat pentru determinarea simultană a elementelor din microprobe lichide prin spectrometrie de emisie optică, Brevet de invenție nr. 131066/30.07.2020.
50. T. Frentiu, E. Darvasi, S. Butaciu, M. Ponta, D. Petreus, A. I. Mihaltan, M. Frentiu, *Talanta*, 2014, **129**, 72–78.
51. T. Frentiu, E. Darvasi, S. Butaciu, M. Ponta, D. Petreus, R. Etz, M. Frentiu, *Microchem. J.*, 2015, **121**, 192–196.
52. S. Butaciu, T. Frentiu, M. Senilă, E. Darvasi, S. Cadar, M. Ponta, D. Petreus, R. Etz, M. Frentiu, *Food Control*, 2016, **61**, 227–234.
53. T. Frentiu, S. Butaciu, E. Darvasi, M. Ponta, M. Frentiu, D. Petreus, *Chem. Pap.*, 2017, **71**, 91–102.
54. T. Frentiu, S. Butaciu, M. Ponta, M. Senila, E. Darvasi, M. Frentiu, D. Petreus, *Food Anal. Methods*, 2015, **8**, 643–648.
55. R. Etz, D. Petreus, T. Frentiu, T. Patarau, C. Oros, *Adv. Electr. Comput. Eng.*, 2015, **15**, 87–94.
56. A. Taylor, M. P. Day, S. Hill, J. Marshall, M. Patriarca, M. White, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, **30**, 542–579.
57. COMMISSION REGULATION (EU) No 420/2011 of 29 April 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs, *Off. J. Eur. Commun.*, 2011, **L111**, 1–6.
58. Commission Decision No. 657/2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results, *Off. J. Eur. Commun.*, 2002, **L221**, 8–36.
59. Commission Regulation (EC) No. 333/2007 laying down the methods of sampling and analysis for the official control of the levels of lead, cadmium, mercury, inorganic tin, 3-MCPD and benzo(a)pyrene in foodstuffs, *Off. J. Eur. Union*, 2007, **L88**, 29–38.

60. Commission Regulation (EU) No. 836/2011 amending Regulation (EC) No. 333/2007 laying down the methods of sampling and analysis for the official control of the levels of lead, cadmium, mercury, inorganic tin, 3-MCPD and benzo(a)pyrene in foodstuffs, *Off. J. Eur. Union*, 2011, **L215**, 9–16.
61. W. Horwitz, R. Albert, *J. AOAC Int.*, 2006, **89**, 1095–1109.
62. J. M. Bland, D. G. Altman, *Stat. Methods Med. Res.*, 1999, **8**, 135–160.
63. A. Kitano, A. Iiduka, T. Yamamoto, Y. Ukita, E. Tamiya, Y. Takamura, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 9424–9430.
64. V. A. Lemos, L. A. Oliveira, *Food Control*, 2015, **50**, 901–906.
65. A. Mirabi, Z. Dalirandeh, A. S. Rad, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2015, **381**, 138–144.
66. M. Soylak, E. Yilmaz, *Anal. Lett.*, 2015, **48**, 464–476.
67. T. Dasbasi, S. Sacmaci, A. Ulgen, S. Kartal, *Food Chem.*, 2015, **174**, 591–596.
68. Ministerial Order No. 756/1997 Approving the regulation concerning the assessment of environmental pollution Official Gazette Part I no. 303bis/06.11.1997/1997. (in Romanian).
69. Z. Long, Y. I. Luo, C. B. Zheng, P. G. Deng, X. D. Hou, *App. Spectrosc. Rev.*, 2012, **47**, 382–413.
70. Z. Long, Y. I. Luo, C. Chen, X. D. Huo, C. B. Zheng, *App. Spectrosc. Rev.*, 2012, **47**, 495–517.
71. M. McBride, J. Remedios, V. Karanassios, Next-Generation Spectroscopic Technologies XII, Book Series: Proceedings of SPIE, Edited by R. A. Crocombe, L. T. M. Profeta, A. K. Azad, 2019, **10983**, article number 1098304.
72. S. Diez and J. M. Bayona, *Talanta*, 2008, **77**, 21–27.
73. Y. Gao, Z. Shi, Z. Long, P. Wu, C. Zheng and X. Hou, *Microchem. J.*, 2012, **103**, 1–14.
74. K. Leopold, M. Foulkes, P. Worsfold, *Anal. Chim. Acta*, 2010, **663**, 127–138.
75. M. Tuzen, O. D. Uluozlu, I. Karaman, M. Soylak, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **169**, 345–350.
76. M. Tuzen, I. Karaman, D. Citak, M. Soylak, *Food Chem. Toxicol.*, 2009, **47**, 1648–1652.
77. M. Tuzen, M. Soylak, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2005, **74**, 968–972.
78. O. T. Butler, W. R. L. Cairns, J. M. Cook, C. M. Davidson, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, **29**, 17–50
79. S. Caroli, *The determination of chemical elements in food: applications for atomic and mass spectrometry*. Wiley, Hoboken, 2007, Chap. 9, pp 297–332.
80. L. Adlnasab, H. Ebrahimzadeh, A. A. Asgharinezhad, M. N. Aghdam, A. Dehghani, S. Esmaeilpour, *Food Anal Methods*, 2014, **7**, 616–628.
81. I. C. F. Damin, M. A. E. Santo, R. Henning, D. M. Vargas, *J. Environ. Sci. and Heal. Part B*, 2013, **48**, 1103–1111.
82. J. Szkoda, J. Zmudzki, A. Nawrocka, M. Kmiecik, *Med. Weter.*, 2013, **69**, 555 – 559.
83. E. Q. Oreste, A. de Jesus, R. M. De Oliveira, M. M. da Silva, M. A. Vieira, A. S. Ribeiro, *Microchem. J.*, 2013, **109**, 5 – 9.
84. O. A. Tyutyunnik, M. L. Getsina, E. Toropchenova, I. V. Kubrakova, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, **68**, 377–385.
85. L. O. B. Silva, D. B. da Silva, D. J. Leao, G. D. Matos, S. L. C. Ferreira, *Food Anal. Methods*, 2012, **5**, 1289–1295.
86. A. Q. Shah, T. G. Kazi, J. A. Balg, H. I. Afridi, M. B. Arain, *Food Chem.*, 2012, **134**, 2345–2349.
87. M. Wilhelm, J. Wittsiepe, P. Schrey, A. Hilbig, M. Kerdtling, *Sci. Total Environ.*, 2005, **34**, 61–70.
88. F. A. Duarte, C. A. Bizzi, F. B. Antes, V. L. Dressler, E. M. de Moraes Flores, *Spectrochim. Acta Part B*, 2009, **64B**, 513–519.

89. A. Q. Shah, T. G. Kazi, J. A. Baig, H. I. Afridi, G. A. Kandhro, M. B. Arain, N. P. Kolachi, S. K. Wadhwa, *Food Chem. Toxicol.*, 2010, **48**, 65–69.
90. I. Serafimoski, I. Karadjova, T. Stafilov, J. Cvetkovic, *Microchem. J.*, 2008, **89**, 42–47.
91. E. J. dos Santos, A. B. Herrmann, M. A. Vieira, V. L. A. Frescura, A. J. Curtius, *Spectrochim. Acta Part B*, 2005, **60B**, 659–665.
92. Y. Wu, Y. I. Lee, L. Wu, X. D. Hou, *Microchem. J.*, 2012, **103**, 105–109.
93. V. L. Dressler, C. M. M. Santos, F. G. Antes, F. R. S. Bentlin, D. Pozebon, E. M. M. Flores, *Food Anal. Methods*, 2012, **5**, 505–511.
94. E. Kenduzler, M. Ates, Z. Arslan, M. McHenry, P. B. Tchounwou, *Talanta*, 2012, **93**, 404–410.
95. W. B. Zhang, X. A. Yang, Y. P. Dong, J. J. Xue, *Anal. Chem.*, 2012, **84**, 9199–9207.
96. B. D. Barst, C. R. Hammerschmidt, M. M. Chumchal, D. C. G. Muir, J. D. Smith, A. P. Roberts, T. R. Rainwater and P. E. Drevnick, *Environ. Toxicol. Chem.*, 2013, **32**, 1237–1241.
97. P. M. Moraes, F. A. Santos, B. Cavecci, C. C. F. Padilha, J. C. S. Vieira, P. S. Roldan, P. D. Padilha, *Food Chem*, 2013, **141**, 2614–2617.
98. M. Beldowska, D. Saniewska, K. Gebka, U. Kwasigroch, E. Korejwo, J. Kobos, *Talanta*, 2018, **182**, 340–347.
99. A. Jedruch, M. Beldowska, U. Kwasigroch, N. Normant-Saremba, D. Saniewska, *Talanta*, 2018, **189**, 534–542.
100. I. Baier, M. Baxter, V. Devesa, D. Velez, G. Raber, R. Rubio, T. Llorente-Mirandes, J. J. Shaah, P. Robouch, B. de la Calle, *Food Control*, 2011, **22**, 1928–1931.
101. J. Calderon, S. Goncalves, F. Cordeiro, B. de la Calle, JRC Technical Reports, European Commission, Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgium, February 2013 <https://ec.europa.eu/jrc/sites/jrcsh/files/Full%20JRC%20Tecnical%20report%20SOP.pdf> (Accesat în 15.11.2016).
102. M. Senila, O. Cadar, L. Senila, A. Hoaghia, I. Miu, *Molecules*, 2019, **24**, articol 4023.
103. X. P. Chen, C. Han, H. Y. Cheng, J. H. Liu, Z. G. Xu and X. F. Yin, *Anal. Chim. Acta*, 2013, **796**, 7–13.
104. L. D'Ulvio, L. Yang, Y. L. Feng and Z. Mester, *Anal. Methods*, 2013, **5**, 7127–7131.
105. T. Frentiu, A. I. Mihaltan, M. Ponta, E. Darvasi, M. Frentiu, E. Cordos, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **193**, 65–69.
106. X. Yuan, G. Yang, Y. Ding, X. Li, X. Zhan, Z. Zhao, Y. Duan, *Spectrochim. Acta Part B*, 2014, **93B**, 1–7.
107. T. Frentiu, A. I. Mihaltan, E. Darvasi, M. Ponta, C. Roman, M. Frentiu, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, **27**, 1753–1760.
108. T. Frentiu, A. I. Mihaltan, M. Senila, E. Darvasi, M. Ponta, M. Frentiu, B. P. Pintican, *Microchem. J.*, 2013, **110**, 545–552.
109. V. Cerveny, P. Rychlovsky, J. Netolicka, J. Sima, *Spectrochim. Acta Part B*, 2007, **62B**, 317–323.
110. T. Frentiu, M. Ponta, E. Darvasi, A. I. Mihaltan, A. Mathe, S. Cadar, M. Senila, M. Frentiu, D. Petreus, R. Etz, F. Puskas, D. Sulea, Analizor miniatural de mercur utilizând spectrometria de emisie optică, Număr brevet RO130186B1 28/02/2020.
111. T. Frentiu, S. Butaciu, E. Darvasi, M. Ponta, M. Senilă, D. Petreus, M. Frentiu, *Anal. Methods*, 2015, **7**, 747–752.
112. J. N. Miller, J. C. Miller, *Statistics and chemometrics for analytical chemistry, 4th edn. Pearson Education Ltd. Edinburgh Gate, England, 2000, Chap. 3, pp 42–70.*

113. F. Moreno, T. Garcia-Barrera and J. L. Gomez-Ariza, *J. Chromatogr. A*, 2013, **1300**, 43–50.
114. I. Lavilla, V. Romero, I. Costas, C. Bendicho, *TrAC-Trend Anal. Chem.*, 2014, **61**, 1–10.
115. Y. G. Yin, J. F. Liu, G. B. Jiang, *TrAC-Trend Anal. Chem.*, 2011, **30**, 1672–1684.
116. R. E. Sturgeon, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, **32**, 2319–2340.
117. X. Guo, R. E. Sturgeon, Z. Mester, G. J. Gardner, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 2092–2099.
118. X. Guo, R. E. Sturgeon, Z. Mester, G. J. Gardner, *Anal. Chem.*, 2004, **76**, 2401–2405.
119. A. S. Ribeiro, M. A. Vieira, P. Grinberg, R. E. Sturgeon, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 689–694.
120. R. F. Bendl, J. T. Madden, A. L. Regan, N. Fitzgerald, *Talanta*, 2006, **68**, 1366–1370.
121. J. T. Madden, N. Fitzgerald, *Spectrochim. Acta Part B*, 2009, **64B**, 925–927.
122. E. Stanisz, J. Werner, H. Matusiewicz, *Microchem. J.*, 2014, **114**, 229–237.
123. S. Gil, I. Lavilla, C. Bendicho, *Anal. Chem.*, 2006, **78**, 6260–6264.
124. S. Gil, I. Lavilla, C. Bendicho, *Spectrochim. Acta Part B*, 2007, **62B**, 69–75.
125. E. Hart, A. Henglein, *Radiat. Phys. Chem.*, 1988, **32**, 11–13.
126. P. Pohl, P. Jamroz, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 1317–1337.
127. H. Matusiewicz, R. E. Sturgeon, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2012, **47**, 41–82.
128. T. Frentiu, S. Butaciu, E. Darvasi, M. Ponta, M. Senilă, E. Levei, M. Frentiu, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, **30**, 1161–1168.
129. T. Frentiu, *Bazele Analizei de Speciere Chimică*, Editura Presa Universitară Clujeană, Cluj-Napoca, 2014.
130. K. Greda, P. Jamroz, P. Pohl, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, **29**, 893–902.
131. W. S. Abdul-Majeed, J. H. L. Parada, W. B. Zimmerman, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, **401**, 2713–2722.
132. F. Aksever, R. Karaguzel, M. Mutluturk, *Environ. Earth Sci.*, 2015, **73**, 1281–1293.
133. E. Cuoco, T. H. Darrah, G. Buono, G. Verrengia, S. De Francesco, W. K. Eymold, D. Tedesco, *Environ. Monit. Assess.*, 2015, **187**, 1–17.
134. M. Esmaeili-Vardanjani, I. Rasa, V. Amiri, M. Yazdi, K. Pazand, *Environ. Monit. Assess.*, 2015, **187**, 1–18.
135. M. Al-Harbi, F. M. Al-Ruwaih, A. Alsulaili, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 2014, **33**, 895–904.
136. E. Kelepertzis, *Ecotox. Environ. Saf.*, 2014, **100**, 258–265.
137. K. Shankar, S. Aravindan, S. Rajendran, *Curr. World Environ.*, 2011, **6**, 45–52.
138. J. J. Carrillo-Rivera, A. Cardona, W. M. Edmunds, *J. Hydrol.*, 2002, **261**, 24–47.
139. Romanian National Institute of Statistics, Statistical Yearbook, 2012. Available at <http://www.insse.ro/cms/en/content/statistical-yearbook-2012> (Accesat în 24.12.2015).
140. H. A. L. Rowland, E. O. Omoregie, R. Millot, C. Jimenez, J. Mertens, C. Baci, S. J. Hug, M. Berg, *Appl. Geochem.*, 2011, **26**, 1–17.
141. M. Dimkic, D. Djuric, J. Josipovic, G. Jevtic, Solutions for groundwater management in areas affected by high arsenic content: Vojvodina case study. In: Intern. Conf. Transboundary Aquifers: Challenges and New Directions (ISARM), 2010.
142. E. S. Gurzau, A. E. Gurzau, *Arsenic in drinkingwater from groundwater in Transylvania, Romania: an overview*. In: Chappell, W.R., Abernathy, C.O., Calderon, R.L. (Eds.), *Arsenic Exposure and Health Effects IV*. Elsevier, 2001.
143. D. Panagiotaras, G. Panagopoulos, D. Popoulis, P. Avramidis, *Arsenic Geochemistry in groundwater system*. In: *Panagiotaras, Geochemistry – Earth's System Processes*, InTech Europe, University Campus STeP Ri, Rijeka, Croatia, 2012, pp. 27 – 38.

144. D. Chakraborti, M. M. Rahman, S. Ahamed, R. N. Dutta, S. Pati, S. C. Mukherjee, *Chemosphere*, 2016, **152**, 520–529.
145. L. Frederick, J. VanDerslice, M. Taddie, K. Malecki, J. Gregg, N. Faust, W. P. Johnson, *Water Res.*, 2016, **91**, 295 – 304.
146. M. M. Rahman, Z. Dong, R. Naidu, *Chemosphere*, 2015, **139**, 54–64.
147. A. Biswas, J. P. Gustaffson, H. Neidhardt, A. K. Kundu, D. Chatterjee, Z. Berner, P. Bhattacharya, *Water Res.*, 2014, **55**, 30–39.
148. T. J. Sorg, A. S. C. Chen, L. L. Wang, *Water Res.*, 2014, **48**, 156–169.
149. M. Bonte, B. M. van Breukelen, P. J. Stuyfzand, *Water Res.*, 2013, **47**, 5088–5100.
150. S. Ghosh, P. Sar, *Water Res.*, 2013, **47**, 6992–7005.
151. T. Rango, A. Vengosh, G. Dwyer, G. Bianchini, *Water Res.*, 2013, **47**, 5801–5818.
152. D. Panagiotaras, G. Panagopoulos, D. Popoulis, P. Avramidis, *Arsenic Geochemistry in groundwater system. In: Panagiotaras, Geochemistry – Earth's System Processes*, InTech Europe, University Campus STeP Ri, Rijeka, Croatia, 2012, pp. 27 – 38.
153. P. Ravenscroft, H. Brammer, K. Richards, *Arsenic pollution: a global synthesis*, Wiley-Blackwell, John Wiley & Sons, Chichester UK, 2009.
154. World Health Organization (WHO, Geneva, Switzerland), 2004. Some Drinking Water Disinfectants and Contaminants Including Arsenic.
155. U.S. EPA, 2001. National Primary Drinking water regulations; arsenic and clarifications to compliance and new source contaminants monitoring; Final Rule. Fed. Regist. 66 (14), 6975e7066. <http://www.epa.gov/sbrefa/documents/pnl14f.pdf> (Accesat în 24.12.2015).
156. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council establishing a framework for the Community action in the field of water policy, *Off. J. Eur. Commun.*, 2000, **L327**, 1–73.
157. Directive 2006/118/EC of the European Parliament and of the Council of 12 December on the protection of groundwater against pollution and deterioration, *Off. J. Eur. Commun.*, 2006, **L372**, 19–31.
158. M. Crane, M. Babut, *Integr. Environ. Assess. Manag.*, 2007, **3**, 290–295.
159. M. Crane, K. W. H. Kwok, C. Wells, P. Whitehouse, G. C. S. Lui, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**, 5014–5021.
160. Annex 3. To the Commission staff working document accompanying in the report from the Commission in accordance with article 3.7 of the Groundwater Directive 2006/118/EC on the establishment of groundwater threshold values. Information on the groundwater threshold values of the Member States. http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/groundwater/pdf/com_swd_annex_iii.pdf. (Accesat în 24.12.2015).
161. T. Spanos, A. Ene, P. Simeonova, *J. Environ. Sci. Health Part A*, 2015, **50**, 1099–1107.
162. E. Sener, S. Sener, *Environ. Earth Sci.*, 2015, **73**, 8405–8424.
163. K. H. Kim, S. T. Yun, S. S. Park, Y. Joo, T. S. Kim, *J. Hydrol.*, 2014, **519**, 626 – 636.
164. G. Sappa, S. Ergul, F. Ferranti, *SpringerPlus*, 2014, **3**, article number 237.
165. ANAR, 2015. Water Management Report (In Romanian). <http://www.rowater.ro/dabanat/GOSPODARIREA%20APELOR> (Accesat în 12.12.2016).
166. S. Butaciu, M. Senila, C. Sarbu, M. Ponta, C. Tanaselia, O. Cadar, M. Roman, E. Radu, M. Sima, T. Frentiu, *Chemosphere*, 2017, **172**, 127–137.

167. S. Butaciu, M. Ponta, E. Darvasi, M. Frentiu, G. Horvath, T. Frentiu, *Studia UBB Chem.* 2016, **LXI**, 299–310.
168. Frentiu, T., Butaciu, S., Ponta, M., Darvasi, E., Senila, M., Petreus, D., Frentiu, M., *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, **29**, 1880–1888.
169. E. A. Cordos, T. Frentiu, M. Ponta, B. Abraham, I. Marginean, *Chem. Spec. Bioavailab.*, 2006, **18**, 1–9.
170. H. Uggerund, W. Lund, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, **10**, 405–408.
171. T. R. Cundari, J. Deng, H. F. Pop, C. Sarbu, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2000, **40**, 1052–1061.
172. C. Sarbu, H. Pop, *Talanta*, 2005, **65**, 1215–1220.
173. H. Pop, C. Sarbu, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1997, **37**, 510–516.
174. Law no. 458/08.07.2002 on drinking water quality (in Romanian).
175. R. Gibbs, *Science*, 1970, **170**, 1088–1090.
176. A. M. Piper, *Trans. Am. Geophys. Union*, 1944, **25**, 914 – 928.
177. P. J. Sajil Kumar, *Geosci*, 2013, **54**, 12208–12211.
178. P. J. Stuyfzand, *J. Hydrol.*, 1989, **105**, 95–107.
179. B. K. Handa, *J. Ground Water*, 1975, **13**, 275–281.
180. P. H. Masschelyn, R. D. Delaune, W. H. Patrick, *Environ. Sci. Technol.*, 1991, **25**, 1414–1419.

Lista de articole publicate în cadrul programului de doctorat

Suma factorilor de impact 24.565 și de influență 9.053

Trei articole prim autor: articolele 5 și 8 (Q1) și articolul 6 (Q4)

Nr. Crt.	Articol	Factor impact	Factor influență
1.	T. Frentiu, E. Darvasi, S. Butaciu , M. Ponta, D. Petreus, R. Etz, M. Frentiu, Application of low-cost electrothermal vaporization capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometry for simultaneous determination of Cd and Pb in environmental samples, <i>Microchem. J.</i> , 2015, 121 , 192 – 196.	Q1 3.594	Q2 1.169
2.	T. Frentiu, S. Butaciu , M. Ponta, M. Senila, E. Darvasi, M. Frentiu, D. Petreus, Determination of total mercury in fish tissue using a low-cost cold vapor capacitively coupled plasma microtorch optical emission microspectrometer: comparison with direct mercury determination by thermal decomposition atomic absorption spectrometry, <i>Food Anal. Methods</i> , 2015, 8 , 643 – 648.	Q2 2.667	Q2 1.065
3.	T. Frentiu, S. Butaciu , E. Darvasi, M. Ponta, M. Senilă, D. Petreus, M. Frentiu, Analytical characterization of a method for mercury determination in food using cold vapour capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometry – compliance with European legislation requirements, <i>Anal. Methods</i> , 2015, 7 , 747 – 752.	Q2 2.596	Q2 1
4.	T. Frentiu, S. Butaciu , E. Darvasi, M. Ponta, M. Senilă, E. Levei, M. Frentiu, Sono-induced cold vapour generation interfaced with capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometry: analytical characterization and comparison with atomic fluorescence spectrometry, <i>J. Anal. At. Spectrom.</i> , 2015, 30 , 1161 – 1168.	Q1 3.498	Q1 1.655
5.	S. Butaciu , T. Frentiu, M. Senilă, E. Darvasi, S. Cadar, M. Ponta, D. Petreus, R. Etz, M. Frentiu, Determination of Cd in food using an electrothermal vaporization capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometer: compliance with	Q1 4.258	Q1 1.892

	European legislation and comparison with graphite atomic absorbtion spectrometry, <i>Food Control</i> , 2016, 61 , 227 – 234.		
6.	S. Butaciu , M. Ponta, E. Darvasi, M. Frentiu, G. Horvath, T. Frentiu, Development and characterization of a method for the determination of total arsenic in water by hydride generation and optical emission detection in argon capacitively coupled plasma microtorch, <i>Studia UBB Chem.</i> , 2016, LXI , 299 – 310.	Q4 0.494	Q4 0.036
7.	T. Frentiu, S. Butaciu , E. Darvasi, M. Ponta, M. Frentiu, D. Petreus, A microanalytical method base don electrothermal vaporization capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometry for multielemental determination: comparison with inductively coupled plasma optical emission spectrometry, <i>Chem. Pap.</i> , 2017, 71 , 91 – 102.	Q3 1.680	Q3 0.531
8.	S. Butaciu , M. Senila, C. Sarbu, M. Ponta, C. Tanaselia, O. Cadar, M. Roman, E. Radu, M. Sima, T. Frentiu, Chemical modelling of groundwater, Banat Plaine, Southwestern Romania, with elevated As content and co-occurring species by combining diagrams and unsupervised multivariate statistical approaches, <i>Chemosphere</i> , 2017, 172 , 127 – 137.	Q1 5.778	Q1 1.705
SUMA Factori impact/influență		24.565	9.053

Lista de comunicări științifice la care au fost diseminate rezultatele din teză

Nr.	Conferințe internaționale
Crt.	
1.	<p>E. Darvasi, T. Frențiu, S. Butaciu, G. Horvath, M. Ponta, S. Cadar, M. Frențiu Cadmium and lead determination in environmental samples using electrothermal vaporization from a small-sized Rh coil and detection by capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometry. The XXIst International Conference of Chemistry, 23 – 27 sept. 2015, Șumuleu Ciuc, Romania.</p>
2.	<p>M. Frențiu, E. Darvasi, S. Butaciu, G. Horvath, M. Ponta, T. Frențiu Mercury determination in food and environmental samples using sono-induced cold vapor generation and detection by capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometry. The XXIst International Conference of Chemistry, 23 – 27 sept. 2015, Șumuleu Ciuc, Romania.</p>
3.	<p>T. Frențiu, S. Butaciu, E. Darvasi, M. Ponta, M. Frențiu, D. Petreus Microanalytical Method Based on Electrothermal Vaporization Capacitively Coupled Plasma Microtorch Optical Emission Spectrometry for Multielemental Determination. Comparison with Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. 43rd International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranke Matliare, Slovakia, May 2016, PROCEEDINGS, ISBN: 978-80-89597-35-2, EAN: 9788089597352, pag. 410 – 419.</p>
4.	<p>S. Cadar, T. Frențiu, E. Darvasi, S. Butaciu, M. Ponta, M. Frențiu, D. Petreus Electrothermal vaporization device for sample introduction in microplasma sources used in elemental determination by optical emission spectrometry. 43rd International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranke Matliare, Slovakia, May 2016, PROCEEDINGS, ISBN: 978-80-89597-35-2, EAN: 9788089597352, pag. 420 – 426.</p>
5.	<p>S. Butaciu, T. Frențiu, E. Darvasi, M. Ponta, M. Șenilă, R. Eț As, Sb and Hg Determination in soil by electrothermal vaporization and optical emission spectrometry. The 11th Conference ELSEDIMA, Cluj-Napoca, May 2016.</p>

6. J. Darvasi, T. Frențiu, M. Ponta, **S. Butaciu**, D. Petreuş, S. Cadar, M. Frențiu
Presentation of a Capacitively Coupled Plasma Microtorch Optical Emission Spectrometer Prototype.
A XXII-a International Conference of Chemistry, Timișoara, Nov. 2016.
7. S. Cadar, D. Petreus, R. Etz, T. Frențiu, E. Darvasi, **S. Butaciu**
Temperature and Power Consumption for Tungsten Coil in the Drying Process for Liquid Sample.
IEEE 39th International Spring Seminar on Electronics Technology, ISSE 2016, Pilsen, Czech Republic, 18-22 May 2016, pp. 179-180 (Book of abstracts) ISBN: 978-80-261-0618-0.

Conferințe naționale

1. T. Frențiu, M. Ponta, E. Darvasi, S. Butaciu, M. Frențiu, D. Petreus
Prototip microspectrometru pentru determinarea elementelor prin spectrometria de emisie optică în microtorța de plasmă cuplată capacitiv cu evaporator electrotermic.
A XXXIV-a Conferință Națională de Chimie, Călimănești Căciulata, Octombrie 2016.
2. T. Frențiu, M. Ponta, E. Darvasi, S. Butaciu, M. Frențiu, D. Petreus
Prototip microspectrometru pentru determinarea elementelor generatoare de vapori chimici prin OES în microtorța de plasmă cuplată capacitiv cu evaporator electrotermic.
A XXXIV-a Conferință Națională de Chimie, Călimănești Căciulata, Octombrie 2016.

Expoziții la Târgul IRAILF-ROMCONTROLA București, octombrie 2016

1. T. Frențiu, M. Ponta, E. Darvasi, **S. Butaciu**, M. Frențiu, S. Cadar, D. Petreuş, D. Șulea
Prototip microspectrometru pentru determinarea elementelor generatoare de vapori chimici prin spectrometria de emisie optică în microtorța de plasmă cuplată capacitiv.
Târgul Național IRAILF-ROMCONTROLA, București, octombrie 2016.
 2. T. Frențiu, M. Ponta, **S. Butaciu**, M. Frențiu, D. Petreuş, D. Șulea
Prototip microspectrometru pentru determinarea elementelor prin spectrometria de emisie optică în microtorța de plasmă cuplată capacitiv cu evaporator electrotermic.
Târgul Național IRAILF-ROMCONTROLA, București, octombrie 2016.
-

Brevete acordate OSIM

Nr.	Brevet
Crt.	
1.	T. Frentiu, M. Ponta, E. Darvasi, S. Butaciu , S. Cadar, M. Senila, A. Mathe, M. Frentiu, D. Petreus, R. Etz, F. Puskas, D. Sulea, Analizor miniaturizat pentru determinarea simultană a elementelor din microprobe lichide prin spectrometrie de emisie optică, Nr. 131066/30.07.2020.
