



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

**Metode miniaturizate verzi și albe de determinare a
metalelor prin spectrometria de emisie optică în
microplasma cuplată capacitiv**

Conducător de doctorat

Prof. Univ. Dr. Ing. Tiberiu Frențiu

Doctorand:

C.S. Angyus Simion Bogdan

Cluj-Napoca,

2024



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

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**Metode miniaturizate verzi și albe de determinare a
metalelor prin spectrometria de emisie optică în
microplasma cuplată capacitiv**

COMISIA DE DOCTORAT

PREȘEDINTE:

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

CONDUȘTOR DE DOCTORAT:

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

REFERENȚI:

Prof. Univ. Dr. Romeo Iulian OLARIU **Universitatea Alexandru Ioan Cuza Iași**

Prof. Univ. Dr. Cecilia Victoria CRISTEA **Universitatea de Medicină și Farmacie
Iuliu Hațieganu Cluj-Napoca**

CS I Dr. Marin ȘENILĂ **INCDO-INOE 2000, Filiala Institutul de
Cercetări pentru Instrumentație Analitică
Cluj-Napoca**

Doctorand:

C.S. Angyus Simion Bogdan

Cluj-Napoca

2024

Cercetările din prezenta teză de doctorat au fost finanțate dintr-un grant al Autorității Naționale Române pentru Cercetare Științifică, CNDI-UEFISCDI, număr proiect 733/PED/2022

Cuprins

CUVINTE CHEIE.....	8
LISTĂ DE ABREVIERI	9
INTRODUCERE	11
Motivația temei de cercetare	11
Obiective și metodologia cercetării	12
STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII.....	17
STUDIUL DE LITERATURĂ	17
CAP. 1. SURSELE DE MICROPLASMĂ, CARACTERISTICI ȘI APLICAȚII	18
1.1. Caracterizarea și clasificarea surselor de microplasmă.....	18
1.2. Introducerea probelor în microplasmă	19
1.3. Stadiul dezvoltării tehnologiei instrumentale și analitice a microplasmei cuplate capacitiv.....	22
1.4. Prelevarea pasivă bazată pe difuzia cu gradient în filme subțiri.....	23
1.5. Principiile chimiei analitice verzi și albe aplicate la tehnologia microplasmei.....	27
CONTRIBUȚII PERSONALE	29
CAP. 2. DETERMINAREA ȘI SPECIEREA MERCURULUI DIN ORGANISME ACVATICE ȘI SEDIMENTE PRIN SPECTROMETRIE DE EMISIE OPTICĂ ÎN MICROPLASMĂ CUPLATĂ CAPACITIV ȘI VAPORIZARE ELECTROTHERMICĂ	30
2.1. Situația la nivel internațional. Ipoteze de lucru și obiective.....	30
2.2. Instrumentația SSETV- μ CCP-OES.....	30
2.3. Prelevarea și prepararea probelor	31
2.4. Optimizarea condițiilor de lucru ale sistemului SSETV- μ CCP-OES.....	32
2.5. Validarea metodei SSETV- μ CCP-OES la determinarea Hg total și CH ₃ Hg ⁺	32
2.6. Analiza probelor reale de mușchi de pește, ciuperci și sediment de râu prin SSETV- μ CCP-OES.....	33

2.7. Concluzii.....	35
CAP. 3. DETERMINAREA SIMULTANĂ A As, Bi, Sb, Se, Te, Hg, Pb ȘI Sn PRIN SPECTROMETRIE DE EMISIE OPTICĂ ÎN MICROPLASMĂ CUPLATĂ CAPACITIV CU VAPORIZARE ELECTROTHERMICĂ ȘI UTILIZAREA MICROEȘANTIONĂRII DIRECTE A PROBEI LICHIDE FĂRĂ DERIVATIZARE LA VAPORI CHIMICI	38
3.1. Situația la nivel internațional. Ipoteze de lucru și obiective.....	38
3.2. Instrumentația SSETV- μ CCP-OES interfațată cu două microspectrometre.....	39
3.3. Prepararea probelor de sedimente.....	39
3.4. Optimizarea condițiilor de lucru pentru SSETV- μ CCP-OES.....	39
3.5. Validarea metodei SSETV- μ CCP-OES, LOD, exactitatea și precizia.....	40
3.6. Concluzii.....	45
CAP. 4. DETERMINAREA FRAȚIUNII MOBILE DE Cd, Pb, Cu, Zn ȘI Hg ÎN APE DE SUPRAFAȚĂ FOLOSIND SPECTROMETRIA DE EMISIE OPTICĂ ÎN MICROPLASMA CUPLATĂ CAPACITIV CU EVAPORARE ELECTROTHERMICĂ CUPLATĂ CU PRELEVAREA PASIVĂ <i>IN-SITU</i> PRIN DIFUZIA CU GRADIENT ÎN STRAT SUBȚIRE CU GRAD DE VERDE ȘI ALB.....	47
4.1. Situația la nivel internațional. Ipoteze de lucru și obiective.....	47
4.2. Instrumentația DGT-SSETV- μ CCP-OES.....	48
4.3. Prelevarea și prelucrarea probelor pentru determinarea fracției mobile a Cd, Cu, Pb, Zn și Hg în apă.....	48
4.4. Validarea metodei DGT-SSETV- μ CCP-OES.....	49
4.5. Studiul eliminării interferenței spectrale Cd – As în SSETV- μ CCP-OES prin acumularea selectivă DGT a Cd ²⁺ pe rășina Chelex-100.....	49
4.6. Cinetica de acumulare a Cd, Cu, Pb, Zn și Hg în gelul Chelex-100, determinarea factorilor de eluție și a coeficienților de difuzie și infleunța pH-ului asupra acumulării.....	50
4.7. Performanțele analitice și exactitatea metodei SSETV- μ CCP-OES cu și fără cuplajul cu tehnica de acumulare/prelevare DGT.....	50
4.8. Aplicabilitatea metodei DGT-SSETV- μ CCP-OES pentru determinarea Cd, Cu, Pb, Zn și Hg în ape de râu.....	52
4.9. Evaluarea gradului de verde și de alb a metodei DGT-SSETV- μ CCP-OES.....	52
4.10. Concluzii.....	55

CAP. 5. DETERMINAREA CONȚINUTULUI TOTAL ȘI A FRAȚIEI MOBILE DE Cd, Pb, Cu ȘI Zn ÎN SOL PRIN SPECTROMETRIE DE EMISIE OPTICĂ ÎN MICROPLASMĂ CUPLATĂ CAPACITIV ȘI VAPORIZARE ELECTROTHERMICĂ DUPĂ ACUMULARE PASIVĂ PRIN DIFUZIE CU GRADIENT ÎN STRAT SUBȚIRE.....	58
5.1. Situația la nivel internațional. Ipoteze de lucru și obiective.....	58
5.2. Instrumentația DGT-SSETV- μ CCP-OES.....	59
5.3. Prepararea probei pentru determinarea conținutului total de Cd, Pb, Cu și Zn în sol.....	59
5.4. Prepararea probei pentru determinarea conținutului fracției mobile de metale.....	59
5.5. Validarea metodei DGT-SSETV- μ CCP-OES pentru determinarea conținutului total și mobil de metale în sol	60
5.6. Condițiile de lucru pentru aplicarea tehnicii DGT de acumulare pasivă a Cd, Cu, Pb și Zn pentru determinare din sol. Determinarea coeficienților experimentali de difuzie (D_{exp}) și a factorilor de eluție (f_{exp}).....	61
5.7. Limitele de detecție pentru metoda DGT-SSETV- μ CCP-OES.....	61
5.8. Exactitatea metodei DGT-SSETV- μ CCP-OES pentru determinarea conținutului total de metale în sol.....	62
5.9. Determinarea conținutului total și mobil de Cd, Pb, Cu și Zn în sol prin DGT-SSETV- μ CCP-OES. Evaluarea preciziei.....	65
5.10. Concluzii	68
CAP. 6. ELEMENTE DE ORIGINALITATE ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE.	
CONCLUZII GENERALE	69
BIBLIOGRAFIE.....	72
LISTA DE ARTICOLE PUBLICATE ÎN REVISTE ISI ÎN CADRUL PROGRAMULUI DE DOCTORAT.....	77
LISTA DE COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE ÎN CARE AU FOST DISEMINATE REZULTATELE TEZEI DE DOCTORAT	78
LISTĂ CU PUBLICAȚII ÎN PERIOADA DOCTORATULUI, DAR CARE NU AU ADUS O CONTRIBUȚIE ÎN ELABORAREA TEZEI.....	79

Cuvinte cheie

Microplasma cuplată capacitiv

Instrumentație analitică miniaturizată

Determinare mercur și metilmercur

Difuzie cu gradient în strat subțire

Prelevare pasivă *in-situ* și *ex-situ*

Analiză ape de suprafață

Analiză sol

Validare metodă acumulare pasivă

Metode miniaturizate verzi

Metode miniaturizate albe

Listă de abrevieri

Abreviere	Denumire în limba română	Denumire în limba engleză
μ CCP	Microplasma cuplată capacitiv	Capacitively coupled plasma microtorch
AFS	Spectrometrie de fluorescență atomică	Atomic fluorescence spectrometry
APGD	Microplasmă cu descărcare luminiscentă la presiune atmosferică	Atmospheric pressure glow discharge
CV	Derivatizare la vapori reci	Cold vapor generation
CV- μ CCP-OES	Spectrometrie de emisie optică în microplasma cuplată capacitiv și derivatizare la vapori reci	Cold vapor generation capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometry
CV-AFS	Spectrometrie de fluorescență atomică cu derivatizarea la vapori reci	Cold vapor generation atomic fluorescence spectrometry
CV-ETAAS	Spectrometrie de absorbție atomică și vaporizare electrotermică cu derivatizarea la vapori reci	Cold vapor generation electrothermal vaporization atomic absorption spectrometry
CV-ICP-OES	Spectrometrie de emisie optică în plasmă cuplată inductiv cu derivatizarea la vapori reci	Cold vapor generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry
CV-ICP-MS	Spectrometrie de masă în plasmă cuplată inductiv cu derivatizarea la vapori reci	Cold vapor generation inductively coupled plasma mass spectrometry
CV-QTAAS	Spectrometrie de absorbție atomică în tub de cuarț cu derivatizarea la vapori reci	Cold vapor generation quartz tube atomic absorption spectrometry
DBD	Microplasmă cu barieră de dielectric	Dielectric barrier discharge
dcGD	Microplasmă de curent continuu	Direct current glow discharge
DCGD	Microplasmă cu microelectrod picătură de lichid	Droplet cathode glow discharge
DGT	Difuzie cu gradient în straturi subțiri	Diffusive gradients in thin films
ELCAD	Microplasma cu descărcare luminiscentă și catod electrolitic	Electrolyte cathode glow discharge
ETV	Vaporizarea electrotermică	Electrothermal vaporization
FLA	Anod lichid curgător	Flowing liquid anode
FLA-APGD	Microplasmă cu descărcare luminiscentă la presiune atmosferică cu anod lichid curgător	Flowing liquid anode atmospheric pressure glow discharge
FLC	Catod lichid curgător	Flowing liquid cathode
FLC-APGD	Microplasmă cu descărcare luminiscentă cu catod lichid	Flowing liquid cathode atmospheric pressure glow

Metode miniaturizate verzi și albe de determinare a metalelor prin spectrometria de emisie optică în microplasma cuplată capacitiv

	curgător	discharge
GAC	Chimie analitică verde	Green Analytical Chemistry
GD	Descărcare luminiscentă	Glow discharge
GFAAS	Spectrometrie de absorbție atomică în cuptor de grafit	Graphite furnace atomic absorption spectrometry
ICP	Plasma cuplată inductiv	Inductively coupled plasma
ICP-MS	Spectrometrie de masă în plasma cuplată inductiv	Inductively coupled plasma mass spectrometry
ICP-OES	Spectrometrie de emisie optică în plasma cuplată inductiv	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
LA	Ablație laser	Laser ablation
LCGD	Microplasmă cu descărcare luminiscentă cu catod lichid	Liquid cathode glow discharge
LOD	Limită de detecție	Limit of detection
LOQ	Limită de determinare	Limit of quantification
LS-APGD	Microplasma cu descărcare luminescentă la presiune atmosferică și eșantionare lichidă	Liquid sampling atmospheric pressure glow discharge
PD	Microplasmă punctiformă	Point discharge
PD-OES	Spectrometrie de emisie optică în microplasma punctiformă	Point discharge optical emission spectrometry
PTFE	Politetrafluoroetilenă	Polytetrafluoroethylene
SAGD	Microplasmă cu descărcare luminiscentă cu soluție anod	Solution anode glow discharge
SCGD	Microplasmă cu descărcare luminiscentă cu soluție catod	Solution cathode glow discharge
SSETV	Evaporator electrotermic miniaturizat	Small-sized electrothermal vaporization
SSETV- μ CCP-OES	Spectrometrie de emisie optică în microplasmă cuplată capacitiv și vaporizare electrotermică	Small-sized electrothermal vaporization capacitively coupled plasma
WAC	Chimie analitică albă	White analytical chemistry

Introducere

Motivația temei de cercetare

Tema de cercetare a fost stabilită ținând cont de nivelul actual al cunoașterii în tehnologia microplasmei și a aplicațiilor acesteia la analize multielementale de larg interes pentru comunitatea științifică și socială. Tehnologia microplasmei și dezvoltarea de metode miniaturizate cu grad ridicat de verde și de alb sunt domenii de vârf de cercetare în cadrul spectrometriei atomice, care să aibă performanțe similare sau chiar mai bune, pentru anumite aplicații, comparativ cu metodele tradiționale de laborator, precum spectrometria de absorbție atomică în cuptor de grafit sau desorbție termică. Datele de literatură au indicat că analiza directă a probelor lichide fără derivatizare este problematică, ținând cont de puterea mică de operare a microplasmei, capacității limitate de excitare și prezenței interferențelor non-spectrale din partea matricii multiminerale. Datele din literatură și experiența anterioară a grupului de cercetare coordonat de conducătorul tezei de doctorat au indicat că unele probleme analitice semnalate anterior pot fi depășite prin folosirea evaporării electrotermale a unei microprobe lichide de pe un filament metalic, ca metodă de introducere a microprobei în microplasmă. Astfel s-a optat ca tematica tezei să fie în domeniul Chimiei Analitice Verzi și Chimiei Analitice Albe, pentru dezvoltarea și lărgirea aplicațiilor unei surse de microplasmă cuplată capacitiv și cuplajul cu metodele de prelevare/acumulare pasivă prin difuzia cu gradient în strat subțire aplicată *in-situ* și *ex-situ* la probe de mediu. Deși tehnica DGT este cunoscută de 30 de ani, nu a fost cuplată cu o instrumentație complet miniaturizată cu sursă de microplasmă. Astfel s-a dorit să se demonstreze că microeșantionarea direct din lichid prin evaporare selectivă a analiților cu sau fără cuplajul DGT este o cale de dezvoltare și implementare de metode analitice miniaturizate, înalt sensibile, fără interferențe non-spectrale și spectrale, în cazul utilizării microspectrometrelor, fără derivatizare la vapori chimici a analiților. Rezultatele au demonstrat că prin aceste abordări a fost posibilă lărgirea ariei de aplicabilitate a tehnologiei microplasmei la probe cu matrici complexe, respectiv creșterea nivelului de verde și de alb a metodelor microanalitice cu microplasmă. Progresele tehnologice și analitice pe mai multe direcții, pot oferi noi oportunități pentru dezvoltarea de metode de analiză mai rapide, mai eficiente cu îndeplinirea cerințelor GAC și WAC, utilizând metode de evaluare adecvate, prin algoritmi de ultimă generație (AGREEprep și RGB-12), și ar fi putea o nouă direcție de cercetare privind dezvoltarea de tehnologii analitice cu aplicabilitate largă la matrici complexe, greu de analizat cu microplasmă. Tocmai aceasta a fost abordarea în programul de cercetare, care conferă tezei de doctorat un nivel ridicat de noutate și originalitate națională și internațională.

Obiective și metodologia cercetării

Obiectivul general al tezei de doctorat a fost dezvoltarea și validarea unor metode analitice miniaturizate pentru determinarea unor elemente toxice (Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, As, Bi, Sb, Sn, etc.), pe o instrumentație complet miniaturizată bazată pe spectrometria de emisie optică într-o microtorță cuplată capacitiv cu evaporare electrotermică, direct din microproba lichidă și detecție prin spectrometria de emisie optică cu un microspectrometru de joasă rezoluție, cuplată sau nu cu prelevarea pasivă a analiților prin difuzie cu gradient în straturi subțiri (DGT)-SSETV- μ CCP-OES, fără interferențe spectrale și non-spectrale, cu grad ridicat de verde și de alb. Obiectivele specifice ale tezei au fost următoarele:

1. Dezvoltarea unei metode de determinare și speciere a mercurului din organisme acvatice și sedimente prin SSETV- μ CCP-OES, fără derivatizare la vapori reci;
2. Dezvoltarea unei metode de determinare simultană a As, Bi, Sb, Se, Te, Hg, Pb și Sn prin SSETV- μ CCP-OES prin microeșantionarea directă a probei lichide, fără derivatizare la vapori chimici;
3. Dezvoltarea unei metode de determinare a fracțiunii mobile de Cd, Pb, Cu, Zn și Hg în ape de suprafață prin DGT-SSETV- μ CCP-OES cuplată cu prelevarea pasivă *in-situ*;
4. Dezvoltarea unei metode de determinare a conținutului total și a fracției mobile de Cd, Pb, Cu și Zn în sol prin DGT-SSETV- μ CCP-OES după acumulare pasivă *ex-situ*.

Stabilirea obiectivelor specifice au avut la bază câteva ipoteze, și anume: (i) eliminarea interferențelor non-spectrale din partea matricii multiminerală prin separarea analiților prin vaporizarea electrotermică selectivă și prin separarea prin prelevarea pasivă DGT; (ii) îmbunătățirea performanțelor analitice a metodelor (sensibilitate și limite de detecție), prin acumulare în urma prelevării pasive; (iii) cuplajul prelevării pasive prin DGT cu microplasma ar fi unul ideal, care va asigura pe lângă îmbunătățirea performanțelor analitice și determinarea simultană cu ajutorul unui spectrometru de joasă rezoluție; (iv) noile metodele (DGT)- μ CCP-OES ar putea fi alternative la metodele tradiționale cu performanțe analitice similare sau chiar mai bune, prin lărgirea aplicației microplasma la probe lichide cu matrici multielementale complexe fără derivatizare la vapori chimici chimici. Pentru atingerea obiectivelor și validarea ipotezelor de lucru, metodologia cercetării a fost următoarea:

1. Optimizarea condițiilor de lucru a instrumentației SSETV- μ CCP-OES în ceea ce privește regimul termic de evaporare, care să asigure separarea elementelor analit volatile de matrice, respectiv condițiile de operare a microplasma (putere, debit de Ar și observare spectroscopică), pentru detecția simultană a spectrelor de emisie;

2. Optimizarea condițiilor de prelevare pasivă *in-situ* și *ex-situ* prin DGT pe rășina Chelex-100, care să asigure acumularea selectivă a analiților față de matricea multielementală de metale alcaline și alcalino-pământoase cu aplicabilitate la ape de râu și soluri;
3. Validarea noilor metode (DGT)-SSETV- μ CCP-OES prin LODs, exactitate și precizie, prin analize de materiale standard certificate și probe reale, respectiv prin comparație statistică a rezultatelor față de spectrometria de absorbție atomică în cuptor de grafit (GFAAS), prin teste statistice consacrate (Tukey, Dunnet, Bland și Altman);
4. Studiul în premieră mondială a cuplajului DGT *in-situ* și *ex-situ* cu o sursă de microplasmă cu aplicabilitate la monitorizarea apelor de suprafață și a solului, prin determinarea conținutului total și a fracțiunii mobile de elemente toxice, fără interferențe spectrale și non-spectrale;
5. Evaluarea gradului de verde și de alb a noilor metode (DGT)-SSETV- μ CCP, prin cele noi abordări, și anume AGREEprep și RGB-12;
6. Evidențierea elementelor de originalitate și noutate față de stadiul cunoașterii.

Teza de doctorat este structurată pe un studiu de literatură (Capitolul 1) și contribuțiile personale, unele dintre ele cu grad ridicat de noutate și originalitate în contextul cunoașterii actuale (Capitolele 2-5). Ultimul capitol este dedicat concluziilor și contribuțiilor relevante ale tezei de doctorat din punctul de vedere al practicii analitice.

Capitolul 1 prezintă stadiul actual al cunoașterii în tehnologia microplasmei și aplicațiilor aferente la analiza probelor gazoase, lichide și solide. Sunt prezentate tipurile de microplasmă, performanțele analitice în funcție de natura probei și sistemul de introducere. De asemenea, sunt discutate principiile metodelor de prelevare pasivă, în principal prin DGT. Sunt trecute în revistă cele mai noi abordări de evaluare a gradului verde și de alb, prin AGREEprep și RGB-12, în contextul Chimiei Analitice Verzi (GAC) și Chimiei Analitice Albe (WAC), care stau la baza evaluării obiective a aplicabilității și performanțelor atât a metodelor tradiționale, dar mai ales a noilor metode bazate pe spectrometria atomică.

Capitolul 2 prezintă rezultatele obținute în cadrul obiectivului tezei, numit "*Dezvoltarea unei metode pentru determinarea și specierea mercurului din organisme acvatice și sedimente prin spectrometrie de emisie optică în microplasma cuplată capacitiv și vaporizare electrotermică*". A fost dezvoltată și validată o nouă metodă pentru determinarea mercurului total și a metilmercurului din probe alimentare și din probe de sedimente de râu prin SSETV- μ CCP-OES într-o microplasmă cuplată capacitiv de mică putere și consum redus de Ar (10 W, 150 mL min⁻¹)

fără derivatizare, folosind procedura recomandată de Comisia Europeană pentru prepararea probei prin extracție lichid-lichid în sistemul HBr-toluen-L-cisteină și determinarea prin spectrometrie de absorbție atomică cu desorbție termică (TDAAS). Metoda de extracție a Comisiei Europene a CH_3Hg^+ a fost adaptată pentru metoda SSETV- μCCP -OES prin reducerea consumului de reactivi, și apoi a fost aplicată atât la determinarea Hg total, cât și la specierea CH_3Hg^+ , ca alternativă la metoda TDAAS. Metoda a fost validată cu succes, iar determinarea a fost efecuată prin calibrare externă la lungimea de undă a Hg de 253,652 nm. A fost evidențiat că o temperatură de vaporizare de 1300 °C a microprobei cu un volum de 10 μL de pe filamentul de Rh, a asigurat vaporizarea selectivă a Hg și astfel lipsa efectelor non-spectrale, care a permis utilizarea calibrării externe numai cu soluții de Hg^{2+} , atât pentru determinarea Hg total cât și a $\text{CH}_3\text{Hg}^{3+}$. Metoda SSETV- μCCP -OES a fost validată cu o limită de detecție de 7 $\mu\text{g kg}^{-1}$ pentru Hg total și de 3,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ pentru CH_3Hg^+ , cu grade de regăsire în intervalul $100 \pm 7\%$, și o precizie în intervalul 1,6–12,8%. Utilizarea microspectrometrului Maya 2000Pro cu camera purjată cu Ar 5.0 a dus la o îmbunătățire de aproximativ 20 de ori a limitei de detecție față de microspectrometrul QE65 Pro cu detector CCD răcit la -20 °C cu un element Peltier, utilizat anterior de către Butaciu Sînziana în teza sa de doctorat (<https://teze.doctorat.ubbcluj.ro/doctorat/teza/fisier/6816>).

În capitolul 3 este prezentată *“Dezvoltarea unei metode pentru determinarea simultană a As, Bi, Sb, Se, Te, Hg, Pb și Sn prin spectrometrie de emisie optică în microplasmă cuplată capacitiv cu vaporizare electrotermică și utilizarea microeșantionării directe a probei lichide fără derivatizare la vapori chimici”*. Capacitatea analitică de excitare a elementelor generatoare de vapori chimici fără derivatizare prin SSETV- μCCP -OES a fost demonstrată prin determinarea simultană a As, Bi, Sb, Se, Te, Hg, Pb și Sn, fără interferențe non-spectrale în probe de sedimente de râu și sedimente de peșteră, folosind microeșantionarea directă a probei lichide cu evaporare selectivă de pe filamentul de Rh, prin încălzire controlată la 1300 °C și detecție în microplasma cuplată capacitiv operată la 15 W și 150 mL min^{-1} Ar cu microspectrometrul Maya 2000Pro de joasă rezoluție. Spectrul de emisie al elementelor respective în condițiile de operare a microplasmiei a fost unul simplu cu linii cu energie de excitare de sub 7 eV. Utilizarea microspectrometrului Maya 2000Pro cu camera purjată cu Ar, a permis și investigarea spectrelor de emisie ale As, Bi, Se, Sb, și Sn, în domeniul UV de vid (180–210 nm), disponibil de regulă în cazul instrumentelor ICP-OES echipate cu spectrometre de înaltă rezoluție și de înaltă sensibilitate. Metoda SSETV- μCCP -OES s-a dovedit a fi eficientă din punctul de vedere al costurilor, evitării derivatizării și depășirii interferențelor non-spectrale, care a permis utilizarea

calibrării externe în locul adărierii standard, similar cu metoda dezvoltată pentru determinarea și specierea Hg.

Capitolul 4 prezintă în premieră *“Dezvoltarea unei metode pentru determinarea fracțiunii mobile de Cd, Pb, Cu, Zn și Hg în ape de suprafață folosind spectrometria de emisie optică în microplasma cuplată capacitiv cu evaporare electrotermică cuplată cu prelevarea pasivă in-situ prin difuzia cu gradient în strat subțire cu grad de verde și alb”*. Este descrisă o metodă pentru determinarea simultană a Cd, Pb, Cu, Zn și Hg în ape de suprafață prin cuplajul în premieră internațională a prelevării pasive *in-situ* prin difuzie cu gradient în strat subțire (DGT) cu determinarea *ex-situ* pe instrumentația complet miniaturizată SSETV- μ CCP-OES. Prelevarea pasivă *in-situ* a fost realizată folosind dispozitive DGT cu rășină Chelex-100, foarte selective față de Cd, Cu, Pb și Zn, comparativ cu elementele alcaline și alcalino pământoase, respectiv As. Astfel, pe lângă îmbunătățirea LODs prin metoda DGT-SSETV- μ CCP-OES cu un ordin de mărime față de metoda fără preconcentrare, au fost depășite interferențele non-spectrale și a fost posibilă determinarea simultană a elementelor respective prin evaporarea microprobei la 1500 °C. Prin separarea Cd de arsenat prin prelevarea pasivă pe rășina Chelex-100 a fost depășită și interferența spectrală a liniei Cd 228.802 nm față de linia As 228.812 nm, care nu poate fi rezolvată de microspectrometrul de joasă rezoluție. Metoda propusă DGT-SSETV- μ CCP-OES a fost validată prin analize de probe CRM de apă și prin compararea rezultatelor în apa de râu cu metodele GFAAS pentru Cd, Cu, Pb și Zn și TDAAS pentru Hg. Prin aplicarea algoritmilor RGB-12 și AGREEprep s-a constatat că metoda DGT-SSETV- μ CCP-OES a fost caracterizată de scoruri de roșu/verde/albastru/alb de 100/80/98/93%, și astfel metoda poate fi încadrată în categoria cu grade excelente de verde și alb.

Capitolul 5 prezintă rezultatele privind *“Dezvoltarea unei metode pentru determinarea conținutului total și a fracției mobile de Cd, Pb, Cu și Zn în sol prin spectrometrie de emisie optică simultană în microplasma cuplată capacitiv și vaporizare electrotermică după acumulare pasivă folosind tehnica de difuzie cu gradient în strat subțire”*. Procedura de prelevare pasivă a fost similară cu cea utilizată în cazul apelor de râu prezentată anterior. Cuplajul dintre tehnica DGT de prelevare pasivă și instrumentația SSETV- μ CCP-OES a oferit de asemenea LODs îmbunătățite cu cel puțin un ordin de mărime față de procedura fără preconcentrare pe gelul DGT. De asemenea, au fost eliminate interferențele non-spectrale și spectrale similar cu monitorizarea în apele de râu. Validarea metodei DGT-SSETV- μ CCP-OES prin compararea statistică față de GFAAS prin testul Bland și Altman, a indicat că diferențele nu sunt statistic semnificative.

Metode miniaturizate verzi și albe de determinare a metalelor prin spectrometria de emisie optică în microplasma cuplată capacitiv

Capitolul 6 prezintă concluziile generale, elementele de originalitate și cele de inovație ale tezei, mai ales în cazul cuplajului SSETV- μ CCP-OES cu prelevarea pasivă DGT *in-situ* și *ex-situ* la monitorizarea apelor și a conținutului de metale toxice în sol.

Stadiul actual al cunoașterii

Studiu de literatură

Cap. 1. Sursele de microplasmă, caracteristici și aplicații

1.1. Caracterizarea și clasificarea surselor de microplasmă

Termenul de “Plasmă” a fost prima dată menționat de către Langmuir în studiile sale asupra gazelor ionizate în 1928.¹ Plasma este un gaz care a suferit un proces de ionizare din care rezultă electroni, ioni și particule neutre, atât în starea lor fundamentală, cât și în starea lor de excitare. Plasma poate fi considerată neutră din punct de vedere electric, deoarece densitatea electronilor este de regulă egală cu cea a cationilor, rezultați din ionizarea gazului suport. Plasmele utilizate în scop analitic sunt generate în urma ionizării unui gaz suport, de regulă inert, precum Ar și He, în urma furnizării de la o sursă de putere a unui nivel de energie suficient de ridicat, încât să determine reorganizarea structurii electronice a atomilor gazului suport, care duce la apariția atomilor și ionilor în stare de excitare.² Un domeniu de cercetare relativ nou și foarte performant în spectrometria atomică și chiar de masă este cel al tehnologiei microplasmelor și aplicațiilor analitice a acestora.³ Microplasmele sunt generate prin interacțiunea gazului suport cu un câmp electric la presiune atmosferică și au cel puțin una dintre dimensiuni (înălțime, lungime sau lățime) sub 1 mm.³ Cercetarea în privința potențialului aplicativ al microplasmelor ca sursă de excitare în chimia analitică a crescut semnificativ în ultimii 20 de ani.^{4,5} În funcție de cuplajul puterii la microplasmă și condițiile de operare, generarea microplasmelor la presiune atmosferică are loc de regulă în două moduri: (i) prin descărcare cu barieră dielectrică (DBD) și (ii) prin descărcare luminiscentă (GD).^{6,7} Astfel, sursele de microplasmă comparativ cu ICP sunt mult mai diverse, și anume, microplasme cu barieră de dielectric (DBD), microplasme de curent continuu (DC), microplasme cuplate capacitiv (μ CCP), microplasme punctiforme (PD), microplasme cu descărcare luminiscentă la presiune atmosferică (APGD), microplasme cu descărcare luminiscentă și catod electrolitic (ELCAD), microplasme cu catod sau anod lichid curgător (FLC și FLA) sau microplasme cu microelectrod picătură de lichid (DCGD).⁸⁻¹⁵ O prezentare schematică a surselor de microplasmă este în Figura 1.1.

Microplasma DBD este o descărcare de înaltă frecvență (de ordinul kHz), generată la presiune atmosferică într-un tub, capilară sau un montaj sandwich între doi electrozi plan-paraleli, inelari sau inelar – concentric, care nu vin în contact cu microplasma, ca urmare a stratului de dielectric (izolator) dintre electrozi și microplasmă (Figura 1.1A).⁶ Spre deosebire de microplasma DBD, microplasma de curent continuu (Figura 1.1B) sau cea cuplată capacitiv (Figura 1.1C), se dezvoltă într-un tub/capilară de cuarț între doi electrozi, care vin în contact cu

plasma, între care se aplică o diferență de potențial în curent continuu, respectiv radiofrecvență (MHz).^{10,16} Microplasmale punctiforme (PD) (Figura 1.1G), sunt generate între doi electrozi, sub un curent alternativ de tensiune înaltă. Acestea posedă o densitate de electroni înaltă, concentrând energia plasmei la vârful microelectrozilor.¹¹

Microplasma cu descărcare luminiscentă la presiune atmosferică (APGD) a fost propusă inițial de către Cserfalvi și colaboratorii în 1994, în care unul dintre electrozi este proba lichidă, fiind din acest punct de vedere o microplasmă cu caracteristici unice.¹³ Generarea microplasmei APGD se poate realiza în două moduri: microplasma cu catod electrolitic (ELCAD)¹⁷, care utilizează o soluție electrolitică pompată printr-un tub capilar cu rolul de catod, și microplasma cu descărcare luminiscentă și eșantionare lichidă (LS-APGD)¹⁸ unde electrolitul este pulverizat în direcția anodului sau a catodului, la capătul unui tub capilar (Figura 1.1F). Microplasmale cu descărcare luminiscentă de tip ELCAD sunt fie microplasmale cu descărcare luminiscentă la presiune atmosferică cu catod lichid curgător (FLC-APGD)¹², microplasmale cu descărcare luminiscentă la presiune atmosferică cu anod lichid curgător (FLA-APGD)¹⁹, microplasmale cu descărcare luminiscentă cu soluție catod (SCGD)²⁰, microplasmale cu descărcare luminiscentă cu soluție anod (SAGD)²¹ (Figura 1.1E), respectiv microplasmale cu descărcare luminiscentă cu catod lichid (LCGD)²².

1.2. Introducerea probelor în microplasmă

Introducerea probelor în microplasmă nu este o sarcină ușoară, datorită puterii mici de operare și capacității mici de acceptare a solvenților, care destabilizează descărcarea și limitează capacitatea de excitare a microplasmei. Astfel, datorită puterii mici de operare, o parte însemnată din puterea disipată în microplasmă este utilizată pentru evaporarea solventului și a matricii și nu pentru atomizarea și excitarea atomilor analitului. Este de așteptat ca tipul de probă și cantitatea acesteia introdusă în microplasmă să afecteze performanțele analitice, respectiv aplicabilitatea instrumentației miniaturizate cu microplasmă. Cu toate acestea, microplasma a fost utilizată la analiza de probe solide, lichide și gazoase, cu performanțe dependente de sistemul de introducere a probei, care se alege în funcție de natura probei. În Figura 1.2 sunt prezentate câteva dintre metodele de introducere a probelor în microplasmă.

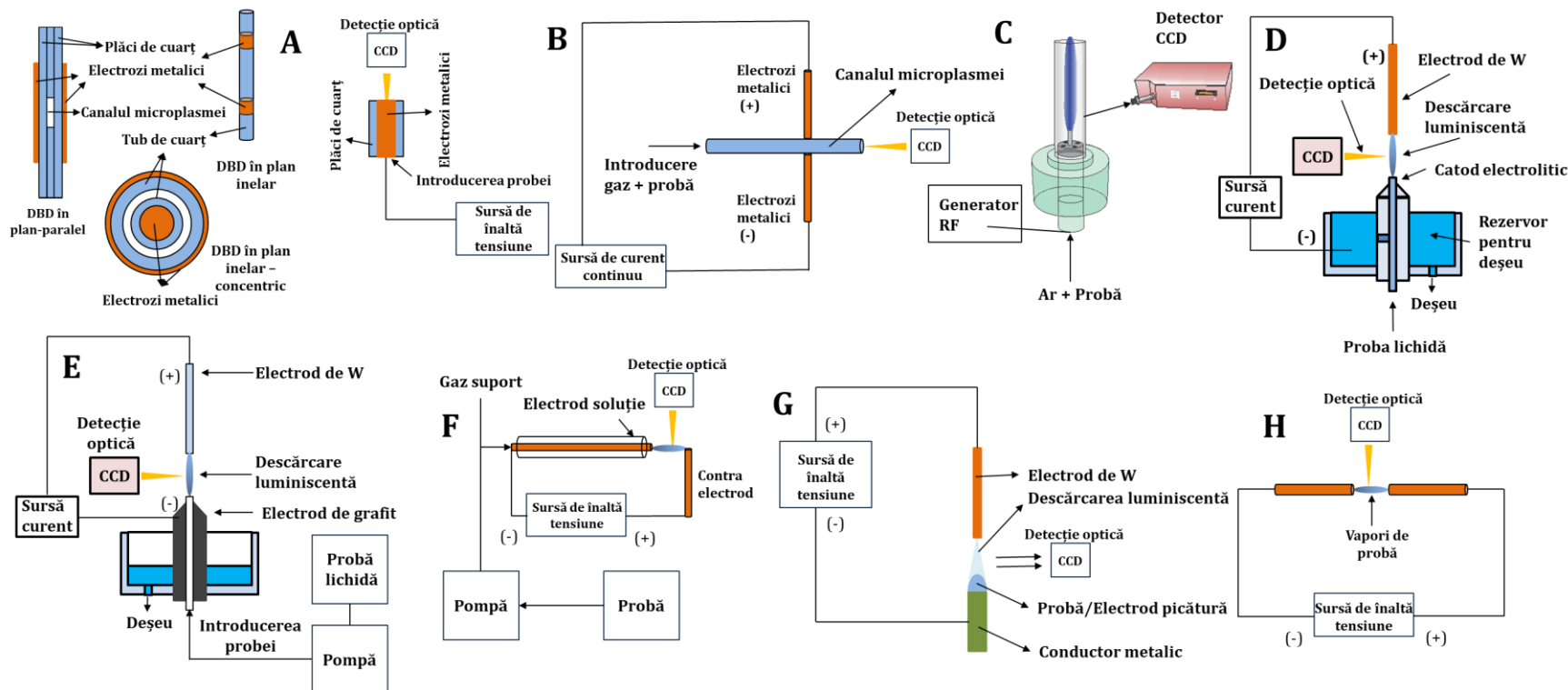


Figura 1.1. Reprezentarea schematică a diferitelor surse de microplasmă. A - Microplasmă cu barieră de dielectric (DBD)²³; B - microplasma de curent continuu (dcGD)²⁴; C - Microplasmă cuplată capacitiv (μ CCP)¹⁶; D - Microplasmă cu descărcare luminiscentă și catod electrolitic (ELCAD)²⁵; E - Microplasmă cu descărcare luminiscentă la presiune atmosferică și catod soluție (SCGD)²⁶; F - Microplasmă cu descărcare luminiscentă la presiune atmosferică și eşantionare lichidă (LS-APGD)²⁷; G - microplasmă cu microelectrod picătură de lichid (DCGD)¹⁵; H - Microplasmă punctiformă (PD)²⁸

Datorită puterii mici de operare microplasmale au fost utilizate de regula la analiza probelor gazoase, sau care pot fi ușor convertite în vapori.²⁹ În cazul elementelor generatoare de vapori chimici (As, Sb, etc.) se utilizează tehnica de derivatizare la hidruri și vapori reci în cazul mercurului.¹⁹ Probele lichide pot fi introduse direct în microplasma cu electrod lichid, care implică generarea *in-situ* de vapori din probă, ca urmare a fenomenului de expulzare sub acțiunea ionilor pozitivi de Ar.^{30,31} De asemenea probele lichide pot fi introduse și prin metodele clasice, cum sunt nebulizarea pneumatică și nebulizarea ultrasonică.^{32,33} O metodă mult mai adecvată introducerii probelor lichide în cazul microplasmă este vaporizarea electrotermică (ETV) a unei microprobe de pe un filament metalic.^{34,35} În acest caz, energia microplasmă este utilizată mult mai eficient, doar pentru excitarea atomilor elementelor, și nu pentru evaporarea apei.



Figura 1.2. Metode de introducere a probelor în microplasmă

Probele solide pot fi dizolvate și apoi introduse prin una dintre metodele de la probele lichide, sau pot fi supuse analizei directe prin cuplajul metodelor spectrometrice cu surse de microplasmă cu ablația cu laser (LA) sau cu vaporizarea electrotermică (ETV), caz în care aerosolul este generat direct din faza solidă.^{23,36}

1.3. Stadiul dezvoltării tehnologiei instrumentale și analitice a microplasmei cuplate capacitiv

Prima miniaturizare a plasmă cuplate capacitiv (μ CCP) se datorează grupului de cercetare condus de profesorul Blades la Universitatea din Columbia Britanică, Vancouver din Canada, cu mai bine de 20 de ani în urmă.³⁷ Dezvoltarea aprofundată a μ CCP la nivel internațional s-a realizat în cadrul unui colectiv interdisciplinar de cercetare din Universitatea Babeș-Bolyai și Institutul de Cercetare pentru Instrumentație Analitică din Cluj-Napoca, inițiat de domnul profesor Emil Cordoș și apoi preluat de către domnul profesor Frențiu Tiberiu, coordonatorul tezei de doctorat. Microtorța cuplată capacitiv, constă dintr-un microelectrod vârf de Mo cu diametrul de 1,25 mm, la vârful căreia se dezvoltă microplasma de Ar într-un tub de cuarț cu diametrul de 5 mm și lungimea de 25 mm. Argonul de susținere a plasmă are și rol de introducere a probei în microplasmă prin 4 orificii cu diametrul de 0,75 mm, practicate în jurul microelectrodului vârf de Mo în suportul de PTFE. Microplasma cuplată capacitiv apare sub forma unei descărcări luminiscente de culoare albastră și se dezvoltă într-un câmp electric de radiofrecvență de 13,56 MHz, aplicat pe microelectrodul vârf și necesită o putere mică de operare (10 – 30 W) și un consum redus de Ar (100 – 200 mL min⁻¹). Microtorța și aspectul difuz al microplasmei sunt prezentate în Figura 1.3.^{16,38,39}

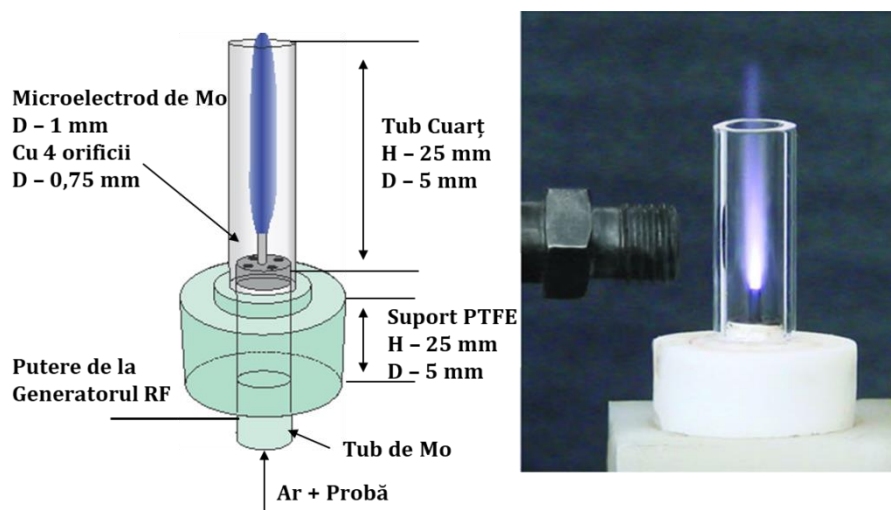


Figura 1.3. Microtorța și aspectul microplasmei cuplate capacitiv^{16,38,39}

Tehnologiile analitice diverse dezvoltate pe microplasma cuplată capacitiv au la bază spectrometria de emisie optică (μ CCP-OES). Pe baza principiului complet miniaturizat μ CCP-OES au fost dezvoltate două abordări instrumentale, care au fost brevetate recent OSIM.^{38,39} Câteva dintre aplicații pot fi găsite în următoarele referințe.^{16,40-48}

1.4. Prelevarea pasivă bazată pe difuzia cu gradient în filme subțiri

Metoda de prelevare pasivă bazată pe difuzia cu gradient în straturi subțiri (DGT) a fost propusă pentru prima dată de către Davison și Zhang⁴⁹ în 1994, pentru determinarea conținutului mobil de metale în apă. Dispozitivele DGT (Figura 1.4⁵⁰) sunt compuse din 3 straturi subțiri: (i) o membrană filtrantă cu rol de reținere a particulelor în suspensie din probă; (ii) un gel de difuzie din poliacrilamidă, agaroză sau poliacrilamidă cu agaroză; (iii) un gel de acumulare pentru reținerea speciilor mobile, care au difuzat prin gelul de difuzie.⁴⁹ În funcție de structura gelului de difuzie, de mărimea porilor și de natura agentului complexant din gelul de acumulare, se asigură difuzia selectivă a speciilor mobile și reținerea selectivă pe gelul de acumulare.

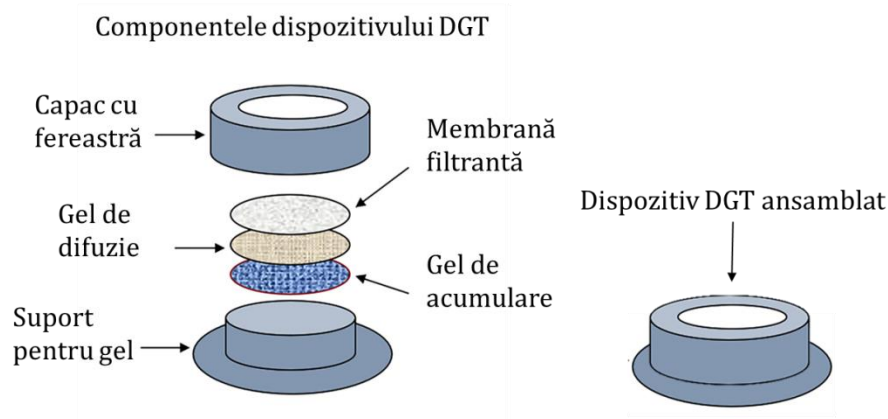
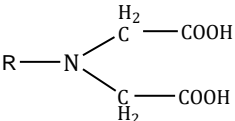
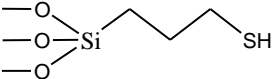


Figura 1.4. Reprezentarea schematică a unui dispozitiv DGT comercial, DGT Research Ltd., Lancaster, UK (<https://www.dgtresearch.com/>)⁵⁰

Gelul Chelex-100 cu gel de difuzie de poliacrilamidă are o selectivitate ridicată pentru ionii metalelor tranziționale divalente.⁵¹⁻⁵³ Pentru acumularea metaloidelor, care formează anioni se utilizează silicagelul modificat cu $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ZrO_2 , TiO_2 , iar pentru reținerea simultană a ionilor metalelor divalente tranziționale și a anionilor metaloidelor (As, Se, Sb, etc.) se utilizează de silicagelul modificat cu un amestec de Chelex-100 și $\text{Fe}(\text{OH})_3$ la un raport 1:2.⁵⁴⁻⁵⁹ Tipurile de geluri de acumulare și de difuzie, respectiv selectivitatea acestora sunt prezentate în Tabelul 1.1.

Tabelul 1.1. Tipurile de geluri de acumulare și de difuzie, selectivitatea și aplicabilitatea acestora

Gel de acumulare	Formulă	Gel de difuzie	Analit reținut	Matrice	Referinte
Chelex-100		Poliacrilamidă legată cu agaroză	Cu, Pb, Cd, Co, Ni, Al, Zn	Apă, Sol	60-64
3-MP		Agaroză	As(III), CH ₃ Hg ⁺ , Hg	Apă, Apă de mare	60,65-67
Metsorb	TiO ₂	Poliacrilamidă	As, Se, Sb	Apă, sol	59,68
Oxid de Zr	ZrO ₂	Poliacrilamidă legată cu agaroză	As	Sol	69
Ferihidură	Fe(OH) ₃	Poliacrilamidă legată cu agaroză	As, Se, V, Sb	Apă	70
Oxid de Zr și Chelex-100 în amestec	-	Agaroză	As, Cd, Pb, Cu, Zn	Sol	71,72
Ferihidură și Chelex-100 în amestec	-	Poliacrilamidă legată cu agaroză	As, Cd, Pb, Sb, Zn, Mn, P	Sol	73,74

Principiul prelevării pasive prin tehnica DGT constă în difuzia ionilor metalici mobili, în cazul de față A²⁺, din soluția de imersare, prin gelul de difuzie spre gelul de acumulare, care conține un ligand specific, care complexează A²⁺, pentru o perioadă de imersare de ordinul orelor sau zilelor a dispozitivului DGT în soluția probei. Concentrația speciei analitice la interfața dintre soluție cu gelul de acumulare este practic zero în cazul reținerii totale pe perioada de acumulare liniară. În cazul determinării speciilor mobile din soluția solului, dispozitivele DGT asamblate sunt imersate într-o pastă obținută prin amestecarea solului cu apă la un raport sol:apă de până la 10:8, care reprezintă cantitatea maximă de apă care poate fi reținută de sol.⁷⁵ Acumularea ionilor metalici ai analitului A²⁺ prin complexare în gelul de acumulare de către anionului ligandului L²⁻, este descrisă prin următoarea reacție simplificată.⁵¹



Câteva din detaliile condițiilor de acumulare pentru unele aplicații sunt prezentate în Tabelul 1.2.

După perioada de acumulare (t) a speciilor metalice mobile în gelul de acumulare, dispozitivul DGT este extras din mediul de acumulare, este dezamblat, iar gelul de acumulare

este supus eluției analiților timp de 24 h.⁵⁴⁻⁵⁹ Detalii despre condițiile de eluție pentru câteva aplicații pot fi găsite în Tabelul 1.2.

După obținerea eluatului acesta este analizat, iar pe baza concentrației analiților din eluat și a condițiilor de acumulare se calculează concentrația acestora în soluția probei (c_{DGT}), în care a fost imersat dispozitivul DGT după ecuația 1.1:

$$c_{DGT} = \frac{M \times \Delta g}{D \times A \times t} = \frac{c_e (V_{gel} + V_e) \Delta g}{D \times A \times t \times f_e} \quad (1.1)$$

Unde: c_{DGT} reprezintă concentrația ionilor mobili în soluția de imersare; M_e este masa analitului din eluat (μg); Δg reprezintă grosimea stratului de difuzie (cm); A reprezintă aria suprafeței de difuzie; c_e reprezintă concentrația determinată în eluat; V_{gel} reprezintă volumul gelului de acumulare (mL); V_e reprezintă volumul soluției eluent (mL); f_e reprezintă factorul de eluție; t reprezintă timpul de imersare (s); D reprezintă coeficientul de difuzie ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

Factorul de eluție poate fi determinat experimental prin raportul dintre masa de metal acumulată și cea extrasă la eluție, care este diferența dintre cantitatea de metal prezentă în soluție înainte de acumularea pe gelul DGT și după acumulare, conform ecuației 1.2:

$$f_e = \frac{M_e}{M_i - M_f} = \frac{c_e (V_{gel} + V_e)}{V (c_i - c_f)} \quad (1.2)$$

Unde: M_e este masa analitului din eluat (μg); M_i este masa inițială a analitului (ionul mobil) în soluția de imersare (μg); M_f este masa finală a analitului (ionul mobil) în soluția de imersare (μg); c_i și c_f sunt concentrația inițială a analitului în soluția de imersare și concentrația după extragerea dispozitivului DGT ($\mu\text{g cm}^{-3}$); V este volumul soluției în care a fost imersat dispozitivul DGT (cm^3) toate determinate experimental. Producătorul dispozitivelor DGT cu rășină Chelex-100 pentru determinarea metalelor divalente, recomandă un factor de eluție de 0.8 (DGT Research Ltd., Lancaster, UK, <https://www.dgtresearch.com/>).

Tabelul 1.2. Condițiile de lucru pentru prelevarea pasivă prin DGT și condițiile de eluție a analiților din gelul de acumulare utilizat, pentru câteva aplicații.

Analit ^a	Etapa de acumulare din soluția de imersare					Etapa de eluție analit din gel		Referințe
	Gel de acumulare	pH soluție imersare	Temperatură (°C)	Tărie ionică NaNO ₃ (mol L ⁻¹)	Coefficient de difuzie x 10 ⁻⁶ (cm ² s ⁻¹)	Soluție pentru eluție	Factor de eluție	
Cd	Silicagel modificat cu Chelex-100	5,0 – 8,5	25	0,01 – 1,0	-	HNO ₃ 1 - 2 mol L ⁻¹	0,70 – 0,84	49,76
Fe								
Mn								
Cu								
Co								
Ni								
Pb								
Zn								
As total	Silicagel modificat cu Fe(OH) ₃ ; TiO ₂ ; 3-MP; ZnFe ₂ O ₄ ; ZrO ₂	3,0 – 9,0;	25	0,01	3,34; 9,04; 7,32; 5,34; 4,23; 9,75; 6,11; 7,2; 4,2; 3,25; 5,95; 4,90; 6,83; 8,91; 5,25; 5,83; 6,26; 5,46;	HNO ₃ 15 mol L ⁻¹	0,63 – 0,97; 1,0;	55,56,58,59,65,70
As(III)								
As(V)								
DMA								
MMA								
Se(IV)								
Se(VI)								
V(V)								
Sb(V)								
As total	Silicagel modificat cu un amestec de Chelex-100; Fe(OH) ₃ ; 1:2	3,0 – 8,0	24	0,01	5,04	HNO ₃ 3 mol L ⁻¹	0,68 – 0,79	57
Cd								
Cu								
Pb								
Zn								

^a As(III) – arsenit; As(V) – arsenat; MMA – acid monometilarsonic; DMA – acid dimetilarsonic; Se(IV) – selenit, Se(VI) – selenat; V(V) – vanadat; Sb(V) – stibat

1.5. Principiile chimiei analitice verzi și albe aplicate la tehnologia microplasmei

Conceptul de Chimie Analitică Verde (GAC) a fost propus la începutul anilor 2000, și are la bază 12 principii formulate prima dată de către Gałuszka și colaboratorii în anul 2013.⁷⁷ Aceste principii vizează în primul rând procedura de preparare a probei și mai puțin metoda de analiză și urmăresc reducerea consumului de reactivi, utilizarea unor reactivi mai puțin toxici în procedurile analitice, reducerea consumului de energie, reducerea volumelor de deșeu rezultat din procedurile analitice, siguranța crescută a operatorului, miniaturizarea și creșterea portabilității instrumentației.

Există mai multe proceduri de evaluarea a gradului de verde pentru o metodă analitică, însă cea mai obiectivă și cea mai nouă este procedura AGREEprep propusă în anul 2020 de către Pena-Pereira și colaboratorii.⁷⁸ Algoritmul de evaluare AGREEprep a gradului de verde a unei metode analitice, atribuie fiecărui principiu al GAC un scor de la 0 la 1 în funcție de influența acestora, iar rezultatul final este obținut după evaluarea fiecărui principiu în parte. În urma evaluării unei metode prin algoritmul AGREEprep rezultă o pictogramă formată dintr-un cerc, în care este afișat scorul final al gradului de verde, iar în jur sunt 10 segmente de cerc cu diferite culori de la roșu la verde, pentru cele 12 principii GAC (Figura 1.5⁷⁹). Criteriile pe baza cărora fiecărui principiu GAC i se acordă un scor de la 0 la 1 sunt prezentate în referința.⁸⁰ O metodă se consideră că are un grad de verde excelent, dacă scorul general este de cel puțin 0,75 (cel puțin 75% pe o scală de la 0 la 100).

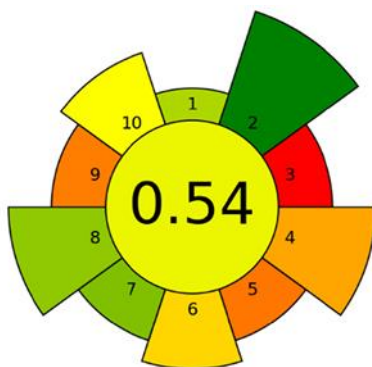


Figura 1.5. Reprezentarea gradului de verde a unei metode analitice în conformitate cu algoritmul AGREEprep⁷⁹

Principiul Chimiei Analitice Albe (WAC) este o extensie a Chimiei Analitice Verzi (GAC). În principiul WAC se consideră pe lângă gradul de verde (G) al unei metode, gradul de roșu (R), care ia în calcul performanțele analitice ale metodei și cel de albastru (B), care ia în calcul aplicabilitatea metodei analitice evaluate.^{81,82} Cele 12 principii ale WAC, propuse de către Nowak și colaboratorii⁸² sunt bazate pe principiile GAC, propuse de către Gałuszka și

colaboratorii⁷⁷ și fiecărui grad (R, G și B) i se atribuie câte 4 principii din cele 12 ale conceptului GAC, pe baza cărora se stabilește gradul de alb. Algoritmul respectiv se numește RGB-12 și este sintetizat în Figura 1.6.^{81,82}

În algoritmul RGB-12, fiecărui grad de verde, roșu și albastru i se acordă un scor (de la 0 la 100), iar gradul de alb al metodei este dat de media scorurilor gradelor RGB.⁸¹ O medie a scorurilor RGB de 100 reprezintă un scor maxim de alb (W), reprezentat de culoarea albă, similar cu culorile primare, roșu, verde și albastru. Cu cât gradul de alb este mai mic, cu atât culoarea metodei va avea o nuanță de gri mai închisă. Algoritmul RGB-12 permite evaluarea simultană a gradului de alb pentru 10 metode într-un model Excel.⁸²

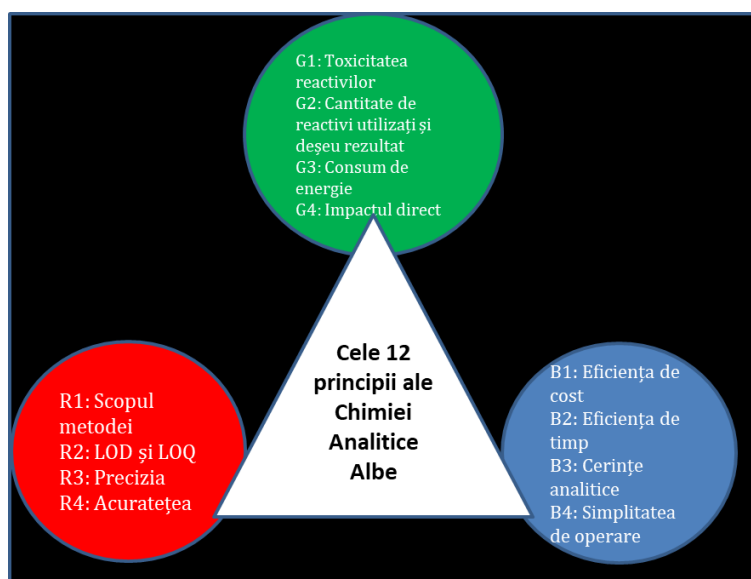


Figura 1.6. Reprezentarea schematică a celor 12 principii ale WAC^{81,82}

Contribuții personale

Cap. 2. Determinarea și specierea mercurului din organisme acvatice și sedimente prin spectrometrie de emisie optică în microplasmă cuplată capacitiv și vaporizare electrotermică

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

Mercurul prezent în mediul înconjurător și în alimente reprezintă o îngrijorare la nivel mondial, iar prezența acestuia generează un risc de expunere pentru populație asupra sănătății, deoarece expunerea la mercur poate avea efecte toxice ireversibile. De asemenea, ecosisteme întregi pot fi afectate de poluarea cu Hg.⁸³ Impactul negativ al Hg a fost și este recunoscut la nivel internațional, ceea ce a condus la adoptarea Convenției de la Minamata în 2013.⁸⁴

Metodele predominante în literatura de specialitate pentru determinarea și specierea Hg sunt cele spectrometrice, cuplate sau nu cu tehnici cromatografice sau necromatografice pentru creșterea sensibilității și posibilității de speciere. Literatura de specialitate prezintă anual un număr semnificativ de publicații privind acest subiect^{85,86}. De regulă metodele cromatografice sunt mai greu accesibile în laboratoarele de rutină, deoarece necesită o instrumentație complexă și scumpă de mari dimensiuni, respectiv o preparare complexă a probei. O alternativă la metodele cromatografice de separare pentru determinarea și specierea Hg o reprezintă metodele spectrometrice cuplate cu tehnici necromatografice, bazate în special pe derivatizarea la vapori reci (CV). În cazul determinării metilmercurului (CH_3Hg^+), specia cu cea mai mare toxicitate, a fost aplicată separarea printr-o extracție lichid-lichid, urmată de derivatizare și detecție prin spectrometrie de absorbție atomică și vaporizare electrotermică (CV-ETAAS)⁸⁷, spectrometrie de absorbție atomică în tub de cuarț (CV-QTAAS)⁸⁸, spectrometrie de emisie optică în plasmă cuplată inductiv (CV-ICP-OES)⁸⁹, spectrometrie de masă în plasmă cuplată inductiv (CV-ICP-MS)⁹⁰, sau spectrometrie de fluorescență atomică (CV-AFS)⁹¹.

2.2. Instrumentația SSETV- μ CCP-OES

Analizele au fost efectuate folosind un microspectrometru de emisie optică miniaturizat interfațat cu o microplasmă cuplată capacitiv și vaporizare electrotermică (SSETV- μ CCP-OES), prezentat în Figura 2.1, și este alcătuită dintr-un dispozitiv miniaturizat pentru vaporizarea electrotermică a microprobei cu un filament de rhodiu, o sursă de curent pentru alimentarea filamentului, o microtorță cu plasmă cuplată capacitiv de putere scăzută (10-30 W) și consum mic de Ar (100-200 mL min⁻¹), un generator RF miniaturizat 13,56 MHz

și un microspectrometru Maya 2000Pro (Ocean Optics, Dunedin, SUA, domeniu spectral 165-309 nm).^{47,92}

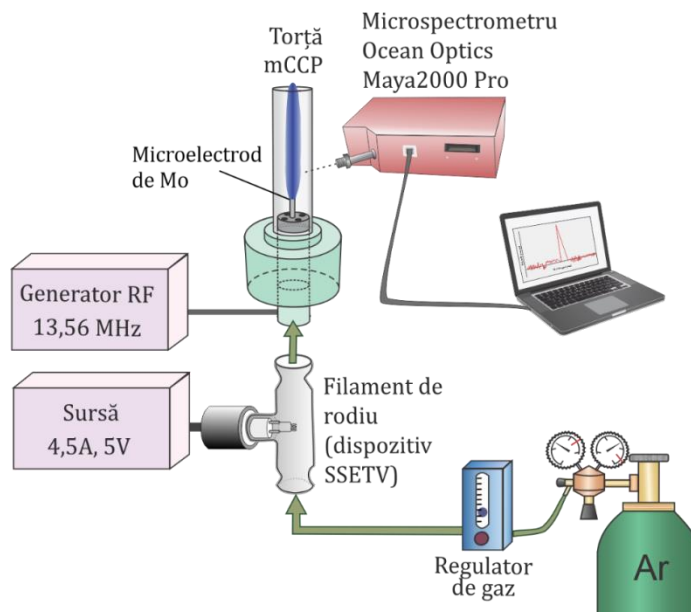


Figura 2.1. Schema spectrometrului SSETV-μCCP-OES⁴⁷

2.3. Prelevarea și prepararea probelor

Prepararea și prelucrarea probelor a avut loc în conformitate cu o procedură standard de determinare CH_3Hg^+ în alimente de origine marină, recomandată de către Comisia Europeană⁹³, dar adaptată prin reducerea consumului de soluție de HBr 47% de la 10 mL la 5 mL, cel de toluen de la 20 mL la 2 mL, iar cel de soluție 1% L-cisteină de la 6 mL la 2 mL. Etapele procedurii de preparare a probelor alimentare și de mediu la determinarea Hg total și CH_3Hg^+ prin SSETV-μCCP-OES sunt prezentate în Figura 2.2.⁹⁴

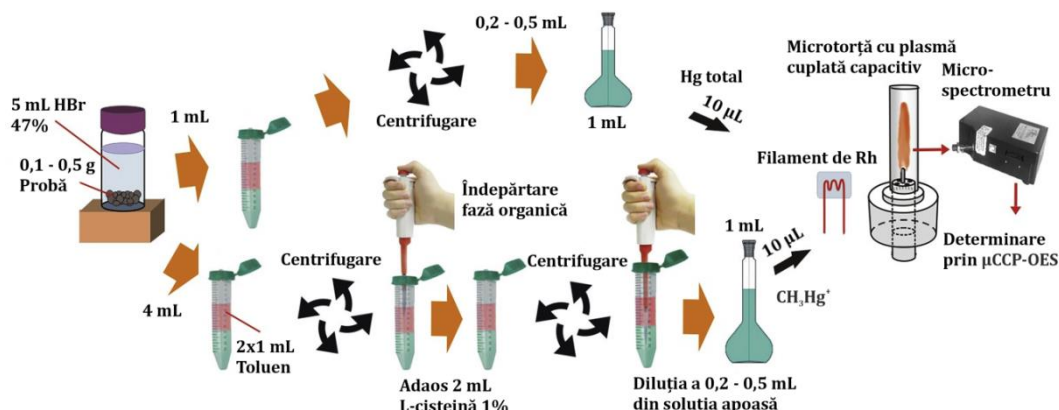


Figura 2.2. Schema modului de prelucrare a probei la determinarea Hg total și a CH_3Hg^+ prin SSETV-μCCP-OES din probe alimentare de mușchi de pește, ciupercă și sediment de râu⁹⁴

2.4. Optimizarea condițiilor de lucru ale sistemului SSETV- μ CCP-OES

Pentru optimizarea condițiilor de lucru ale vaporizorului miniaturizat au fost evaluate influența temperaturii de uscare în intervalul 60-150 °C, respectiv a temperaturii de vaporizare în intervalul 800-1400 °C a microprobei cu un volum de 10 μ L de pe filamentul de Rh, asupra semnalului de emisie al Hg depus pe filament pentru obținerea unui semnal de emisie cât mai mare. Astfel, temperatura optimă de uscare, respectiv vaporizare, au fost: (i) uscarea probei la 70 °C timp de 180 s, (ii) vaporizarea probei la 1300 °C timp de 10 s, și (iii) curățarea filamentului prin încălzire la 1400 °C timp de 10 s. Condițiile optime de operare a microplasmiei au fost putere 10 W, consum de Ar 150 min⁻¹ și o înălțime de observare de 0,8 mm.

2.5. Validarea metodei SSETV- μ CCP-OES la determinarea Hg total și CH₃Hg⁺

Metoda SSETV- μ CCP-OES a fost caracterizată din punct de vedere al performanțelor analitice, prin limitele de detecție (LODs), limitele de cuantificare (LOQs), liniaritatea curbelor de etalonare, precizia și exactitatea. Pentru evaluarea exactității metodei au fost supuse analizei o serie de materiale certificate de referință (CRM), pentru determinarea conținutului de Hg total și de CH₃Hg⁺, utilizând calibrarea externă și adiția standard. Gradele de regăsire obținute au fost calculate pentru un nivel de încredere de 95%, iar pentru compararea rezultatelor cu valorile certificate a fost aplicat testul statistic t .⁹⁵ Rezultatele analizelor probelor CRM obținute cu metoda adiției standard și cu metoda calibrării externe sunt prezentate în Tabelul 2.2.⁹⁴ Astfel, valorile gradelor de regăsire, pentru calibrarea externă cât și adiția standard, au fost similare, fiind de $101 \pm 7\%$ și $100 \pm 7\%$ pentru metoda calibrării externe, respectiv de $100 \pm 7\%$ și $100 \pm 6\%$ pentru metoda adiției standard. Nu s-au observat diferențe semnificative între valorile determinate și cele certificate, atât pentru Hg total cât și pentru CH₃Hg⁺ ($t_{\text{calc},95\%;v=4} = 0 - 2,085 < t_{\text{tab}} = 2,776$). De asemenea, nu s-au observat diferențe semnificative nici între valorile obținute cu cele două metode de calibrare ($t_{\text{calc},95\%;v=8} = 0 - 1,730 < t_{\text{tab}} = 2,306$). Similitudinea dintre rezultatele obținute prin cele două metode de calibrare evidențiază absența interferențelor non-spectrale, iar metoda SSETV- μ CCP-OES propusă poate fi considerată o opțiune viabilă pentru determinarea Hg total și a CH₃Hg⁺ din probe alimentare și probe de sediment de râu, utilizând calibrarea externă cu standarde de Hg²⁺.

Limita de detecție a fost calculată în baza criteriului $3s_{y/x}$, din parametrii curbei de calibrare, utilizând ecuația 2.1⁹⁵, iar limita de determinare (LOQ) a fost calculată ca fiind de 3 ori LOD.

$$LOD = \frac{3s_{y/x}}{m} \quad (2.1)$$

Unde: $s_{y/x}$ este abaterea standard a valorilor rezidualelor semnalelor (y), m este panta curbei de calibrare.

Parametri dreptei de etalonare externă, LODs și LOQs pentru Hg total și CH_3Hg^+ sunt prezentate în Tabelul 2.1.⁹⁴

Tabelul 2.1. Parametri dreptei de calibrare externe, LOD și LOQ pentru Hg total și CH_3Hg^+ obținute prin metoda SSETV- μ CCP-OES⁹⁴

Domeniu de calibrare (ng mL ⁻¹ Hg)	Panta (a.u. mL ng ⁻¹)	Coefficient de determinare (R ²)	Abaterea standard a rezidualilor $s_{y/x}$ (a.u.)	LOD Hg (ng mL ⁻¹)	LOQ Hg (ng mL ⁻¹)
0 – 50 (n = 7)	1233 ± 50	0,9994	285	0,70	2,10

În Tabelul 2.1 poate fi observată o limită instrumentală de detecție a Hg fie total, fie sub formă de CH_3Hg^+ de 0,70 ng mL⁻¹ Hg. În proba solidă LODs au fost de 7,0 μ g kg⁻¹ Hg total, și 3,5 μ g kg⁻¹ CH_3Hg^+ , ceea ce a permis determinarea unor concentrații de peste 21,0 μ g kg⁻¹ pentru Hg total și 10,5 μ g kg⁻¹ pentru CH_3Hg^+ . Aceste performanțe analitice îndeplinesc cerințele legislației Europene în ceea ce privește metodele analitice utilizate în controlul alimentelor, și anume valorile LOD trebuie să fie de 10 ori mai mici decât valoarea maximă admisă pentru Hg total, și anume 0,5 mg kg⁻¹ în mușchi de pește⁹⁶⁻⁹⁸, 0,3 mg kg⁻¹ și în sedimentele de râu.⁹⁹ Rezultatele pentru probele CRM sunt prezentate în Tabelul 2.2.⁹⁴

2.6. Analiza probelor reale de mușchi de pește, ciuperci și sediment de râu prin SSETV- μ CCP-OES

Tabelul 2.3 prezintă rezultatele pentru Hg total și pentru CH_3Hg^+ în probe reale de mușchi de pește, ciuperci și sedimente de râu, analizate prin metoda SSETV- μ CCP-OES și procedura de extracție modificată.⁹⁴ Precizia metodei SSETV- μ CCP-OES a fost cuprinsă în intervalul 1,6 – 9,6%, în ceea ce privește determinarea Hg total, respectiv între 2,7 – 12,8% pentru CH_3Hg^+ , și îndeplinește recomandările din Legislația Europeană în ceea ce privește precizia (<20%). Astfel, procedura de preparare a probelor conform celei recomandate de Comisia Europeană, dar modificată în prezenta teză de doctorat, prin reducerea consumului de reactivi, a permis determinarea prin metoda SSETV- μ CCP-OES în probe alimentare și de mediu cu o precizie și exactitate, în conformitate cu cerințele impuse în legislația internațională, chiar în probele în care una dintre specii prezintă o pondere mai mare de 95%.

Tabelul 2.2. Rezultatele analizelor probelor CRM la determinarea Hg total și CH₃Hg⁺ obținute prin SSETV-μCCP-OES prin calibrare externă și prin metoda adității standard (n = 5 probe paralele)⁹⁴

CRM	Valoare certificată ± U (mg kg ⁻¹)		Calibrare externă				Adiție standard			
			Valoare determinată ± CI (mg kg ⁻¹)		Regăsire ± CI (%)		Valoare determinată ± CI (mg kg ⁻¹)		Regăsire ± CI (%)	
	Hg total	CH ₃ Hg ⁺	Hg total	CH ₃ Hg ⁺	Hg total	CH ₃ Hg ⁺	Hg total	CH ₃ Hg ⁺	Hg total	CH ₃ Hg ⁺
BCR463	2,85 ± 0,16	3,04 ± 0,16 ^b	2,85 ± 0,20	3,04 ± 0,21 ^b	100 ± 7	100 ± 7	2,77 ± 0,27 ^b	3,08 ± 0,09 ^b	97 ± 10	101 ± 3
ERM-CE464	5,24 ± 0,10	5,50 ± 0,17 ^b	5,18 ± 0,19	5,74 ± 0,32 ^b	99 ± 4	104 ± 6	5,45 ± 0,39 ^b	5,60 ± 0,40 ^b	104 ± 7	102 ± 7
TORT-2	0,27 ± 0,02	0,152 ± 0,013	0,27 ± 0,02	0,156 ± 0,010	100 ± 7	103 ± 6	0,27 ± 0,01	0,151 ± 0,008	100 ± 4	99 ± 5
NIST	0,0610 ±	0,02809 ±	0,0620 ±	0,02770 ±	102 ± 8	99 ± 7	0,0580 ±	0,02736 ±	95 ± 9	97 ± 8
SRM2976	0,0036	0,00031	0,0050	0,00191			0,0050	0,00206		
CS-M-3	2,849 ± 0,104	-	2,911 ± 0,091	0,569 ± 0,170	102 ± 3	-	2,867 ± 0,067	-	101 ± 2	-
ERM-CC580	132 ± 3	0,075 ± 0,004	134 ± 13	0,072 ± 0,006	102 ± 10	96 ± 8	133 ± 6	0,077 ± 0,006	101 ± 5	103 ± 8
Regăsire generală ± CI ^a					101 ± 7	100 ± 7			100 ± 7	100 ± 6

^a CI gradul de încredere pentru n=5 măsurători paralele și 95% nivel de încredere

^b Concentrația Hg exprimată ca CH₃Hg⁺

Tabelul 2.3. Rezultatele determinării Hg total și CH₃Hg⁺ în probe de pește, ciuperci și sediment de râu obținute prin SSETV-μCCP-OES cu metoda calibrării externe⁹⁴

Probă	Medie ± CI ^a (mg kg ⁻¹)		RSD (%)	
	Hg total	CH ₃ Hg ⁺	Hg total	CH ₃ Hg ⁺
<i>Pește</i>				
Păstrăv	0,086 ± 0,009	0,020 ± 0,002	8,4	8,1
Merluciu	0,144 ± 0,010	0,118 ± 0,004	5,6	2,7
Ton	0,210 ± 0,006	0,169 ± 0,015	2,3	7,1
Cod	0,360 ± 0,010	0,129 ± 0,015	2,2	9,4
Somon	0,169 ± 0,011	0,126 ± 0,020	5,2	12,8
Tilapia	0,157 ± 0,014	0,148 ± 0,014	7,2	7,6
Hering	0,118 ± 0,014	0,086 ± 0,008	9,6	7,5
Șalău de Nil	0,352 ± 0,033	0,240 ± 0,055	7,6	11,7
<i>Ciuperci</i>				
Proba 1	0,156 ± 0,017	0,084 ± 0,004	8,8	3,8
Proba 2	0,508 ± 0,025	0,176 ± 0,011	4,0	5,0
<i>Sediment de râu</i>				
Proba 1	4,614 ± 0,092	0,089 ± 0,010	1,6	9,1
Proba 2	1,000 ± 0,086	0,209 ± 0,025	6,9	9,6
Proba 3	4,525 ± 0,224	0,091 ± 0,012	4,0	10,6
Proba 4	1,157 ± 0,030	0,074 ± 0,010	2,1	10,9
Proba 5	1,809 ± 0,109	0,045 ± 0,006	4,9	10,7
Proba 6	2,107 ± 0,178	0,070 ± 0,011	6,8	12,7

^a CI reprezintă intervalul de încredere pentru n = 5 măsurători paralele și 95% nivel de încredere; ^b Concentrație Hg exprimată ca CH₃Hg⁺

2.7. Concluzii

În urma rezultatelor obținute și prezentate detaliat în acest capitol, au rezultat următoarele concluzii:

1. A fost dezvoltată și caracterizată o metodă fiabilă pentru determinarea Hg total și a CH₃Hg⁺ bazată pe extracția succesivă lichid-lichid în HBr – toluen – L-cisteină din probe alimentare de origine marină, ciuperci și sedimente de râu, ca alternativă la metoda clasică TDAAS și recomandată de Comisia Europeană, doar pentru determinarea CH₃Hg⁺.
2. Față de procedura originală recomandată de Comisia Europeană pentru extracția CH₃Hg⁺ din probe alimentare de origine marină, a fost redus printre altele consumul de toluen de 10 ori, iar a cisteinei de 3 ori, fiind posibilă determinarea, atât a Hg total, cât și a CH₃Hg⁺, folosind aceeași instrumentație SSETV-μCCP-OES.
3. A fost evitată mineralizarea completă a probei pentru determinarea Hg total folosind doar o extracție simplă în HBr, care a fost utilizată și pentru pre-extracția CH₃Hg⁺.

4. Determinările experimentale au fost efectuate folosind doar calibrarea externă, fiind evitate interferențele non-spectrale a matricii multiminerale din probele analizate.
5. Controlul temperaturii de vaporizare la 1300 °C s-a dovedit a fi esențial, deoarece a permis nu numai o evaporare eficientă și selectivă a Hg față de matrice, contribuind în același timp la îmbunătățirea sensibilității metodei SSETV- μ CCP-OES, prin asigurarea unui debit mare de Hg spre sursa de plasmă în absența concomitanților.
6. Creșterea sensibilității metodei SSETV- μ CCP-OES a fost asigurată și prin utilizarea unui microspectrometru prin purjarea cu Ar 5.0, în locul unui spectrometru cu detector CCD răcit cu un element Peltier (îmbunătățirea LODs a fost de peste 20 de ori).
7. Validarea metodei SSETV- μ CCP-OES prin analiza unor materiale standard certificate de mușchi de pește, ciuperci și sediment de apă a evidențiat că aceasta satisface cerințele privind exactitatea și precizia, în conformitate cu recomandările din Legislația Europeană.
8. Aplicabilitatea metodei SSETV- μ CCP-OES a fost demonstrată atât pe probe în care CH_3Hg^+ a fost specia majoritară (peste 95%), în cazul alimentelor de origine marină, dar și în cazul probelor în care specia anorganică Hg^{2+} a fost majoritară (peste 95%).
9. Au fost scoase în evidență avantajele noii metode de determinare a Hg total și a CH_3Hg^+ , atât prin eficientizarea procedurii de extracție prin reducerea consumului de solvenți, în principal de solvenți organici, cât și prin eficientizarea costurilor instrumentației miniaturizate, prin consumul redus de energie și de Ar pentru generarea microplasmei.

Cap. 3. Determinarea simultană a As, Bi, Sb, Se, Te, Hg, Pb și Sn prin spectrometrie de emisie optică în microplasmă cuplată capacitiv cu vaporizare electrotermică și utilizarea microeșantionării directe a probei lichide fără derivatizare la vapori chimici

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

Interesul pentru determinarea As, Bi, Sb, Se, Te, Hg, Pb și Sn este legat de utilizarea lor, atât în domeniul tehnologiilor emergente pentru sinteza materialelor, cât și în domeniul medical.¹⁰⁰⁻¹⁰³ De asemenea, unele dintre aceste elemente pot avea un rol important în unele reacții enzimatică.¹⁰⁴ În schimb, Pb, Hg, As și Sn posedă o toxicitate ridicată pentru organismele vii, Pb și Hg fiind incluse în categoria elementelor prioritar periculoase.¹⁰⁵⁻¹⁰⁸ Astfel, determinarea acestor elemente din probe alimentare, biologice, de mediu și din materiale prin metode spectrometrice, reprezintă o provocare, datorită liniilor spectrale de sensibilitate scăzută, a interferențelor spectrale și non-spectrale, chiar și pentru tehnicile de analiză de înaltă performanță, cum ar fi spectrometria de absorbție atomică în cuptor de grafit (GFAAS), spectrometria de absorbție atomică în tub de cuarț (QTAAS), spectrometria de fluorescență atomică (AFS), spectrometria de emisie optică în plasma cuplată inductiv (ICP-OES), sau spectrometria de masă în plasma cuplată inductiv (ICP-MS).

După cum a fost arătat anterior, în Capitolul 2, prin încălzirea controlată a filamentului de Rh la o temperatură mai mică, și anume 1300 °C a fost posibilă evaporarea selectivă a Hg și depășirea efectelor non-spectrale, ceea ce a permis dezvoltarea unei metode SSETV- μ CCP-OES simple și sensibile pentru determinarea Hg total și a speciei CH_3Hg^+ în probe de alimente de origine marină, ciuperci și de mediu (sedimente de râu), prin metoda calibrării externe, numai cu soluții de Hg^{2+} . În aceste circumstanțe, se poate aprecia că nu au fost exploatate suficient performanțele analitice ale sistemului analitic miniaturizat SSETV- μ CCP-OES în dezvoltarea de metode analitice simultane și sensibile la determinarea elementelor generatoare de vapori chimici, în absența derivatizării, fără interferențe non-spectrale, care să facă posibilă cuantificarea prin calibrarea externă, mult mai simplă și rapidă, comparativ cu metoda adiției standard.

3.2. Instrumentația SSETV- μ CCP-OES interfațată cu două microspectrometre

Instrumentația analitică utilizată pentru determinarea As, Bi, Sb, Se, Te, Hg, Pb, și Sn în acest studiu este similară cu cea utilizată în Capitolul 2 (Figura 2.1), cu diferența că sistemul analitic SSETV- μ CCP-OES utilizează simultan două microspectrometre de joasă rezoluție, și anume, QE65 Pro, și Maya2000 Pro (Dunedin, FL, SUA), pentru înregistrarea semnalelor spectrale de emisie. Diferența dintre cele două microspectrometre este faptul că QE65 Pro utilizează un element Peltier pentru răcirea detectorului CCD la $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ pentru scăderea zgomotului de fond, iar Maya2000 Pro utilizează o cameră purjată cu Ar 5.0, ceea ce va permite și investigarea emisiei elementelor în domeniul spectral UV de vid sub 190 nm, unde unele dintre elementele, pentru care se dorește dezvoltarea și validarea metodei, prezintă linii spectrale, fiind cunoscut faptul că acest domeniu spectral are un fond scăzut ceea ce ar permite îmbunătățirea sensibilității instrumentației SSETV- μ CCP-OES.¹⁰⁹

3.3. Prepararea probelor de sedimente

Cantități cuprinse între 0,5 și 1 g de probă CRM sau probă test de sediment au fost mineralizate în 12 mL de apă regală într-un digester cu microunde Berghof MW3 S+ (Berghof, Germania), după protocolul utilizat anterior de către Frențiu și colaboratorii.^{16,46-48,94} După mineralizare, soluția a fost adusă la volum final de 25 mL cu apă ultrapură și apoi filtrată pe hârtie de filtru cu porozitatea de 0,45 μm . Soluția astfel filtrată, a fost apoi supusă analizei prin SSETV- μ CCP-OES utilizând calibrarea externă și calibrarea prin metoda adiției standard.¹⁰⁹

3.4. Optimizarea condițiilor de lucru pentru SSETV- μ CCP-OES

Condițiile optime pentru determinarea simultană a As, Bi, Sb, Se, Te, Hg, Pb și a Sn sunt următoarele: temperatura de uscare de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ timp de 180 s; temperatura de vaporizare de $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ timp de 10 s; debit de Ar de 150 mL min^{-1} ; putere de 15 W; înălțime de observare de 0,8 mm deasupra vârfului electrodului de Mo.

3.5. Validarea metodei SSETV- μ CCP-OES, LOD, exactitatea și precizia

Metoda SSETV- μ CCP-OES a fost validată prin LODs, exactitatea și precizia determinărilor. Parametri dreptei de etalonare și valorile LODs au fost evaluate pe baza ariei și înălțimii semnalelor de emisie tranzitorii ale elementelor (Tabelele 3.1 și 3.2). Limitele de detecție instrumentale au fost calculate pe baza criteriului $3s_{y/x}$ din parametri curbei de calibrare, conform ecuației 2.1 (Secțiunea 2.5.).

Conform Tabelelor 3.1 și 3.2, se poate observa că microspectrometrul Maya2000 Pro oferă o sensibilitate și LODs mai bune metodei SSETV- μ CCP-OES, comparativ cu microspectrometrul QE 65Pro, indiferent de procedura de calcul a semnalelor pentru calibrare. Sensibilitatea și LODs sunt mai bune în modul de integrare a ariei semnalului, comparativ cu cele obținute din maximul semnalului tranzitoriu. Se mai poate observa o îmbunătățire a LODs obținute cu microspectrometrul Maya2000 Pro de până la 14 ori, comparativ cu microspectrometrul QE65 Pro cu detector CCD. Dreptele au o liniaritate bună, coeficienții de determinare ai curbelor au fost mai mari de 0,9991, pentru intervalul de calibrare de până la $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ pentru fiecare element.

Exactitatea metodei SSETV- μ CCP-OES a fost evaluată prin gradul de regăsire prin analiza unor probe CRM de sol și sediment, rezultatele fiind prezentate în Tabelele 3.3 și 3.4.¹⁰⁹ Din analiza probelor CRM a fost evaluată și prezența eventualelor interferențe non-spectrale, cauzate de elementele concomitante prezente în matricea probei, prin compararea gradelor de regăsire la analiza probelor CRM prin calibrare externă cu cele obținute în metoda adității standard. În cazul lipsei valorilor certificate pentru anumite elemente, exactitatea metodei a fost evaluată prin fortificarea probei cu o concentrație cunoscută de element și calculul gradului de regăsire a valorii de fortificare.

Tablelul 3.1. Parametri dreptelor de calibrare și LODs obținute din aria semnalului tranzitoriu a elementelor prin metoda SSETV- μ CCP-OES utilizând microspectrometrele Maya2000 Pro și QE65.¹⁰⁹

Element	λ (nm)	Maya2000 Pro					QE65 Pro				
		Panta (mL μ g ⁻¹)	R ²	S _{y/x} (a.u)	LOD instrum. ¹ (ng mL ⁻¹)	LOD metodă ² (mg kg ⁻¹)	Panta (mL μ g ⁻¹)	R ²	S _{y/x} (a.u)	LOD instrum. ¹ (ng mL ⁻¹)	LOD metodă ² (mg kg ⁻¹)
As	189,042	21398	0,9999	100	14	0,35	-	-	-	-	-
Bi	223,060	60608	0,9998	300	15	0,37	1560	0,9987	50	100	2,50
Sb	252,852	145462	0,9994	385	8	0,20	4623	0,9993	40	30	0,75
Se	196,026	22186	0,9999	100	13	0,33	1024	0,9991	52	152	3,75
Te	238,579	79690	0,9998	833	30	0,75	1660	0,9970	277	501	12,52
Hg	253,652	981663	0,9999	230	0,7	0,02	34235	0,9996	171	15 ³	0,37 ³
Pb	261,417	170830	0,9998	289	5	0,13	4506	0,9994	45	30	0,75
Sn	207,307	8116	0,9992	8	3	0,08	300	0,9990	1	10	0,25

¹ Limita de detecție instrumentală obținută pe baza deviației standard a rezidualelor ($3s_{y/x}$) curbei de etalonare

² Limita de detecție a metodei calculată în solid pentru 1.0000 g probă dizolvată la volum final de 25 mL

³ Limite de detecție disponibilă în ref.⁴⁷

Tablelul 3.2. Parametri dreptelor de calibrare și LODs obținute din înălțimea semnalului tranzitoriu a elementelor prin metoda SSETV- μ CCP-OES utilizând microspectrometrele Maya2000 Pro și QE65¹⁰⁹

Element	λ (nm)	Maya2000 Pro					QE65 Pro				
		Panta (mL μ g ⁻¹)	R ²	S _{y/x} (a.u)	LOD instrum. ¹ (ng mL ⁻¹)	LOD metodă ² (mg kg ⁻¹)	Panta (mL μ g ⁻¹)	R ²	S _{y/x} (a.u)	LOD instrum. ¹ (ng mL ⁻¹)	LOD metodă ² (mg kg ⁻¹)
As	189,042	682	0,9993	16	70	1,75	-	-	-	-	-
Bi	223,060	7032	0,9994	70	30	0,75	153	0,9989	6	124	3,10
Sb	252,852	4322	0,9984	25	17	0,43	149	0,9954	10	200	5,00
Se	196,026	1970	0,9991	46	70	1,75	-	-	-	-	-
Te	238,579	3689	0,9972	69	56	1,40	100	0,9888	15	450	11,25
Hg	253,652	58955	0,9987	197	10	0,25	2165	0,9905	50	70	1,80
Pb	261,417	21508	0,9957	143	20	0,50	502	0,9913	14	80	2,00
Sn	207,307	450	0,9985	6	40	1,00	12	0,9932	1	250	6,25

¹ Limita de detecție instrumentală obținută pe baza deviației standard a rezidualelor ($3s_{y/x}$) curbei de etalonare

² Limita de detecție a metodei calculată în solid pentru 1.0000 g probă dizolvată la volum final de 25 mL

Conform rezultatelor din Tabelele 3.3 și 3.4, se observă că metoda SSETV- μ CCP-OES prezintă grade de regăsire a elementelor studiate în intervalul 92–108%, obținute prin calibrarea cu adiție standard, respectiv în intervalul 86–116% în cazul calibrării externe. Ambele metode de calibrare asigură grade de regăsire generale, a căror intervale de încredere conțin 100% pentru fiecare element. Astfel, diferențele dintre cele două abordări pot fi considerate aleatorii. În cazul elementelor necertificate în probe CRM, cum ar fi Te sau Bi, gradele lor de regăsire și exactitatea au fost evaluate prin fortificarea soluției probelor cu adaosuri de până la 2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Te sau Bi. Gradele de regăsire obținute prin calibrarea externă pentru aceste două elemente au fost cuprinse între 92% și 110%. Precizia metodei SSETV- μ CCP-OES a fost evaluată prin analiza unor probe reale de sediment de peșteră și de râu, rezultatele fiind prezentate în Tabelul 3.5.¹⁰⁹ Rezultatele analizei probelor reale indică faptul că repetabilitatea metodei a fost cuprinsă între 1,2% și 9,9% pentru $n = 5$ măsurători paralele.

Tabelul 3.3. Rezultatele analizei probelor CRM de sol și sedimente prin metoda SSETV- μ CCP-OES cu microspectrometrul Maya2000 Pro utilizând calibrarea externă și metoda adiției standard pentru As, Hg, Pb, și Sb.¹⁰⁹

CRM	Valoare certificată \pm U (mg kg ⁻¹) ¹				Valoare determinată \pm CI (mg kg ⁻¹) ² Adiție standard				Valoare determinată \pm CI (mg kg ⁻¹) ² Calibrare externă			
	As	Hg	Pb	Sb	As	Hg	Pb	Sb	As	Hg	Pb	Sb
ERM-CC141	7,5 \pm 1,4	0,08 \pm 0,008	-	-	8,0 \pm 1,5	0,08 \pm 0,009	-	-	7,9 \pm 1,5	0,07 \pm 0,005	-	-
CRM04850G	123 \pm 3,4	28 \pm 1,13	86,9 \pm 2,42	139 \pm 13,9	122 \pm 4,3	28 \pm 1,60	86,9 \pm 2,45	142 \pm 14,1	124 \pm 4,3	29 \pm 1,62	84,9 \pm 2,5	138,5 \pm 14,0
LGC6141	13,2 \pm 3,5	-	75,8 \pm 16	-	12,1 \pm 1,1	-	73,9 \pm 2,30	-	13,8 \pm 0,8	-	75,8 \pm 3,65	-
Metranal-32	26,1 \pm 1,1	0,120	35,5 \pm 0,9	-	25,6 \pm 1,1	0,13 \pm 0,005	36,2 \pm 2,5	-	25,7 \pm 1,4	0,12 \pm 0,01	33,4 \pm 2,4	-
Metranal-34	42,4 \pm 2,2	0,21	83,1 \pm 2,3	-	43,0 \pm 2,4	0,20 \pm 0,012	82,6 \pm 3,5	-	44,5 \pm 2,3	0,22 \pm 0,02	82,8 \pm 2,7	-
BCR-142R	-	-	25,7 \pm 1,6	-	-	-	25,8 \pm 2,16	-	-	-	25,8 \pm 1,7	-
BCR-287A	-	-	-	0,04 \pm 0,015	-	-	-	<0,20	-	-	-	<0,20
NCSDC 78301	56 \pm 10	0,22 \pm 0,04	79 \pm 12	-	55 \pm 10	0,21 \pm 0,05	79 \pm 13	-	55 \pm 12	0,19 \pm 0,04	82 \pm 13	-
ERM-CC580	-	132 \pm 3	-	-	-	128 \pm 8	-	-	-	125 \pm 4	-	-
CRM025	339 \pm 20	99,8 \pm 18	1447 \pm 88	<3,2	341 \pm 20	104 \pm 19	1366 \pm 93	3,1 \pm 0,2	357 \pm 21	94,9 \pm 18	1370 \pm 92	3,5 \pm 0,4
BCR-280R	33,4 \pm 2,9	1,46 \pm 0,2	-	-	35,0 \pm 3,7	1,45 \pm 0,3	-	-	29,6 \pm 3,1	1,26 \pm 0,2	-	-
RTCSQC001	43,1 \pm 0,7	2,86 \pm 0,1	144 \pm 2	42,0 \pm 4,1	45,2 \pm 2,0	3,02 \pm 0,2	134 \pm 5	43,1 \pm 4,7	44,2 \pm 0,9	2,99 \pm 0,1	139 \pm 3	48,9 \pm 4,2
Interval grad de regăsire (%)					92-107	95-108	93-102	97-103	89-105	86-105	94-104	100-116
Grad de regăsire general (%)					101 \pm 10	101 \pm 13	98 \pm 8	101 \pm 9	101 \pm 10	96 \pm 12	98 \pm 8	108 \pm 10

¹ U reprezintă incertitudinea extinsă pentru un nivel de încredere de 95% (k = 2)

² CI reprezintă intervalul de încredere pentru un nivel de încredere de 95% pentru n = 5 măsurători paralele

Tabelul 3.4. Rezultatele analizei probelor CRM de sol și sedimente prin metoda SSETV- μ CCP-OES cu microspectrometrul Maya2000 Pro utilizând calibrarea externă și metoda adiției standard pentru Bi, Se, Te, și Sn¹⁰⁹

CRM	Valoare certificată \pm U (mg kg ⁻¹) ¹				Valoare determinată \pm CI (mg kg ⁻¹) ² Adiție standard				Valoare determinată \pm CI (mg kg ⁻¹) ² Calibrare externă			
	Bi	Se	Te	Sn	Bi	Se	Te	Sn	Bi	Se	Te	Sn
CRM048	-	178 \pm 5,68	-	93,5 \pm 3,26	-	176 \pm 5,91	-	96,6 \pm 3,26	-	176 \pm 6,10	-	95,4 \pm 6,07
BCR 142R	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BCR 287	67,3 \pm 1,1	-	-	-	67,3 \pm 4,6	-	-	-	68,0 \pm 5,3	-	-	-
NCSDC 78301	-	0,39 \pm 0,1	-	-	-	0,35 \pm 0,1	-	-	-	0,40 \pm 0,1	-	-
CRM025	-	518 \pm 31	-	-	-	536 \pm 38	-	-	-	550 \pm 32	-	-
SQC001	-	154 \pm 3	-	215 \pm 8	-	156 \pm 7	-	212 \pm 12	-	148 \pm 7	-	203 \pm 9
Interval grad de regăsire (%)					94-107	90-103	-	99-103	98-104	96-106	-	94-102
Grad de regăsire general (%)					100 \pm 7	98 \pm 15	-	101 \pm 5	101 \pm 3	101 \pm 13	-	98 \pm 3

¹ U reprezintă incertitudinea extinsă pentru un nivel de încredere de 95% (k = 2)

² CI reprezintă intervalul de încredere pentru un nivel de încredere de 95% pentru n = 5 măsurători paralele

Tabelul 3.5. Rezultatele analizei elementale a probelor reale de sedimente de râu și peșteră determinate prin metoda SSETV- μ CCP-OES cu microspectrometrul Maya2000 Pro utilizând calibrarea externă¹⁰⁹

Originea probei	Proba	Concentrație \pm CI (mg kg ⁻¹) ¹							
		As	Bi	Sb	Se	Te	Hg	Pb	Sn
Peștera Leșu	1	<0,35	20,86 \pm 0,53	7,02 \pm 0,28	<0,33	8,38 \pm 0,18	0,23 \pm 0,01	588,19 \pm 21,52	6,77 \pm 0,33
	2	1,52 \pm 0,05	36,90 \pm 2,30	1,20 \pm 0,06	<0,33	5,37 \pm 0,13	0,27 \pm 0,01	10,29 \pm 0,44	9,63 \pm 0,19
Peștera Movile	3	<0,35	107,34 \pm 2,65	6,53 \pm 0,26	6,07 \pm 0,27	8,49 \pm 0,15	0,17 \pm 0,01	16,13 \pm 0,41	5,94 \pm 0,30
Peștera Muierii	4	1,72 \pm 0,04	57,79 \pm 1,91	2,61 \pm 0,04	3,39 \pm 0,13	5,93 \pm 0,30	1,49 \pm 0,04	83,25 \pm 4,26	4,83 \pm 0,17
	5	2,20 \pm 0,06	130,87 \pm 6,85	37,19 \pm 3,06	11,91 \pm 0,74	11,54 \pm 0,59	0,11 \pm 0,01	76,87 \pm 3,60	3,97 \pm 0,09
	6	1,88 \pm 0,15	54,78 \pm 3,97	16,95 \pm 0,19	1,11 \pm 0,05	36,29 \pm 2,90	0,22 \pm 0,01	1,74 \pm 0,06	4,67 \pm 1,34
	7	6,10 \pm 0,17	63,13 \pm 2,55	22,40 \pm 1,38	25,76 \pm 0,91	9,68 \pm 0,37	0,21 \pm 0,02	67,83 \pm 2,68	4,52 \pm 0,15
	8	1,08 \pm 0,03	7,66 \pm 0,21	<0,20	<0,33	4,42 \pm 0,16	0,28 \pm 0,01	7,70 \pm 0,45	3,51 \pm 0,14
	9	1,54 \pm 0,03	12,97 \pm 0,26	3,34 \pm 0,10	3,43 \pm 0,14	4,94 \pm 0,23	0,26 \pm 0,02	10,43 \pm 0,32	2,58 \pm 0,12
	10	1,23 \pm 0,02	45,20 \pm 0,72	19,44 \pm 0,75	5,24 \pm 0,24	6,18 \pm 0,25	0,26 \pm 0,01	12,46 \pm 0,59	4,62 \pm 0,18
Peștera Topolnița	11	0,81 \pm 0,02	9,79 \pm 0,26	<0,20	<0,33	2,75 \pm 0,17	0,14 \pm 0,01	<0,13	2,10 \pm 0,11
Râul Arieș	12	5,39 \pm 0,13	129,51 \pm 7,55	<0,20	0,87 \pm 0,03	65,92 \pm 3,07	30,70 \pm 0,79	<0,13	1,64 \pm 0,12
	13	5,02 \pm 0,22	135,98 \pm 8,72	2,38 \pm 0,06	2,09 \pm 0,07	<0,75	30,33 \pm 1,55	<0,13	2,00 \pm 0,12
	14	1,74 \pm 0,08	94,19 \pm 4,36	<0,20	<0,33	<0,75	15,45 \pm 0,82	<0,13	0,97 \pm 0,03
	RSD (%) ²	1,2–9,3	1,6–8,3	1,3–9,4	1,3–7,1	2,0–9,1	2,8–9,9	2,6–6,4	1,3–8,1

¹ CI reprezintă intervalul de încredere pentru un nivel de încredere de 95% (n = 5)

² RSD reprezintă abaterea standard relativă pentru n = 5 măsurători paralele

3.6. Concluzii

În urma cercetărilor efectuate și prezentate detaliat în acest capitol, au rezultat următoarele concluzii:

1. A fost demonstrată capabilitatea analitică a unei instrumentații complet miniaturizate în care elementul central a fost o microtorță de plasmă cuplată capacitiv operată la 15 W și 150 mL min⁻¹ Ar, interfațată cu un evaporator electrotermic cu microfilament de Rh și două microspectrometre de joasă rezoluție (Maya 2000Pro și QE 65Pro), la determinarea simultană a unor elemente generatoare de vapori chimici (As, Bi, Sb, Se, Te, Hg, Pb și Sn) fără derivatizare;
2. Microtorța de plasmă cuplată capacitiv a fost interfațată cu două microspectrometre de joasă rezoluție. A fost constatat că microspectrometrul Maya 200Pro, cu cameră purjată cu Ar, a asigurat sensibilități și limite de detecție mult îmbunătățite, față de microspectrometrul QE65 Pro cu detector CCD răcit la -20 °C cu un element Peltier;
3. Microspectrometrul Maya 2000Pro a permis și investigarea domeniului spectral UV de vid (intervalul 180-210 nm), unde au fost identificate linii de rezonanță și de nerezonanță sensibile pentru As, Bi, Sb, Se și Te;
4. Studiul a evidențiat vaporizarea selectivă a elementelor analit volatile față de matricea probei la o temperatură controlată de 1300 °C, ce a permis depășirea efectelor non-spectrale și utilizarea calibrării externe în locul adăugării standard;
5. Analiza unor materiale standard certificate și probe reale de sedimente de râu și sedimente de peșteră, a evidențiat posibilitatea determinării elementelor generatoare de vapori chimici prin evaporarea unei microprobe cu volumul de 10 μL de pe filamentul de Rh, fără a fi necesară derivatizarea sau preconcentrarea aplicată în mod curent la determinarea As, Sb, Bi, Se, Te, Hg, Pb și Sn prin alte metode;
6. Performanțele analitice obținute au demonstrat că noua metodă SSETV-μCCP-OES, bazată pe vaporizarea selectivă a microprobelor, fără derivatizare, constituie o alternativă viabilă la sistemele analitice clasice de laborator bazate pe GFAAS, care sunt prin excelență secvențiale lente, pe când determinările în microplasmă au fost simultane și au scurtat timpul de analiză;
7. Cercetările în domeniul îmbunătățirii sensibilității și depășirii efectelor non-spectrale din partea matricii cu o instrumentație miniaturizată cu sursă de microplasmă studiată, pot fi continuate prin aplicarea metodelor de preconcentrare/acumulare prin metode active și pasive de prelevare și separare de matrice, care a deschis noi oportunități de cercetare relevante la nivel internațional, pentru determinarea elementelor de interes cu efecte toxice asupra mediului și a sănătății, și care vor fi prezentate în capitolele următoare.

Metode miniaturizate verzi și albe de determinare a metalelor prin spectrometria de emisie optică în microplasma cuplată capacitiv

Cap. 4. Determinarea fracțiunii mobile de Cd, Pb, Cu, Zn și Hg în ape de suprafață folosind spectrometria de emisie optică în microplasma cuplată capacitiv cu evaporare electrotermică cuplată cu prelevarea pasivă *in-situ* prin difuzia cu gradient în strat subțire cu grad de verde și alb

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

Determinarea elementelor prioritar periculoase, Cd, Pb și Hg, alături de alte elemente potențial toxice, de exemplu Cu și Zn, în ape de suprafață prin metode spectrale continuă să fie dificilă, datorită faptului că determinarea directă nu este întotdeauna posibilă, chiar prin metode foarte sensibile cum sunt GFAAS și ICP-MS. În cazul metodelor *off-line* de analiză se efectuează mai multe operații de laborator, după colectarea probelor eșantion, și anume, filtrarea și conservarea probei de apă, transportul spre laborator.¹¹⁰ Deși colectarea probelor în recipiente este ușor de realizat, analizele nu pot furniza informații reprezentative, mai ales dacă acestea fac parte dintr-un sistem dinamic, cum sunt apele de suprafață curgătoare, cele de coastă și subterane. Rezultatele unei astfel de analize pot să evidențieze doar concentrațiile elementelor de la momentul prelevării, iar acestea pot fi adesea subestimate sau supraestimate, în comparație cu concentrațiile reprezentative obținute în timp real.¹¹¹⁻¹¹⁵ Pentru a compensa dezavantajele metodelor *off-line* cuplate cu proceduri de preconcentrare active, au fost propuse metode de prelevare pasivă, atât *ex-situ*, cât și *in-situ*. Dintre acestea, cea mai inovatoare metodă a fost și este cea propusă de Davison și Zhang în anul 1994, și anume tehnica difuziei cu gradient în strat subțire (DGT).^{49,116}

Pe baza situației cunoașterii la nivel internațional prin aceea că nu a fost explorat din punct de vedere analitic cuplajul dintre acumularea pasivă DGT și o sursă de microplasmă pentru aplicații multielementale simultane, scopul acestui studiu a fost explorarea cuplajului *in-situ* DGT cu spectrometria de emisie optică în microtorța de plasmă cuplată capacitiv cu evaporare electrotermică de pe filamentul de Rh ca metodă *ex-situ* (DGT-SSETV- μ CCP-OES), în vederea dezvoltării unor metode în premieră mondială cu grad ridicat de verde și de alb, pentru monitorizarea calității apelor de suprafață. Astfel, s-a avut în vedere implementarea noi metode DGT-SSETV- μ CCP-OES la determinarea și monitorizarea în apa de râu a conținutului de Cd, Cu, Pb, Zn și Hg în fracțiunea mobilă, cu cea mai mare toxicitate.

4.2. Instrumentația DGT-SSETV- μ CCP-OES

Prelevarea pasivă DGT a elementelor s-a realizat *in-situ* prin imersarea dispozitivelor DGT în apa râului, iar prelucrarea probelor și analizele s-au efectuat *ex-situ* folosind echipamentul SSETV- μ CCP-OES.¹¹⁷ Instrumentația utilizată este similară cu cea descrisă în Capitolul 2, secțiunea 2.2. Dispozitivele DGT, cu rășină Chelex-100 cu gel de difuzie de poli(acrilamidă pentru acumularea Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} și Hg^{2+} au fost achiziționate de la DGT Research Ltd., Lancaster, UK (<https://www.dgtresearch.com/>). Caracteristicile dispozitivelor DGT utilizate au fost, grosimea efectivă a stratului de difuzie ($\Delta g = 0,094$) și aria de expunere ($A = 3.14 \text{ cm}^2$). Gelurile au fost asamblate în laborator în suportul de teflon, în acord cu recomandările producătorului, și transportate separat în pungi de plastic la locul imersării pentru prelevare.

4.3. Prelevarea și prelucrarea probelor pentru determinarea fracției mobile a Cd, Cu, Pb, Zn și Hg în apă

Prelevarea pasivă *in-situ* a metalelor a fost realizată prin imersarea unor dispozitive DGT în mai multe puncte de prelevare de-a lungul râului Arieș. Dispozitivele DGT (3 pentru fiecare punct de prelevare), au fost montate în suporturi de policarbonat și protejate cu o plasă de nailon cu diametrul ochiurilor de 1 cm,¹¹² și au fost imersate la o adâncime de 30 cm în 10 puncte de prelevare de-a lungul râului Arieș. Acestea au rămas imersate timp de 7 zile (168 de ore). La sfârșitul perioadei de prelevare pasivă, dispozitivele au fost extrase, clătite cu apă ultrapură, depozitate la 4 °C și transportate spre laborator pentru analiză. Dispozitivele au fost demontate, iar rășina de acumulare a fost imersată în 1 mL soluție HNO_3 1 mol L^{-1} pentru eluția analiților prin SSETV- μ CCP-OES pentru determinarea Cd, Cu, Pb, Zn și Hg, prin GFAAS folosind un spectrometru PerkinElmer PinAAcle 900T (Norwalk, SUA)¹¹⁸ pentru determinarea Cd, Cu, Pb și Zn, și prin TDAAS (Direct Hydra-C, Teledyne Instruments, Leeman Labs, Hudson, New Hampshire, SUA) pentru determinarea Hg.¹¹⁹ Rezultatele obținute prin GFAAS și prin TDAAS au fost utilizate la validarea metodei DGT-SSETV- μ CCP-OES. Concentrația medie în timp a fracției mobile (C_{DGT}), a fost calculată conform ecuației 1.1 (Capitolul 1). Probele de apă colectate la fiecare punct de prelevare au fost de asemenea analizate după filtrare (0,45 μm) și acidulare cu HNO_3 2% (v/v) prin SSETV- μ CCP-OES, GFAAS și TDAAS, pentru determinarea conținutului total dizolvat de Cd, Cu, Pb, Zn și Hg.

4.4. Validarea metodei DGT-SSETV- μ CCP-OES

Metoda DGT-SSETV- μ CCP-OES a fost validată prin evaluarea LOD, LOQ, preciziei și exactității, iar rezultatele obținute la analiza probei CRM de apă și a probelor de apă de râu au fost comparate cu cele obținute la analiza prin DGT-GFAAS și DGT-TDAAS, prin aplicarea testului Tukey și a testului Dunnett ($p < 0,05$).^{120,121}

Limitele de detecție instrumentale au fost evaluate pe baza pantei (m), a curbelor de calibrare și abaterii standard a semnalelor de fond (s_b) ($LOD = 3 \times s_b/m$). Exactitatea metodelor DGT-SSETV- μ CCP-OES, DGT-GFAAS și DGT-TDAAS a fost verificată prin analiza unei probe CRM de apă, pentru determinarea Cd, Cu, Pb, Zn și Hg. Existența diferențelor semnificative ($p < 0,05$), dintre rezultatele obținute prin metodele DGT-SSETV- μ CCP-OES și DGT-GFAAS (pentru Cd, Cu, Pb și Zn) sau DGT-TDAAS (pentru Hg), a fost verificată prin aplicarea testului statistic Tukey. Testul Dunnett a fost aplicat pentru compararea statistică a valorilor concentrațiilor determinate în proba CRM cu valorile certificate pentru elementele de interes pentru acest studiu. Au fost calculate și gradele de regăsire cu intervalul lor de încredere, pentru un nivel de încredere de 95% ($R \pm U_{lab}\%$, $k = 2$). În plus, rezultatele obținute la analiza probelor reale prin DGT-SSETV- μ CCP-OES au fost comparate cu cele obținute prin DGT-GFAAS în ceea ce privește concentrațiile medii și U_{lab} ($k = 2$). Precizia metodei DGT-SSETV- μ CCP-OES a fost evaluată prin analiza probelor reale de apă de râu și calculul abaterii standard relative (RSD%) pe baza valorii u_c pentru rezultatele obținute în urma prelevării pasive DGT în triplicat pentru fiecare loc de prelevare. Precizia metodei a fost considerată acceptabilă, dacă valoarea RSD a fost $< 30\%$.^{112,122,123}

4.5. Studiul eliminării interferenței spectrale Cd - As în SSETV- μ CCP-OES prin acumularea selectivă DGT a Cd²⁺ pe rășina Chelex-100

Dezavantajul utilizării microspectrometrului de joasă rezoluție Maya2000 Pro, este apariția interferenței spectrale prin suprapunerea liniei de emisie a Cd la 228,802 nm (5,42 eV) cu cea a As la 228,812 nm. Această interferență poate cauza erori sistematice și nu poate fi folosită linia cea mai intensă a Cd 228.802 nm. Prin urmare, a fost studiată posibilitatea eliminării interferenței spectrale prin separarea Cd față de As. Acest studiu a fost realizat prin utilizarea tehnicii de prelevare pasivă DGT cu rășină de acumulare Chelex-100, și aplicarea metodei DGT-SSETV- μ CCP-OES pentru analiza unor soluții sintetice monoelement și în amestec de Cd și As. La analiza eluatului obținut după imersarea dispozitivului DGT în soluția de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ As, concentrația determinată de Cd a fost sub LOD (0,12 $\mu\text{g L}^{-1}$). În aceste condiții, în concordanță cu separarea asigurată de rășina Chelex-100 a ionilor de Cd²⁺ față de

arsenat, rezultă posibilitatea determinării Cd prin SSETV- μ CCP-OES la linia de emisie cea mai sensibilă de la 228,802 nm.

4.6. Cinetica de acumulare a Cd, Cu, Pb, Zn și Hg în gelul Chelex-100, determinarea factorilor de eluție și a coeficienților de difuzie și influența pH-ului asupra acumulării

Valorile coeficienților de difuzie (D_e) și ale factorilor de eluție (f_e) obținute experimental sunt prezentate în Tabelul 4.1.¹¹⁷ Influența pH-ului asupra acumulării Cd, Cu, Pb, Zn și Hg în gelul Chelex-100, a fost studiată prin analiza unor soluții de imersare cu pH cuprins în intervalul pH = 4 - 7. Influența pH-ului a fost exprimată ca raportul dintre concentrația determinată prin DGT-SSETV- μ CCP-OES și concentrația determinată direct în soluția de imersare (C_{DGT}/C_{sol}). Astfel, valorile raportului C_{DGT}/C_{sol} au fost cuprinse între 0,83 și 1,13 și se încadrează în limita de $\pm 20\%$ pentru exactitate¹¹⁷, și s-a observat că tehnica DGT se poate aplica probelor de apă cu un domeniu de pH cuprins în intervalul 4 - 7.

Tabelul 4.1. Valorile factorilor de eluție pentru Cd, Cu, Pb, Zn și Hg în soluția de 1 mL HNO₃ 1 mol L⁻¹ timp de 24 de ore și valorile coeficienților de difuzie în prezență de 0,01 mol L⁻¹ NaNO₃ la pH = 5¹¹⁷

Parametru	Cd	Cu	Pb	Zn	Hg
f_e (medie \pm CI) ^a	0,85 \pm 0,05	0,85 \pm 0,05	0,85 \pm 0,05	0,90 \pm 0,05	0,88 \pm 0,05
D_e (cm ² s ⁻¹) (medie \pm CI)x10 ⁻⁶ ^b	4,45 \pm 0,24	4,49 \pm 0,19	5,57 \pm 0,25	4,32 \pm 0,24	5,64 \pm 0,26

^a Valoarea efectivă a factorului de eluție și intervalul de încredere (CI) pentru un nivel de încredere de 95% (n = 3).

^b Valoarea efectivă a coeficientului de difuzie și intervalul de încredere (CI) pentru un nivel de încredere de 95% calculat cu abaterea standard a curbei vitezei de acumulare.

4.7. Performanțele analitice și exactitatea metodei SSETV- μ CCP-OES cu și fără cuplajul cu tehnica de acumulare/prelevare DGT

Limitele de detecție instrumentale pentru SSETV- μ CCP-OES, GFAAS și TDAAS cu și fără acumularea DGT au fost evaluate pe baza criteriului 3σ ($LOD = 3 s_b/m$), unde (s_b) reprezintă abaterea standard a semnalelor de fond și (m) reprezintă panta curbei de calibrare. Limitele de detecție pentru cuplajele DGT-SSETV- μ CCP-OES, DGT-GFAAS și DGT-TDAAS au fost calculate pentru o perioadă de acumulare de 24 de ore, cu valorile f_e și D_e (Tabelul 4.1). Limitele de cuantificare (LOQ) au fost determinate ca fiind $3xLOD$. Valorile LODs obținute prin metoda SSETV- μ CCP-OES fără cuplajul cu tehnica DGT (în μ g L⁻¹) au fost de 0,05 pentru Zn, 0,12 pentru Cd, 0,14 pentru Hg, 0,20 pentru Cu și 0,80 pentru Pb.¹¹⁷ Prin

cuplajul DGT-SSETV- μ CCP-OES, au fost îmbunătățite LODs cu până la 10 ori, obținându-se valori ale LODs de (în $\mu\text{g L}^{-1}$): 0,01 pentru Hg, Cd și Pb, 0,02 pentru Cu și 0,07 pentru Pb, pentru un timp de acumulare de 24 de ore.¹¹⁷ Valorile LODs obținute prin DGT-SSETV- μ CCP-OES au fost mai bune pentru Hg față de TDAAS, mai bune pentru Cd, Cu și Zn, decât cele obținute prin GFAAS, respectiv similare pentru Pb. Rezultatele la analiza probei CRM de apă sunt prezentate în Tabelul 4.2.¹¹⁷

Tabelul 4.2. Rezultatele obținute la analiza *ex-situ* a probei de apă CRM ERM-CA713 prin diferite metode¹¹⁷

Element	Valoare certificată Medie \pm U ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^a	Valoare determinată Medie \pm U _{lab} ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^b			Grad de regăsire Medie \pm U _{lab} (%) ^b		
		DGT- SSETV- μ CCP-OES	DGT-GFAAS	DGT- TDAAS	DGT- SSETV- μ CCP-OES	DGT-GFAAS	DGT- TDAAS
Cd	5,09 \pm 0,20	5,18 \pm 1,46	5,43 \pm 1,45	-	102 \pm 28	107 \pm 28	-
Cu	101 \pm 7	97 \pm 27	99 \pm 25	-	96 \pm 28	98 \pm 25	-
Pb	49,7 \pm 1,7	51,2 \pm 13,8	50,8 \pm 14,4	-	103 \pm 27	102 \pm 28	-
Zn	78 ^c	80 \pm 27	89 \pm 24	-	103 \pm 33	114 \pm 30	-
Hg	1,84 \pm 0,11	1,75 \pm 0,49	-	1,77 \pm 0,47	95 \pm 28	-	96 \pm 27

^a U reprezintă incertitudinea extinsă pentru un nivel de încredere de 95% ($k = 2$).

^b U_{lab} reprezintă incertitudinea extinsă în laborator ($k = 2$, $n = 3$ măsurători paralele) la un nivel de încredere de 95%

^c Valoare indicativă

Exactitatea metodei cu sursă de microplasmă a fost evaluată prin analiza unei probe CRM de apă prin DGT-SSETV- μ CCP-OES, folosind prelevarea pasivă prin imersarea dispozitivului DGT Chelex-100, într-un volum de probă CRM de 50 mL timp de 168 h, la un pH egal cu 5, urmată de analiza eluatului de acid azotic 1 mol L⁻¹ și calculul concentrației regăsite în soluția de imersare a probei CRM. Metoda propusă este caracterizată de o exactitate bună, cu valori a gradelor de regăsire de 95-103%, și o fidelitate de 27-33%. Aceste valori sunt similare cu cele ale metodei DGT-GFAAS (exactitate de 89-114%, fidelitate de 25-30%) și ale metodei DGT-TDAAS pentru determinarea Hg (96 \pm 23%). Prin aplicarea testului Tukey pentru compararea valorilor determinate prin DGT-SSETV- μ CCP-OES, DGT-GFAAS și DGT-TDAAS, a fost evidențiat faptul că valorile determinate prin aceste metode nu diferă semnificativ ($p < 0,05$). De asemenea, prin compararea valorilor determinate cu cele certificate prin testul Dunnett, s-a concluzionat că nu există o diferență semnificativă.

4.8. Aplicabilitatea metodei DGT-SSETV- μ CCP-OES pentru determinarea Cd, Cu, Pb, Zn și Hg în ape de râu

Datele din Tabelul 4.3 arată că precizia calculată pe baza u_c pentru determinarea Cu și Zn prin DGT-SSETV- μ CCP-OES, a fost de 15,3-20,1% și respectiv 16,0-21,1%. Determinarea Cu și Zn din apa de râu prin SSETV- μ CCP-OES, fără cuplajul cu tehnica DGT a evidențiat o precizie de 4,8 – 9,8% pentru determinarea Cu și 4,5 – 9,3% pentru determinarea Zn. În cazul Cd și a Pb (Tabelul 4.4), precizia determinării acestora a fost de 16,4 – 22,4% pentru Cd și 15,4 – 20,7%, pentru Pb.¹¹⁷ Pentru metoda SSETV- μ CCP-OES fără cuplajul cu tehnica DGT, precizia determinării Cd și a Pb a fost de 5,4 – 10,8%, respectiv de 9,3%. Determinarea Hg nu a putut fi realizată datorită prezenței acestuia în concentrații mai mici decât LOD, chiar și pentru o perioadă de acumulare pe dispozitivele DGT de peste 7 zile.

4.9. Evaluarea gradului de verde și de alb a metodei DGT-SSETV- μ CCP-OES

Gradul de alb al metodei DGT-SSETV- μ CCP-OES la analiza probelor de apă de râu a fost evaluat în baza algoritmului RGB-12 care a fost prezentat în capitolul 1, secțiunea 1.5.⁸² Metoda DGT-SSETV- μ CCP-OES folosită pentru determinarea fracțiunii labile a Cd, Cu, Pb și Zn în apa de râu este caracterizată prin scoruri ridicate pentru Roșu (100%), Verde (80%), Albastru (98%) și Alb (93%). Gradul de verde al metodei a fost evaluat prin software-ul AGREEprep recomandat de Wojnowski și colaboratorii⁷⁹, și s-a obținut un grad de verde al metodei DGT-SSETV- μ CCP-OES de 80%. Gradul de verde al metodei DGT-SSETV- μ CCP-OES poate fi îmbunătățit prin automatizarea metodei, cum ar fi implementarea unui sistem automatizat, pentru depunerea microprobei pe filament. Rezultatele sunt prezentate în Figura 4.1.¹¹⁷

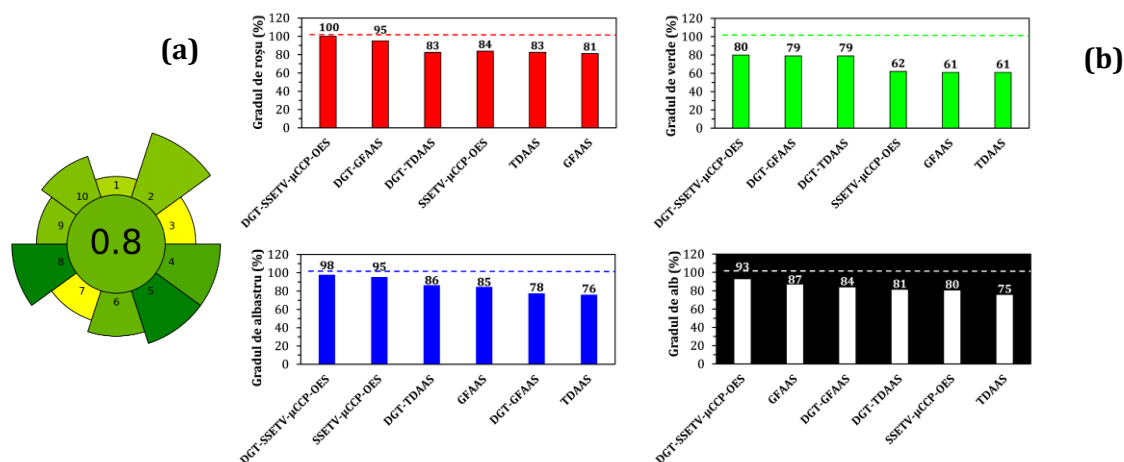


Figura 4.1. Gradele de verde (a) și de alb (b) ale metodei DGT-SSETV- μ CCP-OES comparativ cu metodele GFAAS și TDAAS cu sau fără prelevarea pasivă DGT.¹¹⁷

Tabelul 4.3. Rezultatele analizei probelor de apă de râu (medie \pm U_{lab})^a pentru determinarea Cu și Zn¹¹⁷

Punct de prelevare	Concentrația determinată în apa de râu ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^b		Concentrația fracției labile calculată în apa de râu ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^c		Concentrația determinată în eluat ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^d	
	GFAAS	SSETV- μ CCP-OES	DGT-GFAAS	DGT-SSETV- μ CCP-OES	DGT-GFAAS	DGT-SSETV- μ CCP-OES
Cu						
P1	4,40 \pm 1,32	4,70 \pm 1,40	3,60 \pm 1,29	3,91 \pm 1,53	241 \pm 87	262 \pm 103
P2	7,00 \pm 3,06	8,00 \pm 4,00	5,05 \pm 1,85	5,20 \pm 2,09	339 \pm 124	349 \pm 140
P3	5,90 \pm 1,34	5,90 \pm 1,46	4,31 \pm 1,71	4,49 \pm 1,75	289 \pm 116	301 \pm 117
P4	20,4 \pm 9,2	19,8 \pm 8,9	14,9 \pm 4,0	14,5 \pm 4,9	999 \pm 271	972 \pm 332
P5	38,0 \pm 13,6	37,2 \pm 11,2	31,5 \pm 8,8	30,3 \pm 9,2	2110 \pm 590	2030 \pm 620
P6	28,1 \pm 11,8	25,0 \pm 14,1	27,4 \pm 7,3	26,3 \pm 8,8	1840 \pm 490	1760 \pm 590
P7	27,0 \pm 11,4	29,4 \pm 12,1	28,9 \pm 8,1	30,2 \pm 9,4	1940 \pm 550	2030 \pm 630
P8	21,9 \pm 9,2	19,3 \pm 8,1	14,3 \pm 4,6	13,3 \pm 4,9	959 \pm 310	892 \pm 326
P9	24,5 \pm 10,9	24,7 \pm 9,1	25,9 \pm 8,2	25,0 \pm 8,4	1740 \pm 550	1680 \pm 560
P10	22,0 \pm 8,7	22,6 \pm 9,0	20,7 \pm 7,3	19,4 \pm 6,6	1390 \pm 490	1300 \pm 440
RSD(%) ^e	3,3 – 9,6	4,8 – 9,8	10,0 – 17,8	15,3 – 20,1	10,0 – 17,8	15,3 – 20,1
Zn						
P1	6,49 \pm 3,23	6,19 \pm 3,04	4,34 \pm 1,47	4,81 \pm 1,96	296 \pm 109	329 \pm 134
P2	7,52 \pm 3,80	7,07 \pm 3,09	5,00 \pm 1,72	4,73 \pm 1,96	342 \pm 126	323 \pm 134
P3	8,28 \pm 3,55	6,81 \pm 3,73	6,48 \pm 1,84	6,68 \pm 2,31	443 \pm 149	456 \pm 157
P4	6,59 \pm 3,17	6,39 \pm 2,44	6,53 \pm 1,75	6,22 \pm 2,26	446 \pm 157	425 \pm 155
P5	8,19 \pm 3,87	8,30 \pm 3,08	7,68 \pm 2,10	7,58 \pm 2,77	525 \pm 159	518 \pm 189
P6	8,21 \pm 5,24	8,12 \pm 3,87	6,09 \pm 2,29	6,02 \pm 2,30	416 \pm 151	411 \pm 157
P7	6,79 \pm 2,38	6,68 \pm 3,60	4,24 \pm 1,22	4,16 \pm 1,62	290 \pm 105	284 \pm 111
P8	5,92 \pm 2,63	6,27 \pm 2,23	4,24 \pm 1,28	4,16 \pm 1,69	290 \pm 115	284 \pm 120
P9	6,22 \pm 3,04	6,33 \pm 3,21	5,60 \pm 1,58	5,47 \pm 2,23	382 \pm 146	374 \pm 156
P10	6,47 \pm 2,46	6,28 \pm 3,78	6,56 \pm 1,59	6,55 \pm 2,09	448 \pm 141	447 \pm 143
RSD(%) ^e	2,2 – 7,5	4,5 – 9,3	6,9 – 15,9	16,0 – 21,1	6,9 – 15,9	16,0 – 21,1

^a U_{lab} reprezintă incertitudinea extinsă în laborator ($k = 2$, $n = 3$ măsurători paralele și 95 % nivel de încredere).

^b Analiza probelor colectate zilnic ($n = 7$ zile).

^c Concentrația medie în timp în apa de râu calculată din concentrația determinată în eluat.

^d Volum de eluat: 1,15 mL; 1 mL volum eluent + 0,15 mL volumul gelului de acumulare.

^e Abaterea standard relativă obținută pe baza incertitudinii compuse ($n = 3$ probe paralele, $k = 2$).

Tabelul 4.4. Rezultatele analizei probelor de apă de râu (medie $\pm U_{lab}$) pentru determinarea Cd și Pb¹¹⁷

Punct de prelevare	Concentrația determinată în apa de râu ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^b		Concentrația fracției labile calculată în apa de râu ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^c		Concentrația determinată în eluat ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^d	
	GFAAS	SSETV- μ CCP-OES	DGT-GFAAS	DGT-SSETV- μ CCP-OES	DGT-GFAAS	DGT-SSETV- μ CCP-OES
Cd						
P1	< LOD ^e	< LOD ^e	0,02 \pm 0,01	0,02 \pm 0,01	1,13 \pm 0,48	1,20 \pm 0,50
P2	< LOD	< LOD	0,07 \pm 0,03	0,08 \pm 0,03	4,85 \pm 1,88	4,98 \pm 2,10
P3	< LOD	< LOD	0,04 \pm 0,02	0,04 \pm 0,02	2,59 \pm 1,08	2,46 \pm 1,10
P4	0,18 \pm 0,06 (< LOQ ^e)	0,17 \pm 0,07 (< LOQ ^e)	0,13 \pm 0,05	0,13 \pm 0,04	8,64 \pm 3,11	8,64 \pm 2,90
P5	0,60 \pm 0,28	0,66 \pm ,025	0,36 \pm 0,11	0,34 \pm 0,11	23,9 \pm 7,3	22,6 \pm 7,4
P6	0,48 \pm 0,26	0,50 \pm 0,24	0,39 \pm 0,12	0,34 \pm 0,12	25,9 \pm 8,0	22,6 \pm 7,8
P7	0,31 \pm 0,13 (< LOQ ^e)	0,31 \pm 0,09 (< LOQ ^e)	0,25 \pm 0,09	0,23 \pm 0,09	16,6 \pm 5,7	15,3 \pm 5,9
P8	< LOD	< LOD	0,08 \pm 0,03	0,08 \pm 0,04	5,32 \pm 2,07	5,30 \pm 2,30
P9	0,18 \pm 0,09 (< LOQ ^e)	0,22 \pm 0,11 (< LOQ ^e)	0,16 \pm 0,06	0,18 \pm 0,07	10,6 \pm 3,8	12,0 \pm 4,7
P10	< LOD	< LOD	0,12 \pm 0,04	0,13 \pm 0,05	7,97 \pm 2,59	8,64 \pm 3,30
RSD(%) ^e	4,3 - 11,0	5,4 - 10,8	12,3 - 20,1	16,4 - 22,4	12,3 - 20,1	16,4 - 22,4
Pb						
P1	< LOD ^e	< LOD ^e	0,31 \pm 0,11	0,28 \pm 0,10	25,8 \pm 9,4	23,3 \pm 8,4
P2	< LOD	< LOD	0,24 \pm 0,09	0,30 \pm 0,12	20,0 \pm 7,6	25,0 \pm 9,7
P3	< LOD	< LOD	0,43 \pm 0,12	0,50 \pm 0,17	35,8 \pm 9,9	41,6 \pm 14,0
P4	< LOD	< LOD	0,19 \pm 0,07	0,22 \pm 0,08	15,8 \pm 6,1	18,3 \pm 6,7
P5	< LOD	< LOD	0,47 \pm 0,16	0,42 \pm 0,13	39,1 \pm 12,9	34,9 \pm 11,1
P6	< LOD	< LOD	0,30 \pm 0,11	0,35 \pm 0,12	25,0 \pm 9,3	29,1 \pm 10,2
P7	< LOD	< LOD	0,25 \pm 0,10	0,30 \pm 0,11	20,8 \pm 8,3	25,0 \pm 9,1
P8	< LOD	< LOD	0,68 \pm 0,19	0,63 \pm 0,19	56,6 \pm 16,0	52,4 \pm 16,1
P9	< LOD	< LOD	0,24 \pm 0,08	0,24 \pm 0,08	20,0 \pm 7,1	20,0 \pm 6,9
P10	1,09 \pm 0,50 (< LOQ ^e)	1,20 \pm 0,64 (< LOQ ^e)	0,61 \pm 0,18	0,58 \pm 0,23	50,7 \pm 15,3	48,2 \pm 20,0
RSD(%) ^e	8,5	9,3	10,3 - 17,7	15,4 - 20,7	10,3 - 17,7	15,4 - 20,7

^a U_{lab} reprezintă incertitudinea extinsă în laborator ($k = 2$, $n = 3$ măsurători paralele și 95% nivel de încredere).

^b Analiza probelor colectate zilnic ($n = 7$ zile).

^c Concentrația medie în timp în apa de râu calculată din concentrația determinată în eluat.

^d Volum de eluat: 1,15 mL; 1 mL volum eluent + 0,15 mL volumul gelului de acumulare.

^e LOD/LOQ – 0,12/0,36 $\mu\text{g L}^{-1}$ pentru Cd prin GFAAS și SSETV- μ CCP-OES; 0,80/2,40 $\mu\text{g L}^{-1}$ pentru Pb prin SSETV- μ CCP-OES și 0,60/1,80 $\mu\text{g L}^{-1}$ pentru Pb prin GFAAS

^f Abaterea standard relativă obținută pe baza incertitudinii compuse ($n = 3$ probe paralele, $k = 2$).

4.10. Concluzii

În urma rezultatelor obținute, au rezultat următoarele concluzii:

1. A fost dezvoltată și caracterizată în premieră internațională o metodă cu grad ridicat de verde și de alb de determinare simultană a Cd, Cu, Pb, Zn și Hg în ape de suprafață, prin spectrometria de emisie optică pe o instrumentație *ex-situ* complet miniaturizată cu o sursă de microplasmă, operată la 15 W și un consum de Ar de 150 mL min⁻¹, un microspectrometru de joasă rezoluție, un evaporator electrotermic pentru introducerea microprobei, cuplată cu prelevarea/acumularea pasivă *in-situ* prin DGT cu rășină Chelex-100;
2. Prin cuplajul prelevării pasive *in-situ* DGT cu instrumentația SSETV- μ CCP-OES au fost combinate avantajele ambelor tehnici, și anume factorii relativ ridicați de preconcentrare selectivă multielementală, și capacitatea de excitare și măsurare simultană, prin emisie optică în microplasmă;
3. În urma preconcentrării și prelevării pasive *in-situ* prin tehnica DGT, au fost îmbunătățite substanțial performanțele analitice ale instrumentației spectrale miniaturizate SSETV- μ CCP-OES, și anume, au fost îmbunătățite LODs cu cel puțin un ordin de mărime, ceea ce a permis și determinarea Cd și Pb, aflate în apa de râu la concentrații de sub LODs instrumentale;
4. Prin utilizarea prelevării DGT a fost depășită interferența spectrală a liniei cele mai intense a Cd în microplasmă la 228,802 nm, cu linia spectrală As 228,812 nm, care nu poate fi rezolvată de un microspectrometru de joasă rezoluție, precum Maya 2000Pro;
5. Deși metoda DGT-SSETV- μ CCP-OES a fost validată și pentru determinarea Hg, din păcate nu a putut fi determinat în apa de râu, deoarece rășina Chelex-100 are o afinitate redusă pentru ionii de Hg²⁺;
6. Studiul de validare a metodei DGT-SSETV- μ CCP-OES, prin analiza de probe CRM de apă, a indicat că incertitudinea determinării concentrațiilor certificate și în apa de râu, prin prelevarea pasivă a Cd, Cu, Pb, Cu și Zn, se încadrează în intervalul ± 20 sau cel mult $\pm 30\%$, considerat acceptabil pentru o metodă microanalitică spectrală cuplată cu prelevarea pasivă *in-situ* DGT;
7. Aplicarea algoritmilor AGREEprep și RGB-12 a evidențiat că metoda DGT-SSETV- μ CCP-OES este caracterizată printr-un grad ridicat de verde, datorită prelevării pasive *in-situ* DGT, consumului scăzut de reactivi și cantității mici de deșeu chimic generat, grad de roșu

de 100% prin LODs îmbunătățite substanțial prin prelevarea DGT și determinării simultane a elementelor, respectiv un grad de albastru ridicat, prin costul scăzut al instrumentației miniaturizate cu microplasmă, vitezei ridicate de analiză prin detecția simultană și miniaturizarea tuturor dispozitivelor instrumentației SSETV- μ CCP-OES;

8. Datorită performanțelor analitice ridicate și a scorului ridicat de verde și alb, care acoperă toate aspectele unui procedeu analitic, DGT-SSETV- μ CCP-OES se poate considera un alt concept instrumental atractiv și o opțiune alternativă instrumentației clasice de laborator, utilizată printre altele la monitorizarea apelor de suprafață, cum sunt GFAAS și TDAAS;
9. Sunt necesare studii suplimentare pentru a îmbunătăți automatizarea prin cuplajul cu un autosampler pentru depunerea microprobei pe filament în vederea evaporării, respectiv controlului circulației Ar spre plasmă în etapele de uscare și vaporizare a microprobei, care vor contribui la îmbunătățirea preciziei și LODs ale metodei.

Cap. 5. Determinarea conținutului total și a fracției mobile de Cd, Pb, Cu și Zn în sol prin spectrometrie de emisie optică în microplasmă cuplată capacitiv și vaporizare electrotermică după acumulare pasivă prin difuzie cu gradient în strat subțire

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

Datorită îngrijorărilor legate de expunerea populației și a mediului la elemente toxice sau potențial toxice, cum sunt Cd, Pb, Hg, As, Cu, Zn și Cr, dezvoltarea unor metode de prelevare și prelucrare a probei, dar și dezvoltarea unor metode analitice pentru determinare pe baza spectrometriei atomice sau a spectrometriei de masă, în diverse tipuri de probe, și anume apă, sol, alimente și probe biologice, etc., reprezintă o provocare pentru laboratoarele de cercetare sau de analize de rutină.^{124,125}

Ținând cont de interesul la nivel internațional privind lărgirea ariei de aplicație a instrumentației miniaturizate cu surse de microplasmă și de experiența proprie în utilizarea acumulării pasive DGT din ape de suprafață, cercetarea prezentată în acest capitol este o continuare a cercetării prezentate în Capitolul 4, și anume, dezvoltarea și validarea în premieră a unei metode analitice simultane DGT-SSETV- μ CCP-OES, fără interferențe non-spectrale pentru determinarea conținutului total și a fracției mobile cu cea mai mare toxicitate a Cd, Cu, Pb și Zn în sol, folosind de asemenea prelevarea pasivă prin DGT pe rășina Chelex-100. S-a optat pentru determinarea fracțiunii mobile din sol pe lângă conținutul total, deoarece difuzia și acumularea pe gel simulează acumularea pasivă a ionilor metalici din soluția solului de către plante, prin absorbție prin rădăcini, ce implică mecanisme de transfer a ionilor metalici din sol în soluția solului, și în final în plantă prin intermediul rădăcinilor. De asemenea, în studii cu privire la biodisponibilitatea metalelor toxice pentru plante, s-a observat că fracția mobilă din soluția solului (C_{DGT}), determinată prin tehnica DGT, este cel mai bun indicator al biodisponibilității metalelor din sol spre plantă, fapt demonstrat de coeficienții de corelație statistic semnificativi dintre conținuturile de metale în plante și concentrațiile (C_{DGT}), determinate prin acumulare DGT în soluția solului sau sol.¹²⁶⁻¹²⁹

5.2. Instrumentația DGT-SSETV- μ CCP-OES

Instrumentația SSETV- μ CCP-OES, interfațată cu prelevarea pasivă DGT utilizată la determinarea conținutului total și fracțiunii mobile de Cd, Cu, Pb și Zn în sol este similară cu cea utilizată la determinarea simultană a Cd, Cu, Pb, Zn și Hg în ape de suprafață, prezentată anterior în Capitolul 4, cu mențiunea că experimentele de acumulare DGT au fost realizate numai *ex-situ*.¹³²

5.3. Prepararea probei pentru determinarea conținutului total de Cd, Pb, Cu și Zn în sol

Cantități de aproximativ 0,1000 g probă de sol, au fost mineralizate în 12 mL de *apă regală*, iar digestia a fost efectuată într-un digestor cu microunde, după protocolul termic utilizat anterior de către Frențiu și colaboratorii.¹⁶ Soluțiile utilizate pentru determinarea conținutului total de Cd, Pb, Cu și Zn prin DGT-SSETV- μ CCP-OES au fost preparate prin diluția de 5 sau de 10 ori a probei mineralizate în *apă regală* la balon cotate de 100 mL cu apă ultrapură și ajustarea pH-ului soluției la valoarea $4,0 \pm 0,1$ cu o soluție de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$. Dispozitivele DGT au fost imersate în soluția cu pH 4,0, pentru o perioadă de acumulare de 24 de ore, în triplicat, la o temperatură de $21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. După acumulare, dispozitivele au fost supuse procedurii de eluție și analiză descrise în Capitolul 4, secțiunea 4.3. Pe baza concentrației în eluat a fost calculată concentrația în soluția de imersare cu ecuația 1.1, Capitolul 1, iar pe baza rețetei din protocolul de preparare, a fost calculată concentrația totală a metalelor în sol.

5.4. Prepararea probei pentru determinarea conținutului fracției mobile de metale

Pentru determinarea conținutului fracției mobile de metale în sol, probele de sol au fost amestecate cu o cantitate de *apă regală* cu capacitatea maximă de retenție (MWHC) a acestuia, la un raport sol:apă de 10:8. Probele cu aspect de pastă au fost lăsate să se stabilizeze timp de 48 de ore, la o temperatură de $21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ în vase acoperite cu o folie de polietilenă. Dispozitivele DGT cu rășina Chelex-100 au fost imersate în pasta rezultată cu fereastra de expunere în jos, pentru a menține contactul cu soluția solului. Dispozitivele au fost lăsate în proba de sol timp de 24 de ore, la o temperatură de $21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Exactitatea metodei DGT-SSETV- μ CCP-OES la determinarea conținutului total a fost evaluată prin analiza unor probe CRM de sol, conform procedurii descrise anterior, prin imersarea dispozitivelor DGT în soluția cu pH $4,0 \pm 0,1$ timp de 24 ore.

În paralel, cu determinarea fracției mobile a fost preparată o pastă sol-apă identică, iar soluția solului a fost separată prin centrifugare la 3000 de rotații pe minut. Soluția separată a fost analizată pentru conținutul total dizolvat de Cd, Pb, Cu și Zn în soluția solului (c_{sol}), prin SSETV- μ CCP-OES și prin GFAAS. În această soluție a fost determinat și pH-ul, iar valoarea c_{sol} a fost utilizată ca referință pentru evaluarea mobilității metalelor din sol în soluția solului.⁷⁵

5.5. Validarea metodei DGT-SSETV- μ CCP-OES pentru determinarea conținutului total și mobil de metale în sol

Precizia metodei DGT-SSETV- μ CCP-OES a fost evaluată pe baza incertitudinii extinse absolute (U_{lab}) și a valorilor medii a rezultatelor obținute la analiza probelor reale, prin curba de calibrare externă, și compararea rezultatelor cu cele obținute la analiza prin GFAAS. Compararea rezultatelor a fost efectuată prin aplicarea testului statistic Bland și Altman.¹³⁰

Valorile instrumentale ale LODs ale metodei SSETV- μ CCP-OES au fost calculate conform criteriului 3σ ($\text{LOD} = 3s_b/m$), unde (s_b) reprezintă abaterea standard a blancului, iar (m) reprezintă panta curbei de calibrare. Valorile LODs a metodei în sol au fost calculate luând în considerare protocolul de preparare a probei, limitele de detecție instrumentale ale metodei DGT-SSETV- μ CCP-OES și au fost calculate pentru o acumulare pasivă timp de 24 de ore. Exactitatea metodelor SSETV- μ CCP-OES și DGT-SSETV- μ CCP-OES a fost evaluată prin analiza unor probe CRM. Au fost calculate gradele de regăsire ($R\%$) și a fost determinată incertitudinea relativă extinsă ($U_{\text{lab}}\%$), respectiv intervalul de încredere al regăsirii ($R \pm U_{\text{lab}}\%$, $k = 2$), pentru procedurile cu și fără acumulare DGT.

Valoarea concentrației c_{DGT} în soluția de imersare/sol a fost calculată utilizând atât valorile determinate experimental pentru coeficientul de difuzie și factorul de eluție (D_{exp} , f_{exp}), cât și cele recomandate de producător. Exactitatea metodei a fost considerată acceptabilă pentru un grad de regăsire ($R \pm U_{\text{lab}}\%$) în intervalul $100 \pm 30\%$.^{122,123} Precizia metodei pentru determinarea conținutului total și mobil de metale în sol a fost evaluată pe baza valorii RSD (%), calculate din valoarea incertitudinii compuse (u_{lab}), pe baza analizei a 3 probe paralele supuse prelevării pasive DGT. Precizia metodei s-a considerat acceptabilă pentru o valoare limită de 30%, propusă anterior pentru metode spectrale cuplate cu prelevarea pasivă DGT.^{122,123}

5.6. Condițiile de lucru pentru aplicarea tehnicii DGT de acumulare pasivă a Cd, Cu, Pb și Zn pentru determinare din sol. Determinarea coeficienților experimentali de difuzie (D_{exp}) și a factorilor de eluție (f_{exp})

Acumularea pasivă a Cd, Cu, Pb și Zn prin tehnica DGT pe rășina Chelex-100 în vederea determinării conținutului total și a fracțiunii mobile din sol prin DGT-SSETV- μ CCP-OES a fost validată prin determinarea experimentală a D_{exp} și f_{exp} în mod similar cu procedura descrisă în secțiunea 4.6, în condițiile de lucru din laborator pe probe CRM de sol preparate conform prezentate în secțiunea 5.3. Soluțiile de imersare au fost preparate prin diluarea (1:10) a soluției de la digestie și ajustarea pH-ului în intervalul $4,0 \pm 0,1$. În soluțiile astfel obținute au fost imersate dispozitivele DGT pentru perioade de timp în intervalul 8 – 48 h la o temperatură de 21 ± 1 °C. Factorii de eluție experimentali au fost obținuți ca raportul dintre masa elementului găsită prin analiză în eluent și masa reținută de gelul Chelex-100, calculată conform procedurii utilizate la studiului cineticii de acumulare, prezentată anterior. Valorile pentru D_{exp} și f_{exp} au fost comparate cu cele recomandate de producător și prezentate în Tabelul 5.1.¹³¹

Tabelul 5.1. Valorile coeficienților de difuzie și a factorilor de eluție determinați experimental prin analiza probelor CRM de sol și compararea cu valorile recomandate de producător¹³¹

Parametru	Valori experimentale (Medie \pm U_{lab}) ^{a,b}				Valori recomandate de producător (Medie \pm U_{lab}) ^{a,b}			
	Cd	Pb	Cu	Zn	Cd	Pb	Cu	Zn
D ($cm^2 s^{-1}$) 10^{-6}	$5,00 \pm 0,38$	$7,60 \pm 0,50$	$5,50 \pm 0,40$	$5,82 \pm 0,38$	$5,46 \pm 0,32$	$7,19 \pm 0,40$	$5,58 \pm 0,32$	$5,44 \pm 0,30$
f_e	$0,89 \pm 0,06$	$0,91 \pm 0,08$	$0,76 \pm 0,10$	$0,81 \pm 0,08$	$0,80 \pm 0,06$	$0,80 \pm 0,06$	$0,80 \pm 0,06$	$0,80 \pm 0,06$

^a Reprezintă coeficientul de difuzie determinat la pH = $4,0 \pm 0,1$ și temperatura de 21 ± 1 °C; U_{lab} reprezintă incertitudinea extinsă absolută ($k = 2$) evaluată pe baza incertitudinii pantei cineticii de acumulare și influenței temperaturii pentru o variație de ± 1 °C;

^b Reprezintă factorul de eluție a metalelor din Chelex-100 în 1 mL soluție HNO₃ 1 mol L⁻¹ timp de 24 de ore; U_{lab} reprezintă incertitudinea extinsă ($k = 2$) pentru $n = 3$ măsurători paralele pentru fiecare probă CRM.

5.7. Limitele de detecție pentru metoda DGT-SSETV- μ CCP-OES

Metoda DGT-SSETV- μ CCP-OES prezintă LODs cu valori cuprinse între 0,03 mg kg⁻¹ pentru Zn și 0,40 mg kg⁻¹ pentru Pb, pentru un timp de acumulare de 24 de ore. Pentru metoda DGT-GFAAS s-au obținut valori ale LODs între 0,10 mg kg⁻¹ pentru Cd și 0,40 mg kg⁻¹ pentru Cu. De asemenea, LODs obținute prin cuplajul cu tehnica DGT sunt cu un ordin de magnitudine mai bune decât cele determinate fără cuplajul cu tehnica de acumulare DGT. În cazul determinării Cd, Pb, Cu și Zn fără cuplajul cu tehnica DGT, metoda SSETV- μ CCP-OES, permite determinarea în sol doar a concentrațiilor totale mai mari de 3,6 mg kg⁻¹ Cd, 24 mg kg⁻¹ Pb, 6 mg kg⁻¹ Cu și

1,5 mg kg⁻¹ Zn. Pentru determinarea conținutului fracției mobile de metale în sol, s-au obținut valori ale LODs de 0,008 μg L⁻¹ Cd, Cu și Zn și de 0,024 μg L⁻¹ Pb în soluția solului, sau 0,01 μg kg⁻¹ Cd, Cu și Zn și de 0,03 μg kg⁻¹ Pb, în masa uscată de probă la un timp de acumulare de 24 h. Valorile LODs obținute prin GFAAS cu și fără acumularea DGT, au fost similare pentru Cd și Pb, și mai bune pentru determinarea Cu și Zn, comparativ cu SSETV-μCCP-OES cuplată sau nu, cu tehnica DGT.¹³¹

5.8. Exactitatea metodei DGT-SSETV-μCCP-OES pentru determinarea conținutului total de metale în sol

La analiza probelor CRM prin SSETV-μCCP-OES fără cuplajul cu tehnica DGT (Tabelul 5.2¹³¹), au rezultat grade regăsire în intervalul 58-83%, cu o incertitudine extinsă de 12 - 37% (k = 2). Testul Dunnett a evidențiat diferențe statistice semnificative între valorile găsite și cele certificate (p > 0,05). Gradele de regăsire obținute la analiza probelor CRM de sol prin DGT-SSETV-μCCP-OES și DGT-GFAAS (Tabel 5.3¹³¹) au fost de 85-123%, cu o incertitudine extinsă relativă de 19-35%, k = 2, respectiv 84-122%, cu o incertitudine extinsă relativă de 18-28%, k = 2. Similitudinea gradelor de regăsire obținute prin cele două metode, indică lipsa interferențelor non-spectrale ale matricii multielementale la determinarea Cd, Pb, Cu și Zn prin DGT-SSETV-μCCP-OES, respectiv lipsa interferenței spectrale a As asupra liniei Cd în aceeași metodă.

Tabelul 5.2. Rezultatele determinării conținutului total de Cd, Pb, Cu și Zn în probele CRM de sol prin SSETV- μ CCP-OES și GFAAS cu calibrare externă fără cuplajul cu tehnica DGT¹³¹

CRM/Analit	Concentrația certificată Medie \pm U_{CRM} (mg kg ⁻¹) ^a	Concentrația găsită fără cuplajul cu tehnica DGT Medie \pm U_{lab} (mg kg ⁻¹) ^b		Exactitate Regăsire \pm U_{lab} (%) ^b	
		SSETV- μ CCP-OES	GFAAS	SSETV- μ CCP-OES	GFAAS
SQC001-30G					
Cd	118 \pm 2	73 \pm 14	137 \pm 23	62 \pm 19	116 \pm 17
Pb	144 \pm 2	94 \pm 28	124 \pm 17	65 \pm 30	86 \pm 14
Cu	330 \pm 4	246 \pm 47	287 \pm 41	75 \pm 19	87 \pm 14
Zn	874 \pm 11	546 \pm 199	902 \pm 148	62 \pm 37	103 \pm 16
CRM048-50G					
Cd	92,8 \pm 1,55	69,1 \pm 12,03	80,6 \pm 17,82	74 \pm 17	87 \pm 22
Pb	320 \pm 6,27	233 \pm 76,22	268 \pm 44,56	73 \pm 33	84 \pm 17
Cu	84,3 \pm 1,45	70,3 \pm 16,83	71,5 \pm 12,33	83 \pm 24	85 \pm 17
Zn	425 \pm 9,14	304 \pm 36,80	403 \pm 52,39	72 \pm 12	95 \pm 13
Metranal 34					
Cd	1,44 \pm 0,07	0,99 \pm 0,26	1,53 \pm 0,26	69 \pm 26	106 \pm 17
Pb	83,1 \pm 2,3	54,2 \pm 12,1	75,1 \pm 13,8	65 \pm 22	90 \pm 18
Cu	167 \pm 1	115 \pm 30	153 \pm 23	69 \pm 26	92 \pm 15
Zn	198 \pm 6	148 \pm 39	215 \pm 38	75 \pm 26	108 \pm 18
CRM025-050					
Cd	369 \pm 19	276 \pm 45	325 \pm 52	75 \pm 16	88 \pm 16
Pb	1447 \pm 88	841 \pm 225	1596 \pm 198	58 \pm 27	110 \pm 12
Cu	7,76 \pm 0,73	5,79 \pm 1,34	8,63 \pm 1,27	75 \pm 23	111 \pm 15
Zn	51,8 \pm 3,35	33,5 \pm 4,32	42,3 \pm 6,42	65 \pm 13	82 \pm 15

^a - U_{CRM} reprezintă incertitudinea extinsă a concentrației certificate ($k = 2$; la un nivel de încredere de 95%)

^b - U_{lab} reprezintă incertitudinea absolută și relativă în laborator ($k = 2$, $n = 3$ măsurători paralele și un nivel de încredere de 95%)

Tabelul 5.3. Rezultatele determinării conținutului total de Cd, Pb, Cu și Zn în probele CRM de sol prin metodele SSETV- μ CCP-OES și GFAAS prin cuplare cu tehnica DGT la un timp de acumulare de 24 h la pH = 4,0 \pm 0,1 și o temperatură de 21 \pm 1 °C utilizând valorile experimentale ale D_{exp} și f_{exp} de acumulare, și calibrarea externă¹³¹

CRM/ Analit	Concentrație certificată Medie \pm U_{CRM} (mg kg ⁻¹) ^a	Coeficient de difuzie și factor de eluție experimentali				Coeficient de difuzie și factor de eluție recomandați			
		Concentrație determinată		Exactitate		Concentrație determinată		Exactitate	
		Medie \pm U_{lab} (mg kg ⁻¹) ^b		Regăsire \pm U_{lab} (%) ^b		Medie \pm U_{lab} (mg kg ⁻¹) ^b		Regăsire \pm U_{lab} (%) ^b	
		DGT-SSETV- μ CCP-OES	DGT-GFAAS	DGT-SSETV- μ CCP-OES	DGT-GFAAS	DGT-SSETV- μ CCP-OES	DGT-GFAAS	DGT-SSETV- μ CCP-OES	DGT-GFAAS
SQC001-30G									
Cd	118 \pm 2	123 \pm 28	113 \pm 28	105 \pm 23	95 \pm 25	126 \pm 25	115 \pm 25	107 \pm 19	98 \pm 22
Pb	144 \pm 2	147 \pm 49	145 \pm 38	102 \pm 33	101 \pm 26	176 \pm 56	175 \pm 40	123 \pm 32	121 \pm 23
Cu	330 \pm 4	363 \pm 94	359 \pm 102	110 \pm 26	109 \pm 28	341 \pm 69	337 \pm 79	103 \pm 20	102 \pm 23
Zn	874 \pm 11	827 \pm 278	921 \pm 260	95 \pm 34	105 \pm 28	902 \pm 280	1004 \pm 252	103 \pm 31	115 \pm 25
CRM048-50G									
Cd	92,8 \pm 1,55	93,7 \pm 32,00	102,8 \pm 27,18	101 \pm 34	111 \pm 26	96,0 \pm 30,81	105,2 \pm 25,17	103 \pm 32	113 \pm 24
Pb	320 \pm 6,27	327 \pm 103,38	324 \pm 87,04	102 \pm 32	101 \pm 27	394 \pm 113,62	390 \pm 89,40	123 \pm 29	122 \pm 23
Cu	84,3 \pm 1,45	78,4 \pm 19,33	80,5 \pm 19,61	93 \pm 25	95 \pm 24	73,7 \pm 13,92	75,6 \pm 14,00	87 \pm 19	90 \pm 19
Zn	425 \pm 9,14	428 \pm 148,41	414 \pm 103,64	101 \pm 35	97 \pm 25	466 \pm 147,94	451 \pm 93,54	110 \pm 32	106 \pm 21
Metranal 34									
Cd	1,44 \pm 0,07	1,33 \pm 0,38	1,38 \pm 0,36	93 \pm 28	96 \pm 26	1,37 \pm 0,34	1,41 \pm 0,32	95 \pm 25	98 \pm 22
Pb	83,1 \pm 2,3	75,9 \pm 24,4	71,9 \pm 17,6	91 \pm 32	87 \pm 24	91,3 \pm 27,4	86,5 \pm 17,9	110 \pm 30	104 \pm 21
Cu	167 \pm 1	151 \pm 49	153 \pm 41	91 \pm 33	92 \pm 27	142 \pm 40	144 \pm 31	85 \pm 28	86 \pm 22
Zn	198 \pm 6	168 \pm 56	170 \pm 38	85 \pm 33	86 \pm 22	180 \pm 55	182 \pm 32	91 \pm 31	92 \pm 18
CRM025-050									
Cd	369 \pm 19,0	372 \pm 107,1	375 \pm 94,0	101 \pm 29	101 \pm 25	381 \pm 100,4	383 \pm 85,5	103 \pm 26	104 \pm 22
Pb	1447 \pm 88	1234 \pm 372	1216 \pm 315	85 \pm 30	84 \pm 26	1487 \pm 415	1465 \pm 319	103 \pm 28	101 \pm 22
Cu	7,76 \pm 0,73	7,99 \pm 2,32	8,38 \pm 2,01	103 \pm 29	108 \pm 24	7,53 \pm 1,96	7,92 \pm 1,82	97 \pm 26	102 \pm 23
Zn	51,8 \pm 3,35	50,1 \pm 13,41	46,1 \pm 13,00	97 \pm 27	89 \pm 28	54,6 \pm 12,63	50,3 \pm 12,45	105 \pm 23	97 \pm 25

^a – U_{CRM} reprezintă incertitudinea extinsă a concentrației certificate ($k = 2$; un nivel de încredere de 95%)

^b – U_{lab} reprezintă incertitudinea absolută și relativă în laborator ($k = 2$, $n = 3$ măsurători paralele și un nivel de încredere de 95%)

5.9. Determinarea conținutului total și mobil de Cd, Pb, Cu și Zn în sol prin DGT-SSETV- μ CCP-OES. Evaluarea preciziei

Conform Tabelului 5.4¹³¹ conținuturile totale în sol de Cd, Pb, Cu și Zn, au fost determinate prin DGT-SSETV- μ CCP-OES cu o precizie de 10 – 19%, calculată pe baza incertitudinii compuse. Poate fi observat că preciziile metodelor DGT-SSETV- μ CCP-OES și DGT-GFAAS sunt similare.

În Tabelul 5.5¹³¹ sunt prezentate rezultatele determinării fracțiunii mobile de Cd, Cu, Pb și Zn în sol, alături de concentrațiile total dizolvate a acestor metale în soluția solului, separată prin centrifugare. Conținuturile mobile în sol de Cd, Cu, Pb și Zn au fost determinate prin DGT-SSETV- μ CCP-OES cu o precizie de 10 – 15%, similară cu cea a metodei DGT-GFAAS.

Rezultatele obținute la determinarea conținutului total și mobil de metale în sol prin DGT-SSETV- μ CCP-OES și DGT-GFAAS, au fost comparate prin aplicarea testului statistic Bland și Altman, care nu arată nici o diferență semnificativă la determinarea conținutului total și a fracțiunii mobile de Cd, Pb, Cu, Zn în sol pentru $p > 0,05$. De asemenea, în urma analizei concentrației total dizolvate de Cd, Pb, Cu, Zn în soluția solului, s-a constatat că solurile analizate au fost caracterizate de o mobilitate medie a Cd, cu valori ale R de 0,13 – 0,50. În cazul Pb și Cu, mobilitatea a fost mică spre medie, cu valori de 0,03 – 0,22, respectiv 0,03 – 0,26. Zincul a avut o mobilitate crescută în 5 din cele 10 probe analizate, și o mobilitate mică în restul de probe, cu valori de 0,03 – 0,96. Aceste rezultate au fost confirmate de procentul scăzut de metale totale dizolvate în soluția solului raportat la conținutul total din proba de sol, și anume 0,2% pentru Cd, Cu și Zn, și 0,08% pentru Pb.¹³¹

Tabelul 5.4. Rezultatele determinării conținutului total de Cd, Pb, Cu și Zn din probele de sol prin DGT-SSETV- μ CCP-OES și DGT-GFAAS¹³¹

Probă	Conținutul total de Cd		Conținutul total de Pb		Conținutul total de Cu		Conținutul total de Zn	
	Medie \pm U_{lab} (mg kg ⁻¹) ^a		Medie \pm U_{lab} (mg kg ⁻¹) ^a		Medie \pm U_{lab} (mg kg ⁻¹) ^a		Medie \pm U_{lab} (mg kg ⁻¹) ^a	
	DGT-SSETV- μ CCP-OES	DGT-GFAAS	DGT-SSETV- μ CCP-OES	DGT-GFAAS	DGT-SSETV- μ CCP-OES	DGT-GFAAS	DGT-SSETV- μ CCP-OES	DGT-GFAAS
S1	4,1 \pm 1,2	4,8 \pm 1,2	95,2 \pm 29,4	104 \pm 33	142 \pm 33	131 \pm 33	321 \pm 95	306 \pm 93
S2	4,8 \pm 1,5	6,0 \pm 1,5	71,0 \pm 21,6	69,5 \pm 14,8	59,0 \pm 15,7	63,4 \pm 18,9	135 \pm 34	111 \pm 31
S3	14,5 \pm 3,3	14,1 \pm 3,9	171 \pm 37	160 \pm 37	432 \pm 137	420 \pm 128	359 \pm 90	372 \pm 89
S4	4,4 \pm 0,9	5,6 \pm 1,5	35,6 \pm 9,3	37,0 \pm 8,0	75,2 \pm 28,0	83,6 \pm 23,4	86,4 \pm 32,2	64,5 \pm 20,2
S5	7,3 \pm 1,8	7,2 \pm 2,2	74,2 \pm 20,3	71,3 \pm 15,0	78,2 \pm 22,3	79,4 \pm 19,8	246 \pm 68	255 \pm 52
S6	8,9 \pm 2,3	8,6 \pm 2,3	71,0 \pm 17,0	77,1 \pm 18,2	85,8 \pm 29,1	78,0 \pm 22,9	202 \pm 62	179 \pm 44
S7	11,1 \pm 2,8	11,9 \pm 3,7	91,4 \pm 28,5	92,4 \pm 23,4	49,7 \pm 13,1	50,6 \pm 18,4	114 \pm 32	125 \pm 35
S8	4,9 \pm 1,5	5,6 \pm 1,4	228 \pm 57	215 \pm 69	74,8 \pm 18,7	70,6 \pm 20,0	152 \pm 46	162 \pm 50
S9	13,5 \pm 3,7	13,2 \pm 4,7	146 \pm 31	146 \pm 31	79,3 \pm 25,1	79,8 \pm 22,2	227 \pm 57	207 \pm 64
S10	8,1 \pm 1,9	9,5 \pm 2,3	128 \pm 30	135 \pm 38	135 \pm 40	145 \pm 36	223 \pm 54	204 \pm 55
RSD (%) ^b	12–19	12–18	10–16	12–18	11–16	11–16	12–19	10–16

^a – U_{lab} reprezintă incertitudinea absolută extinsă în laborator pentru concentrațiile determinate ($k = 2$, $n = 3$ măsurători paralele și un nivel de încredere de 95%)

^b - RSD reprezintă abaterea standard relativă calculată din incertitudinea compusă ($n = 3$ măsurări paralele și un nivel de încredere de 95%)

Tabelul 5.5. Rezultatele determinării conținutului mobil de Cd, Pb, Cu și Zn în probele de sol, obținute prin DGT-SSETV- μ CCP-OES și DGT-GFAAS după 24 de ore de acumulare în pasta sol:apă (10:8) și compararea cu conținutul total de metale dizolvate determinat în soluția solului fără cuplajul cu tehnica DGT¹³¹

Probă	Conținutul mobil de Cd Medie \pm U _{lab} ($\mu\text{g kg}^{-1}$) ^a		Conținutul dizolvat de Cd Medie \pm U _{lab} ($\mu\text{g kg}^{-1}$) ^a		Conținutul mobil de Pb Medie \pm U _{lab} ($\mu\text{g kg}^{-1}$) ^a		Conținutul dizolvat de Pb Medie \pm U _{lab} ($\mu\text{g kg}^{-1}$) ^a	
	DGT-SSETV- μ CCP-OES	DGT-GFAAS	SSETV- μ CCP-OES ^b	GFAAS	DGT-SSETV- μ CCP-OES	DGT-GFAAS	SSETV- μ CCP-OES ^b	GFAAS
S1	0,3 \pm 0,1	0,3 \pm 0,1	1,0 \pm 0,1	0,9 \pm 0,1	2,7 \pm 0,6	2,3 \pm 0,6	75,6 \pm 9,8	88,0 \pm 12,2
S2	0,7 \pm 0,2	0,8 \pm 0,1	1,4 \pm 0,2	1,0 \pm 0,2	2,8 \pm 0,8	3,2 \pm 0,7	17,9 \pm 3,9	14,2 \pm 3,8
S3	1,5 \pm 0,4	1,9 \pm 0,4	3,4 \pm 0,5	2,9 \pm 0,6	9,5 \pm 2,4	7,9 \pm 1,7	43,3 \pm 8,1	45,1 \pm 8,5
S4	0,5 \pm 0,1	0,5 \pm 0,1	1,0 \pm 0,2	0,8 \pm 0,1	1,8 \pm 0,5	1,7 \pm 0,4	8,5 \pm 1,6	6,3 \pm 0,9
S5	0,8 \pm 0,2	1,0 \pm 0,2	4,9 \pm 0,7	1,5 \pm 0,2	1,0 \pm 0,2	0,9 \pm 0,2	20,2 \pm 2,6	21,0 \pm 6,1
S6	0,8 \pm 0,2	0,8 \pm 0,2	4,6 \pm 0,8	4,1 \pm 0,5	2,5 \pm 0,6	2,7 \pm 0,9	39,2 \pm 6,6	31,0 \pm 4,1
S7	0,7 \pm 0,1	0,7 \pm 0,1	4,4 \pm 0,8	4,0 \pm 0,7	0,8 \pm 0,2	0,9 \pm 0,2	28,3 \pm 3,8	21,2 \pm 3,0
S8	1,3 \pm 0,4	1,6 \pm 0,3	10,4 \pm 2,1	7,2 \pm 1,0	18,4 \pm 4,4	18,1 \pm 4,0	157 \pm 26	150 \pm 36
S9	2,0 \pm 0,4	1,7 \pm 0,3	6,8 \pm 1,0	5,4 \pm 0,8	15,0 \pm 3,5	15,4 \pm 4,6	114 \pm 16	128 \pm 25
S10	1,6 \pm 0,4	1,6 \pm 0,3	5,2 \pm 0,9	6,4 \pm 1,5	3,5 \pm 0,7	4,1 \pm 1,0	42,7 \pm 6,5	46,9 \pm 6,9
RSD (%) ^c	10-14	8-12	7-10	7-12	10-15	11-16	6-11	7-14
Probă	Conținutul mobil de Cu Medie \pm U _{lab} ($\mu\text{g kg}^{-1}$) ^a		Conținutul dizolvat de Cu Medie \pm U _{lab} ($\mu\text{g kg}^{-1}$) ^a		Conținutul mobil de Zn Medie \pm U _{lab} ($\mu\text{g kg}^{-1}$) ^a		Conținutul dizolvat de Zn Medie \pm U _{lab} ($\mu\text{g kg}^{-1}$) ^a	
	DGT-SSETV- μ CCP-OES	DGT-GFAAS	SSETV- μ CCP-OES ^b	GFAAS	DGT-SSETV- μ CCP-OES	DGT-GFAAS	SSETV- μ CCP-OES ^b	GFAAS
S1	2,4 \pm 0,6	1,9 \pm 0,4	70,0 \pm 14	51,4 \pm 10,8	12,0 \pm 2,6	14,9 \pm 3,1	81,7 \pm 10,5	51,4 \pm 15,2
S2	5,4 \pm 1,5	5,0 \pm 1,2	75,3 \pm 16,2	78,2 \pm 16,9	24,3 \pm 5,7	21,3 \pm 4,9	25,2 \pm 5,2	28,2 \pm 9,2
S3	56,3 \pm 13,5	81,7 \pm 18,3	295 \pm 49	345 \pm 63	15,9 \pm 4,5	19,5 \pm 4,5	116 \pm 18	120 \pm 25
S4	7,4 \pm 1,6	8,6 \pm 2,1	76,4 \pm 10,1	78,2 \pm 15,8	21,9 \pm 5,5	21,8 \pm 4,1	27,3 \pm 5,4	28,2 \pm 5,3
S5	8,7 \pm 2,4	7,9 \pm 2,0	100 \pm 22	67,2 \pm 13,0	60,6 \pm 12,2	70,2 \pm 11,9	70,8 \pm 10,1	67,2 \pm 8,6
S6	15,5 \pm 4,3	12,2 \pm 2,7	85,8 \pm 12,6	120 \pm 23	31,1 \pm 7,9	24,3 \pm 5,4	38,2 \pm 4,6	40,3 \pm 4,1
S7	7,5 \pm 2,1	6,4 \pm 1,4	60,7 \pm 10,7	67,6 \pm 13,3	26,7 \pm 6,9	30,4 \pm 5,1	33,6 \pm 4,1	37,6 \pm 4,5
S8	20,1 \pm 4,9	23,6 \pm 6,2	166 \pm 22	175 \pm 25	9,4 \pm 2,5	11,9 \pm 2,8	282 \pm 64	282 \pm 57
S9	13,8 \pm 3,1	12,1 \pm 3,7	105 \pm 23	107 \pm 25	10,0 \pm 2,6	13,2 \pm 2,5	198 \pm 24	197 \pm 54
S10	22,3 \pm 5,2	26,1 \pm 6,8	84,6 \pm 17,7	90,6 \pm 21	19,7 \pm 4,8	15,9 \pm 4,0	92,6 \pm 12,1	90,6 \pm 11,5
RSD (%) ^c	11-14	11-15	7-11	7-12	10-15	11-16	6-11	5-16

^a - U_{lab} reprezintă incertitudinea absolută extinsă în laborator pentru concentrațiile determinate (k = 2, n = 3 măsurători paralele și un nivel de încredere de 95%)

^b - Concentrația determinată prin calibrarea cu adiție standard

^c - RSD reprezintă abaterea standard relativă calculată din incertitudinea compusă (n = 3 măsurări paralele și un nivel de încredere de 95%)

5.10. Concluzii

În urma rezultatelor obținute s-a ajuns la următoarele concluzii:

1. A fost dezvoltată și caracterizată analitic în premieră o metodă simultană pentru determinarea conținutului total și mobil pentru Cd, Cu, Pb și Zn în sol, prin cuplajul tehnicii de prelevare pasivă prin DGT cu instrumentația miniaturizată SSETV- μ CCP-OES;
2. Au fost rezolvate două aspecte ale metodelor analitice bazate pe spectrometrie de emisie optică în microplasmă, și anume îmbunătățirea limitelor de detecție cu cel puțin un ordin de mărime, și eliminarea interferențelor non-spectrale a matricii multielementale formată din metale alcaline și alcalino pământoase, respectiv eliminarea interferenței spectrale a As asupra liniei cele mai intense a Cd, care nu poate fi rezolvată de microspectrometrele de joasă rezoluție, și a fost posibilă utilizarea calibrării externe în locul adității standard;
3. Datorită separării Cd, Cu, Pb și Zn de matricea probei, interferențele non-spectrale fiind depășite, a fost posibilă utilizarea unei temperaturi de vaporizare mai mari, și anume de 1500 °C, necesară pentru elementele mai greu volatile, precum Cu și Zn;
4. Îmbunătățirea LODs prin acumularea DGT a permis determinarea fracțiunii mobile a Cd, Cu, Pb și Zn cu cea mai mare toxicitate asupra plantelor;
5. Noua metodă DGT-SSETV- μ CCP-OES a fost validată pentru determinarea conținutului total și fracțiunii mobile prin analize de probe CRM, și prin comparație cu DGT-GFAAS, prin aplicarea testelor statistice Tukey, Dunnet, Bland și Altman, care au indicat similitudinea statistică a rezultatelor;
6. Au fost constatate diferențe semnificative între rezultatele obținute prin SSETV- μ CCP-PES și GFAAS la determinarea conținutului total dizolvat al metalelor. Ar fi necesare studii suplimentare pentru a rezolva această problemă, prin mineralizarea soluției solului, pentru oxidarea materiei organice;
7. Acumularea pasivă prin DGT pe gelul Chelex-100 nu a fost influențată de matricea probei și astfel au fost obținuți coeficienți de difuzie similari pentru diferite probe CRM;
8. Metoda SSETV- μ CCP-OES cuplată cu tehnica DGT pentru prelevare s-a dovedit a fi versatilă și reprezintă o oportunitate de cercetare pentru determinarea altor elemente, cum ar fi As, Se, Sb sau Hg, prin utilizarea unor rășini de acumulare specifice, cum ar fi rășinile modificate cu ZrO_2 , $(Fe)_2O_3$, TiO_2 sau silicagel modificat cu 3-mercaptopropil.

Cap. 6. Elemente de originalitate și contribuții personale. Concluzii generale

În urma programului de doctorat au fost aduse contribuții personale cu impact științific ridicat asupra dezvoltării de metode microanalitice, bazate pe o instrumentație complet miniaturizată, care a utilizat o microtorță de plasmă cuplată capacitiv de mică putere și consum redus de Ar și detecție simultană prin spectrometria de emisie optică cu un microspectrometru de joasă rezoluție. Rezultatele obținute constituie elemente de noutate și originalitate absolută în cadrul comunității internaționale cu preocupări în dezvoltarea de metode cu grad ridicat de verde și alb, care a devenit în ultimii ani un domeniu critic de cercetare în cadrul spectrometriei atomice. Rezultatele și elementele de noutate și contribuțiile personale sunt următoarele:

1. Au fost dezvoltate și validate 4 metode noi pe instrumentația miniaturizată SSETV- μ CCP-OES, după cum urmează: (i) metodă de determinare a Hg total și speciere a CH_3Hg^+ în probe alimentare de origine marină, ciuperci și sedimente de râu; (ii) metodă pentru determinarea simultană a As, Bi, Sb, Se, Te, Hg, Pb și Sn fără derivatizare în probe de mediu, și anume sedimente de râu, și sedimente de peșteră; (iii) metodă de determinare a fracțiunii mobile de Cd, Cu, Pb, Zn și Hg în ape de suprafață (râu) prin cuplajul acumulării pasive *in-situ* prin DGT (rășină Chelex-100) cu măsurarea *ex-situ* prin SSETV- μ CCP-OES; (iv) metodă de determinare a conținutului total și a fracțiunii mobile din sol a Cd, Cu, Pb și Zn, folosind cuplajul acumulării pasive prin DGT pe rășina Chelex-100 și determinare prin SSETV- μ CCP-OES;
2. Au fost aduse îmbunătățiri în ceea ce privește LODs, și depășirea efectelor non-spectrale care s-au datorat utilizării următoarelor abordări combinate: (i) separarea prin vaporizarea selectivă a elementelor/speciilor analit volatile de pe filamentul de Rh; (ii) acumulării/preconcentrării selective a elementelor analit prin tehnica DGT pe rășină Chelex-100; (iii) utilizării microspectrometrului Maya 2000Pro;
3. A fost demonstrat că o temperatură de 1300 °C a permis o vaporizare eficientă dar selectivă a Hg total, a CH_3Hg^+ , As, Bi, Sb, Se, Te, Hg, Pb și Sn, față de matrice, care a permis și o bună excitare în microplasmă, prin utilizarea eficientă a puterii disipate pentru atomizarea și excitarea atomilor și determinarea simultană a analiților;
4. Cuplajul cu tehnica DGT a instrumentației analitice miniaturizate SSETV- μ CCP-OES a îmbunătățit LODs pentru Cd, Cu, Pb, Zn și Hg cu cel puțin un ordin de mărime pentru un timp de acumulare de 24 de ore, față de LODs ale instrumentației fără cuplajul DGT, datorită capacității de preconcentrare relativ ridicate pe gelul Chelex-100;

5. A fost observat faptul că sensibilitatea și LODs instrumentației SSETV- μ CCP-OES sunt influențate de sensibilitatea și tipul microspectrometrului;
6. Utilizarea microspectrometrului Maya2000 Pro, a permis abordarea domeniului spectral UV de vid, în intervalul 180-210 nm, unde au fost identificate linii de rezonanță și nerezonanță sensibile pentru As, Bi, Sb, Se, și Te. Această descoperire poate fi considerată o noutate față de literatura de specialitate, având în vedere că domeniul UV de vid este mai degrabă accesibil instrumentației performante ICP-OES, și mai puțin unei instrumentații miniaturizate cu un microspectrometru de joasă rezoluție.
7. A fost observat că plasma de mică putere (15 W) și consum redus de Ar (150 mL min⁻¹) a fost capabilă să excite doar elementele ale căror energie de excitare a liniilor spectrale nu depășește de regulă 7 eV, ceea ce la prima vedere ar reprezenta un dezavantaj, dar în realitate aceasta prezintă un avantaj important, deoarece spectrul de emisie simplu al elementelor a permis utilizarea unui microspectrometru de joasă rezoluție, fără interferențe spectrale, ideal pentru cuplajul cu o microplasmă într-o instrumentație miniaturizată;
8. Deși microspectrometrul Maya2000 Pro, datorită rezoluției scăzute nu a fost capabil să rezolve interferența spectrală a Cd 228,802 nm, peste care se suprapune linia de emisie a As 228,812 nm, totuși această interferență spectrală a fost depășită prin acumularea selectivă a ionilor Cd²⁺ pe rășina Chelex-100, care are o afinitate crescută pentru cationii metalelor divalente față de arsenat. Această descoperire urmează să fie brevetată în viitorul apropiat (Nr cerere brevet: A00226/29.04.2024).
9. Metodele dezvoltate pe instrumentația SSETV- μ CCP-OES s-au caracterizat printr-un grad ridicat de roșu, verde, albastru și de alb, ca urmare a consumului redus de reactivi și cantității reduse de reziduu generat, acumulării pasive DGT, fie *ex-situ*, fie *in-situ*, LODs substanțial îmbunătățite, mai ales în cazul prelevării pasive DGT, instrumentației complet miniaturizate, înregistrării simultane a spectrului comparativ cu regimul secvențial în GFAAS, consumului redus de energie și Ar pentru susținerea microplasmei.
10. Gradul de verde al metodei SSETV- μ CCP-OES pentru determinarea Hg total și a CH₃Hg⁺, se datorează instrumentației miniaturizate și consumului redus de utilități, dar și adaptării procedurii de extracție și separare, recomandată de Comisia Europeană, prin reducerea volumelor de reactivi necesari, și anume, utilizarea a numai 5 mL HBr 47%, 2 mL toluen, și 2 mL soluție L-cisteină 1%, comparativ cu consumurile de 10 ml HBr, 20 mL toluen și

- 6 mL soluție L-cisteină în cazul procedurii propuse de Comisia Europeană pentru determinarea CH_3Hg^+ prin TDAAS.
11. În cazul determinării Hg total și specierii CH_3Hg^+ , procedura SSETV- $\mu\text{CCP-OES}$, bazată pe extracția recomandată de Comisia Europeană în sistemul HBr-toluen-L-cisteină, a fost extinsă și la alte probe decât cele alimentare, și s-a demonstrat faptul că determinarea Hg total și a CH_3Hg^+ , poate fi realizată folosind o singură calibrare externă cu soluții de Hg^{2+} .
 12. Deși tehnica de prelevare pasivă DGT necesită un timp mai lung pentru preconcentrare, care în cazul metodelor analitice dezvoltate în cadrul tezei de doctorat, a fost de cel puțin 24 h, cuplajul cu instrumentația SSETV- $\mu\text{CCP-OES}$ s-a dovedit a fi esențial în dezvoltarea de metode microanalitice de înaltă sensibilitate, fără interferențe non-spectrale și spectrale.
 13. Domeniul de cercetare inițiat în teza de doctorat poate fi continuat prin abordarea unor teme de speciere a As anorganic și a Hg sub formă de Hg^{2+} și CH_3Hg^+ în probe alimentare folosind preconcentrarea pe gelul cu silicagel modificat cu 3-mercaptopropil, care are o selectivitate ridicată pentru reținerea speciilor anorganice de As(III) și a speciilor de Hg, comparativ cu gelul Chelex-100, utilizat în teza de doctorat, care s-a dovedit a fi eficient doar pentru cationii divalenți ai Cd, Cu, Pb și Zn.
 14. Rezultatele obținute în teza de doctorat au fost publicate în 4 articole ISI, ca prim autor, cu suma factorilor de impact de 20,20 și a factorilor relativi de influență de 6,366. Dintre care, 3 au fost publicate în reviste Q1, după factorul de impact sau de influență, și un articol într-o revistă Q2, după factorul de impact sau de influență. Rezultatele au fost prezentate la 8 conferințe (3 naționale și 5 internaționale, 4 prezentare orală și 4 poster). A fost depusă o cerere de brevet de invenție OSIM (Nr cerere brevet: A00226/29.04.2024).

Bibliografie

1. L. Tonks și I. Langmuir, *Physical Review*, 1929, **33**, 195-210.
2. H. Conrads și M. Schmidt, *Plasma Sources Sci. T.*, 2000, **9**, 441.
3. B. T. Buckley, R. Buckley și C. L. Doherty, *Molecules*, 2021, **26**.
4. K. H. Schoenbach și K. Becker, *Eur. Phys. J. D*, 2016, **70**, 29.
5. C. Geng, Z. Dong, T. Zhang, Z. Yang, Z. Xu, S. Liang și X. Ding, *Talanta*, 2024, **270**, 125634.
6. J. Jiang, Z. Li, Y. Wang, X. Zhang, K. Yu, H. Zhang, J. Zhang, J. Gao, X. Liu, H. Zhang, W. Wu și N. Li, *Food Chemistry*, 2020, **310**, 125824.
7. W. Zu, Y. Wang, X. Yang și C. Liu, *Talanta*, 2017, **173**, 88-93.
8. H. He, Z. Zhu, H. Zheng, Q. Xiao, L. Jin și S. Hu, *Microchem. J.*, 2012, **104**, 7-11.
9. M. Niemelä, H. Kola, K. Eilola și P. Perämäki, *J Pharm Biomed Anal*, 2004, **35**, 433-439.
10. T. Frențiu, M. Ponta, S. Cadar și M. Frențiu, *Rev.Roum.Chim.*, 2014, **59**, 959-963.
11. M. Li, Y. Deng, C. Zheng, X. Jiang și X. Hou, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, **31**, 2427-2433.
12. M. Gorska și P. Pohl, *Talanta*, 2021, **226**, 122155.
13. T. Cserfalvi și P. Mezei, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, **9**, 345-349.
14. M. Gorska, K. Greda și P. Pohl, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2021, **36**, 165-177.
15. J. Liu, J. Dong, S. Han, J. Zhang, X. Liu, H. Zheng și Z. Zhu, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2024, DOI: 10.1039/D4JA00035H.
16. T. Frențiu, E. Darvasi, S. Butaciu, M. Ponta, D. Petreus, A. I. Mihaltan și M. Frențiu, *Talanta*, 2014, **129**, 72-78.
17. L. Bencs, N. Laczai, P. Mezei și T. Cserfalvi, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 2015, **107**, 139-145.
18. R. K. Marcus, B. T. Manard și C. D. Quarles, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, **32**, 704-716.
19. M. Gorska, K. Greda și P. Pohl, *Talanta*, 2021, **222**, 121510.
20. Y. Zhang, J. Orejas, J. Pisonero și N. Bordel, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2024, **39**, 808-819.
21. Y. Liu, C. Yang, P.-J. Xing, X. Liu, J.-Z. Liu și Z.-L. Zhu, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2023, **38**, 742-750.
22. J. Yu, X. Zhang, Q. Lu, X. Wang, D. Sun, Y. Wang și W. Yang, *Talanta*, 2017, **175**, 150-157.
23. X. Liu, K. Yu, H. Zhang, X. Zhang, H. Zhang, J. Zhang, J. Gao, N. Li și J. Jiang, *Talanta*, 2020, **219**, 121348.
24. J. C. T. Eijkel, H. Stoeri și A. Manz, *Anal. Chem.*, 2000, **72**, 2547-2552.
25. R. Manjusha, R. Shekhar și S. Jaikumar, *Microchem. J.*, 2019, **145**, 301-307.
26. Z. Wang, R. Gai, L. Zhou și Z. Zhang, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, **29**, 2042-2049.
27. E. D. Hoegg, C. J. Barinaga, G. J. Hager, G. L. Hart, D. W. Koppelaar și R. K. Marcus, *J. Am. Soc. Mass Spectr.*, 2016, **27**, 1393-1403.
28. M. Li, K. Li, L. He, X. Zeng, X. Wu, X. Hou și X. Jiang, *Anal. Chem.*, 2019, **91**, 7001-7006.
29. B. Han, X. Jiang, X. Hou și C. Zheng, *Anal. Chem.*, 2014, **86**, 936-942.
30. T. Krähling, S. Müller, C. Meyer, A.-K. Stark și J. Franzke, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 1974-1978.
31. T. Krähling, A. Michels, S. Geisler, S. Florek și J. Franzke, *Anal. Chem.*, 2014, **86**, 5822-5828.
32. Y.-J. Zhang, Y. Cai, Y.-L. Yu și J.-H. Wang, *Anal. Chim. Acta*, 2017, **976**, 45-51.
33. S. Liu, Q.-Y. Yang, S. Chen, Y.-L. Yu și J.-H. Wang, *Anal. Chem.*, 2022, **94**, 16549-16554.
34. H. Zheng, J. Ma, Z. Zhu, Z. Tang și S. Hu, *Talanta*, 2015, **132**, 106-111.
35. S.-a. Xia, A. Leng, Y. Lin, L. Wu, Y. Tian, X. Hou și C. Zheng, *Anal. Chem.*, 2019, **91**, 2701-2709.
36. C. Geng, S. Liang, X. Song, Z. Yang și X. Ding, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 2022, **198**, 106563.
37. A. Bass, C. Chevalier și M. W. Blades, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, **16**, 919-921.
38. T. Frențiu, M. Ponta, E. Darvasi, I.A. Mihăltan, A. Mathe, S. Cadar, M. Senila, M. Frențiu, D. Petreus, R. Etz, F. Puskas, D. Șulea, *OSIM*, 2020, **RO130186B1**.

39. T. Frentiu, M. Ponta, E. Darvasi, S. Butaciu, S. Cadar, M. Senila, A. Mathe, M. Frentiu, D.-M. Petreus, R. Etz, F. Puskas și D. Sulea, *OSIM*, 2020, **R0131066**.
40. T. Frentiu, S. Butaciu, M. Ponta, E. Darvasi, M. Senila, D. Petreus și M. Frentiu, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, **29**, 1880-1888.
41. A. I. Mihaltan, T. Frentiu, M. Ponta, D. Petreus, M. Frentiu, E. Darvasi și C. Marutoiu, *Talanta*, 2013, **109**, 84-90.
42. T. Frentiu, S. Butaciu, M. Ponta, M. Senila, E. Darvasi, M. Frentiu și D. Petreus, *Food Anal. Methods*, 2015, **8**, 643-648.
43. T. Frentiu, A. I. Mihaltan, M. Senila, E. Darvasi, M. Ponta, M. Frentiu și B. P. Pintican, *Microchem. J.*, 2013, **110**, 545-552.
44. T. Frentiu, S. Butaciu, E. Darvasi, M. Ponta, M. Senila, E. Levei și M. Frentiu, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, **30**, 1161-1168.
45. E. Covaci, M. Senila, C. Tanaselia, S. B. Angyus, M. Ponta, E. Darvasi, M. Frentiu și T. Frentiu, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2018, **33**, 799-808.
46. T. Frentiu, E. Darvasi, S. Butaciu, M. Ponta, D. Petreus, R. Etz și M. Frentiu, *Microchem. J.*, 2015, **121**, 192-198.
47. T. Frentiu, S. Butaciu, E. Darvasi, M. Ponta, M. Frentiu și D. Petreus, *Chem. Pap.*, 2017, **71**, 91-102.
48. S. Butaciu, T. Frentiu, M. Senila, E. Darvasi, S. Cadar, M. Ponta, D. Petreus, R. Etz și M. Frentiu, *Food Control*, 2016, **61**, 227-234.
49. W. Davison și H. Zhang, *Nature*, 1994, **367**, 546-548.
50. T.-J. Wei, D.-X. Guan, X.-Y. Li, Y.-L. Hao, H. H. Teng, J.-F. Yang, Y.-Y. Xu și G. Li, *J. Soil Sediment*, 2022, **22**, 1069-1079.
51. H. Zhang și W. Davison, *Anal. Chem.*, 1995, **67**, 3391-3400.
52. D. Devillers, R. Buzier, A. Charriau și G. Guibaud, *Anal Bioanal Chem*, 2017, **409**, 7183-7189.
53. M. Senila, *Rev. Anal. Chem.*, 2023, **42**.
54. Y. Gao, S. De Craemer și W. Baeyens, *Talanta*, 2014, **120**, 470-474.
55. J. Wang, L. Bai, X. Zeng, S. Su, Y. Wang și C. Wu, *Environ. Sci. Process Impacts*, 2014, **16**, 2355-2361.
56. J. Gorny, L. Lesven, G. Billon, D. Dumoulin, C. Noiriel, C. Pirovano și B. Madé, *Talanta*, 2015, **144**, 890-898.
57. T. Huynh, H. Zhang și B. Noller, *Anal. Chem.*, 2012, **84**, 9988-9995.
58. J. L. M. Viana, A. F. d. Souza, A. H. Hernández, L. P. Elias, C. E. Eismann, A. T. Rezende-Filho, L. Barbiero, A. A. Menegario și A. H. Fostier, *Sci. Total Environ.*, 2022, **804**, 150113.
59. W. W. Bennett, P. R. Teasdale, J. G. Panther, D. T. Welsh și D. F. Jolley, *Anal. Chem.*, 2010, **82**, 7401-7407.
60. Y. Gao, E. De Canck, M. Leermakers, W. Baeyens și P. Van Der Voort, *Talanta*, 2011, **87**, 262-267.
61. R. R. Philipps, X. Xu, R. B. Bringolf și G. L. Mills, *Environ. Toxicol. Chem.*, 2019, **38**, 61-70.
62. A.-M. Cindrić, S. Marcinek, C. Garnier, P. Salaün, N. Cukrov, B. Oursel, V. Lenoble și D. Omanović, *Sci. Total Environ.*, 2020, **721**, 137784.
63. Z. Li, L. Wu, H. Zhang, Y. Luo și P. Christie, *J. Soil Sediment*, 2015, **15**, 1510-1519.
64. H. Luo, P. Du, J. Shi, B. Yang, T. Liang, P. Wang, J. Chen, Y. Zhang, Y. He, X. Jia, G. Duan și F. Li, *Sci. Total Environ.*, 2021, **760**, 143949.
65. W. W. Bennett, P. R. Teasdale, J. G. Panther, D. T. Welsh și D. F. Jolley, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 8293-8299.
66. O. Clarisse și H. Hintelmann, *J. Environ. Monitor.*, 2006, **8**, 1242-1247.
67. S. Noh, Y.-h. Kim, H. Kim, K.-s. Seok, M. Park, M. X. Bailon și Y. Hong, *Environ. Monit. Assess.*, 2019, **192**, 66.
68. L. K. Ngo, H. L. Price, W. W. Bennett, P. R. Teasdale și D. F. Jolley, *Environ. Pollut.*, 2020, **259**, 113815.

69. S. He, X. Wang, C. Zheng, L. Yan, L. Li, R. Huang și H. Wang, *Chemosphere*, 2020, **252**, 126521.
70. J. Luo, H. Zhang, J. Santner și W. Davison, *Anal. Chem.*, 2010, **82**, 8903-8909.
71. J. Tang, C. Cao, F. Gao și W. Wang, *Environ. Technol. Inno.*, 2019, **16**, 100492.
72. M. Meng, L. Yang, B. Wei, Z. Cao, J. Yu și X. Liao, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2021, **215**, 112106.
73. B. Qasim, M. Motelica-Heino, E. Joussein, M. Soubrand și A. Gauthier, *Environ Sci Pollut Res*, 2016, **23**, 8367-8378.
74. M. T. A. Chowdhury, C. M. Deacon, E. Steel, S. M. Imamul Huq, G. I. Paton, A. H. Price, P. N. Williams, A. A. Meharg și G. J. Norton, *Sci. Total Environ.*, 2018, **612**, 1365-1372.
75. B. Babalola și H. Zhang, *Groundw. Sustain. Dev.*, 2021, **12**, 100493.
76. C. Li, S. Ding, L. Yang, Y. Wang, M. Ren, M. Chen, X. Fan și E. Lichtfouse, *Environ Chem Lett*, 2019, **17**, 801-831.
77. A. Gałuszka, Z. Migaszewski și J. Namieśnik, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2013, **50**, 78-84.
78. F. Pena-Pereira, W. Wojnowski și M. Tobiszewski, *Anal. Chem.*, 2020, **92**, 10076-10082.
79. W. Wojnowski, M. Tobiszewski, F. Pena-Pereira și E. Psillakis, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2022, **149**, 116553.
80. M. Sajid și J. Płotka-Wasyłka, *Talanta*, 2022, **238**, 123046.
81. P. M. Nowak și P. Kościelniak, *Anal. Chem.*, 2019, **91**, 10343-10352.
82. P. M. Nowak, R. Wietecha-Posłuszny și J. Pawliszyn, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2021, **138**, 116223.
83. C. T. Driscoll, R. P. Mason, H. M. Chan, D. J. Jacob și N. Pirrone, *Environ. Sci. Technol.*, 2013, **47**, 4967-4983.
84. United Nations. Minamata convention on mercury – text and annexes, 2013, www.mercuryconvention.org, accesat la 15.12.2023.
85. R. Clough, C. F. Harrington, S. J. Hill, Y. Madrid și J. F. Tyson, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2019, **34**, 1306-1350.
86. H. Yang, R. Jian, J. Liao, J. Cui, P. Fang, Z. Zou și K. Huang, *Applied Spectroscopy Reviews*, 2022, **57**, 441-460.
87. F. A. Duarte, C. A. Bizzi, F. G. Antes, V. L. Dressler și É. M. D. M. Flores, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 2009, **64**, 513-519.
88. J. Górecki, P. Burmistrz, M. Trzaskowska, B. Sołtys și J. Gołaś, *Talanta*, 2018, **188**, 293-298.
89. Z. H. Fernández, L. A. Valcárcel Rojas, A. M. Álvarez, J. R. Estevez Álvarez, J. Araújo Dos Santos, I. P. González, M. R. González, N. A. Macias, D. L. Sánchez și D. H. Torres, *Food Control*, 2015, **48**, 37-42.
90. I. S. Denmark, E. Begu, Z. Arslan, F. X. Han, J. M. Seiter-Moser și E. M. Pierce, *Anal. Chim. Acta*, 2018, **1041**, 68-77.
91. D. L. F. Da Silva, M. A. P. Da Costa, L. O. B. Silva și W. N. L. Dos Santos, *Food Chemistry*, 2019, **273**, 24-30.
92. S. Butaciu, PhD, Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca, 2022.
93. J. Calderon, S. Goncalves, F. Cordeiro și B. de la Calle, <https://www.africanfoodsafetynetwork.org/wp-content/uploads/2020/08/SOP-for-Analysis-of-Methyl-Mercury.pdf>, accesat la 15.11.2023.
94. S. B. Angyus, E. Darvasi, M. Ponta, D. Petreus, R. Etz, M. Senila, M. Frentiu și T. Frentiu, *Talanta*, 2020, **217**, 121067.
95. J. N. Miller și J. C. Miller, *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*, Prentice Hall/Pearson, Harlow, 6th edn., 2010.
96. Commission-Decision No. 657/2002 implementing Council Directive 2096/2023/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results, Off. J. Eur. Commun. L2221 (2002) 2008–2036.
97. Commission-Regulation (EU) No. 836/2011 amending Regulation (EC) No. 2333/2007 laying down the methods of sampling and analysis for the official control

- of the levels of lead, cadmium, mercury, inorganic tin, 2013-MCPD and benzo(a)pyrene in foodstuffs, Off. J. Eur. Union L2215 (2011) 2019–2016.
98. 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, 2003-MCPD and benzo(a)pyrene in foodstuffs, Off. J. Eur. Union L2088 (2007) 2029–2038.
 99. Order-621/2006 for the Approval of the Normative on the Classification of Surface Water Quality in Order to Establish the Ecological Status of the Water Bodies (în Română).
 100. X. Liu, M. Xiao, L. Xu, Y. Miao și R. Ouyang, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2016, **16**, 6679-6689.
 101. M. A. Mahdy, I. A. Mahdy și I. K. El Zawawi, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2015, **134**, 302-309.
 102. M. R. Akanda, A. M. Osman, M. K. Nazal și M. A. Aziz, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, **167**, 037534.
 103. Agency-for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Public Health Statement Tin and Tin Compounds. 2005, <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp2055-c2001-b.pdf>, accesat la 15.12.2023.
 104. N. Hadrup și G. Ravn-Haren, *J. Trace Elem. Med. Biol.*, 2020, **58**, 126435.
 105. K. Steenland și P. Boffetta, *Am. J. Ind. Med.*, 2000, **38**, 295-299.
 106. N. Pirrone, S. Cinnirella, X. Feng, R. B. Finkelman, H. R. Friedli, J. Leaner, R. Mason, A. B. Mukherjee, G. B. Stracher, D. G. Streets și K. Telmer, *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, **10**, 5951-5964.
 107. C. O. Abernathy, Y. P. Liu, D. Longfellow, H. V. Aposhian, B. Beck, B. Fowler, R. Goyer, R. Menzer, T. Rossman, C. Thompson și M. Waalkes, *Environ. Health Perspect.*, 1999, **107**, 593-597.
 108. International-agency for Research on Cancer, Summary and Evaluations. Antimony Trioxide and Antimony Trisulfide. 1989, <http://www.inchem.org/documents/iarc/vol1947/1947--1911.html>, accesat la 15.12.2023.
 109. S. B. Angyus, E. Levei, D. Petreus, R. Etz, E. Covaci, O. T. Moldovan, M. Ponta, E. Darvasi și T. Frentiu, *Molecules*, 2021, **26**.
 110. M. M. López Guerrero, M. T. Siles Cordero, E. Vereda Alonso, J. M. C. Pavón și A. García De Torres, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, **30**, 1169-1178.
 111. W. Fang, Y. Yang, P. N. Williams, H. Sun, H. Chen, D. Yang, X. Shi, R. Fu și J. Luo, *Anal. Chem.*, 2022, **94**, 4576-4583.
 112. M. Caetano, M. M. Correia Dos Santos, N. Rosa, I. Carvalho, J. G. Rodríguez, M. J. Belzunce-Segarra, I. Menchaca, J. Larreta, M. R. Sanz, V. Millán-Gabet, J.-L. Gonzalez, I. Amouroux, S. Guesdon, F. Menet-Nédélec, B. White, F. Regan, M. Nolan, B. McHugh, P. Bersuder, T. Bolam, C. D. Robinson, G. R. Fones, H. Zhang, M. Schintu, N. Montero și B. Marras, *Mar. Pollut. Bull.*, 2022, **179**, 113715.
 113. K. Schmidt, S. A. L. Paul și E. P. Achterberg, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2022, **155**, 116657.
 114. C. A. Santos, H. Gemeiner, A. A. Menegário, J. Galceran, M. B. T. Zanatta și H. K. Chang, *Talanta*, 2022, **238**, 123044.
 115. J. Rougerie, R. Martins De Barros, R. Buzier, D. Devillers, P. Fondanèche, S. Lissalde, J. Leblanc, M. Saüt, J.-P. Rebillard, N. Mazzella și G. Guibaud, *Sci. Total Environ.*, 2021, **754**, 142147.
 116. *Diffusive Gradients in Thin-Films for Environmental Measurements*, Cambridge University Press, 1 edn., 2016.
 117. S. B. Angyus, M. Senila, T. Frentiu, M. Ponta, M. Frentiu și E. Covaci, *Talanta*, 2023, **259**, 124551.
 118. E. Covaci, M. Senila, M. Ponta și T. Frentiu, *Rev.Roum.Chim.*, 2020, **65**, 735-745.

119. E. Covaci, M. Senila, M. Ponta, E. Darvasi, D. Petreus, M. Frentiu și T. Frentiu, *Talanta*, 2017, **170**, 464-472.
120. J. W. Tukey, *Biometrics*, 1949, **5**, 99-114.
121. C. W. Dunnett, *J. Am. Stat. Assoc.*, 1955, **50**, 1096-1121.
122. J.-L. Gonzalez, I. Amouroux, S. Guesdon, F. Menet-Nedelec, E. Ponzevera, N. Montero, B. Marras, M. Schintu, M. Caetano, M. Correia Dos Santos, M. Rodrigo Sanz, V. Millán Gabet, G. Rodríguez Jose, M. J. Belzunce-Segarra, J. Larreta, I. Menchaca, P. Bersuder, T. Bolam, F. Regan, B. White și H. Zhang, *Sci. Total Environ.*, 2022, **847**, 157499.
123. A. Dabrin, J. P. Ghestem, E. Uher, J. L. Gonzalez, I. J. Allan, M. Schintu, N. Montero, J. Balaam, E. Peinerud, C. Miège și M. Coquery, *Environ. Pollut.*, 2016, **208**, 299-308.
124. J. R. Bacon, O. T. Butler, W. R. L. Cairns, O. Cavoura, J. M. Cook, C. M. Davidson și R. Mertz-Kraus, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2023, **38**, 10-56.
125. M. Patriarca, N. Barlow, A. Cross, S. Hill, A. Robson și J. Tyson, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2023, **38**, 496-577.
126. S. Wagner, J. Santner, J. Irrgeher, M. Puschenreiter, S. Happel și T. Prohaska, *Anal. Chem.*, 2022, **94**, 6338-6346.
127. S. Zarrouk, A. Bermond, N. Kolsi Benzina, V. Sappin-Didier și L. Denaix, *Environ Chem Lett*, 2014, **12**, 191-199.
128. S. Marrugo-Madrid, M. Turull, H. Zhang și S. Díez, *Environ Chem Lett*, 2021, **19**, 3761-3788.
129. R. Chen, X. Mu, J. Liu, N. Cheng, R. Shi, M. Hu, Z. Chen și H. Wang, *Sci. Total Environ.*, 2023, **860**, 160523.
130. J. M. Bland și D. G. Altman, *Stat. Methods. Med. Res.*, 1999, **8**, 135-160.
131. S. B. Angyus, M. Senila, E. Covaci, M. Ponta, M. Frentiu și T. Frentiu, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2024, **39**, 141-152.

Lista de articole publicate în reviste ISI în cadrul programului de doctorat

Nr.	Articol	Factor de impact	Factor relativ de influență
1	S. B., Angyus, E., Darvasi, M., Ponta, D., Petreus, R., Etz, M., Senila, M., Frentiu și T., Frentiu Interference-free, green microanalytical method for total mercury and methylmercury determination in biological and environmental samples using small-sized electrothermal vaporization capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometry <i>Talanta</i> , 2020, 217, 121067.	6,100 (Q1) (Locul 11)	1,707 (Q1)
2	S. B., Angyus, E., Levei, D., Petreus, R., Etz, E., Covaci, O. T., Moldovan, M., Ponta, E., Darvasi și T., Frentiu Simultaneous determination of As, Bi, Sb, Se, Te, Hg, Pb and Sn by small-sized electrothermal vaporization capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometry using direct liquid microsampling <i>Molecules</i> , 2021, 26, 2642.	4,600 (Q2)	1,452 (Q2)
3	S. B., Angyus, M., Senila, T., Frentiu, M., Ponta, M., Frentiu și E., Covaci In-situ Diffusive Gradients in thin-films passive sampling coupled with ex-situ small-sized electrothermal vaporization capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometry as green and white method for the simultaneous determination of labile species of toxic elements in surface water <i>Talanta</i> , 2023, 259, 124551.	6,100 (Q1) (Locul 10)	1,707 (Q1)
4	S. B., Angyus, M., Senila, E., Covaci, M., Ponta, M., Frentiu și T., Frentiu Simultaneous determination of Cd, Pb, Cu and Zn as total and labile fractions in soil using a small-sized electrothermal vaporization capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometer after diffusive gradients in thin-film passive accumulation <i>Journal of Analytical Atomic Spectrometry</i> , 2024, 39, 141–152.	3,400 (Q1) (Locul 8)	1,500 (Q1) (Locul 10)
Suma factorilor de impact și a Factorilor relativi de influență		20,20	6,366

Cerere brevet OSIM

Nr.	Cerere brevet
1	M., Șenilă, T., Frențiu, D., Petreuş, E., Covaci, S. B., Angyus, M., Roman, M., Frențiu, O.A., Cadar, M., Ponta Procedeu de eliminare a interferenței spectrale a arsenului la determinarea cadmiului prin spectrometria de emisie optică în microplazme echipate cu microspectrometre de joasă rezoluție Nr cerere brevet: A00226/29.04.2024

Lista de comunicări științifice în care au fost diseminate rezultatele tezei de doctorat

Nr.	Conferințe	Mod de diseminare
1	S. B., Angyus, T., Frențiu Determinarea mercurului din probe alimentare și de mediu utilizând spectrometria de emisie optică în microplasmă cuplată capacitiv și vaporizare electrotermică (ETV- μ CCP-OES) <i>Conferința Națională a Școlilor Doctorale din Consorțiul UNIVERSITARIA</i> – Ediția a II-A, 11 – 14.11.2019, Timișoara.	Prezentare orală
2	S. B., Angyus, E., Covaci, T., Frențiu Use of small-sized electrothermal vaporization capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometry for direct liquid microsampling and determination of vapor generating elements in environmental samples <i>Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (YRICCCE III)</i> , 04 – 05.06.2021 – Cluj Napoca.	Prezentare orală
3	E., Covaci, Z., Sandor, S. B., Angyus, M., Senila, T., Frențiu Optical emission spectrometry by electrothermal vaporization in a capacitively coupled plasma microtorch as a specific detector in simultaneous multielemental passive sampling by diffusive gradients in thin films (DGT-SSETV- μ CCP-OES): Preliminary studies on the optimization of working parameters <i>Conferința Națională de Chimie, editia XXXVI, secțiunea Chimie anorganică, chimie-fizică și analitică</i> , 04–07.10.2022 Călimănești-Căciulata.	Prezentare orală
4	Z., Sandor, E., Covaci, S. B., Angyus, M., Senila, T., Frențiu Microanalytical method for monitoring of toxic elements in surface waters using passive sampling in diffusive gradients in thin films and detection by capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometry with electrothermal vaporization (DGT-SSETV- μ CCP-OES) <i>Conferința Națională de Chimie, editia XXXVI, secțiunea Chimie anorganică, chimie-fizică și analitică</i> , 04–07.10.2022 Călimănești-Căciulata.	Poster
5	S. B., Angyus, M., Senila, E., Covaci, T., Frențiu, M., Frențiu Monitoring of toxic trace metals in river water using in-situ diffusive gradients in thin film passive sampling and small-sized electrothermal vaporization capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometry <i>49th International Conference of SSCHE 15</i> – 18.05 2023, Tatranské Matliare, Slovakia.	Poster
6	E., Covaci, S. B., Angyus, M., Senila, M., Frențiu, T., Frențiu Evaluation of green and white degree of a method based on in-situ diffusive gradients in thin film passive sampling coupled with ex-situ microplasma optical emission spectrometry set-up for determination of toxic elements in river water <i>49th International Conference of SSCHE 15</i> – 18.05 2023, Tatranské Matliare, Slovakia.	Poster
7	E., Covaci, S. B., Angyus, M., Senila, M., Frențiu, T., Frențiu Elimination of spectral interference between Cd and As in their monitoring in water by using in-situ diffusive gradients in thin film passive sampling and detection by ex-situ microplasma optical emission spectrometry set-up equipped with a low-resolution microspectrometer <i>49th International Conference of SSCHE, 15</i> – 18.05 2023, Tatranské Matliare, Slovakia.	Poster
8	S. B., Angyus, M., Șenilă, E., Covaci, T., Frențiu Diffusive gradients in thin film and electrothermal vaporization capacitively coupled plasma optical emission spectroscopy method for the evaluation of bioavailable Cu, Zn, Cd and Pb fraction in agricultural soils <i>4th Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (YRICCCE IV)</i> 01-03.06.2023, Debrecen, Hungary.	Prezentare orală

Listă cu publicații în perioada doctoratului, dar care nu au adus o contribuție în elaborarea tezei

Nr.	Articol	Factor de impact	Factor relativ de influență
1	E., Covaci, S. B., Angyus , M., Senila, M., Ponta, E., Darvasi, M., Frentiu și T., Frentiu Eco-scale non-chromatographic method for mercury speciation in fish using formic acid extraction and UV-Vis photochemical vapor generation capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometry <i>Microchemical Journal</i> , 2018, 141, 155–162.	4,800 (Q2)	1,270
2	E., Covaci, M., Senila, C., Tanaselia, S. B., Angyus , M., Ponta, E., Darvasi, M., Frentiu și T., Frentiu A highly sensitive eco-scale method for mercury determination in water and food using photochemical vapor generation and miniaturized instrumentation for capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometry <i>Journal of Analytical Atomic Spectrometry</i> , 2018, 33, 799–808.	3,400 (Q1)	1,500
3	M., Senila, O., Cadar, L., Senila, A., Bezce, M., Roman, S. B., Angyus și G., Bruj A straightforward method for determination of Ba and Sr total content in natural zeolites based on microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry <i>Studia UBB Chemia</i> , 2021, 66, 105–116.	0,300 (Q4)	0,108
4	A. I., Torok, C., Tanaselia, A., Molovan, S. B., Angyus , E. A., Levei și C., Roman Lead isotopic ratio determination in cave sediments using triple-quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry <i>Studia UBB Chemia</i> , 2021, 66, 23–31.	0,300 (Q4)	0,108
5	A. I., Torok, E. A., Levei, S., Constantin, O. T., Moldovan, M., Senila, O., Cadar, D., Casoni, S. B., Angyus , C., Tanaselia, E., Covaci și T., Frentiu Application of Inductively Coupled Plasma Spectrometric Techniques and Multivariate Statistical Analysis in the Hydrogeochemical Profiling of Caves—Case Study Cloșani, Romania <i>Molecules</i> , 2021, 26, 6788.	4,600 (Q3)	1,270
6	M., Senila, O., Cadar, L., Senila și S. B., Angyus Simulated Bioavailability of Heavy Metals (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn) in Contaminated Soil Amended with Natural Zeolite Using Diffusive Gradients in Thin-Films (DGT) Technique <i>Agriculture</i> , 2022, 12, 321.	3,600 (Q2)	1,491
7	I., Nesterovschi, I., Marica, E. A., Levei, S. B., Angyus , M., Kenesz, O., T. Moldovan și S. C., Pînzaru Subterranean transport of microplastics as evidenced in karst springs and their characterization using Raman spectroscopy <i>Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy</i> , 2023, 298, 122811.	4,400 (Q2)	1,226
8	M., Senila, E. A., Levei, T., Frentiu, C., Mihali și S. B., Angyus Assessment of mercury bioavailability in garden soils around a former nonferrous metal mining area using DGT, accumulation in vegetables, and implications for health risk <i>Environmental and Monitoring Assessment</i> , 2023, 195, 1554.	3,000 (Q3)	0,712