



**UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ
ȘCOALA DOCTORALĂ DE CHIMIE**

TEZĂ DE DOCTORAT

**Metode multielementale în regim secvențial de determinare
a elementelor generatoare de vapori chimici prin
spectrometria de absorbție atomică de înaltă rezoluție cu
sursă continuă și tub de cuarț**

Conducător de doctorat

Prof. Univ. Dr. Ing. Tiberiu FRENȚIU

Doctorand

Bettina-Dora SZEREDAI

Cluj-Napoca

2025



**UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ
ȘCOALA DOCTORALĂ DE CHIMIE**

TEZĂ DE DOCTORAT

**Metode multielementale în regim secvențial de determinare
a elementelor generatoare de vapori chimici prin
spectrometria de absorbție atomică de înaltă rezoluție cu
sursă continuă și tub de cuarț**

COMISIA DE DOCTORAT

PREȘEDINTE

Conf. Univ. Dr. Habil. Augustin-Cătălin MOȚ **Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca**

CONDUCĂTOR DE DOCTORAT

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

REFERENȚI

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

CS I Dr. Erika Andrea LEVEI **INCDO-INOE 2000, Filiala Institutul de
Cercetări pentru Instrumentație Analitică
Cluj-Napoca**

Conf. Univ. Dr. Anamaria Delia HOSU **Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca**

Doctorand

Bettina-Dora SZEREDAI

**Cluj-Napoca
2025**

Cercetările din prezenta teză de doctorat au fost suportate din proiecte finanțate de:

Ministerul Educației din România: CNFIS-FDI-2023-F-0214, în cadrul PNCDI IV

Ministerul Cercetării, Inovării și Digitalizării din România: PFE-550, nr. contract 21PFE/30.12.2021, în cadrul PNCDI III; CNCS/CCCDI-UEFISCDI, PN-III-P2-2.1-PED2021-0151, nr. contract 733PED/2022, în cadrul PNCDI III

Cuprin

CUVINTE CHEIE.....	6
LISTA DE ABREVIERI	7
INTRODUCERE	10
Motivația temei de cercetare	10
Obiective și metodologia cercetării.....	11
CAP 1. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ DE ÎNALTĂ REZOLUȚIE CU SURSĂ DE SPECTRU CONTINUU <i>VERSUS</i> SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ DE JOASĂ REZOLUȚIE CU SURSĂ DE LINII	12
1.1. Scurt istoric al spectrometriei de absorbție atomică	12
1.2. Apariția spectrometriei de absorbție atomică de înaltă rezoluție cu sursă continuă ca alternativă la cea cu sursă de linii	12
1.3. Comparatie între spectrometria de absorbție atomică de joasă rezoluție cu sursă de linii (LR-LS AAS) și de înaltă rezoluție cu sursă de spectru continuu (HR-CS AAS).....	13
1.4. Aplicații ale tehnologiei analitice HR-CS AAS	15
1.4.1. <i>Aplicații ale tehnologiei analitice HR-CS FAAS</i>	16
1.4.2. <i>Aplicații ale tehnologiei analitice HR-CS GFAAS</i>	16
1.4.3. <i>Aplicații ale tehnologiei HR-CS QTAAS</i>	17
CAP. 2. DETERMINAREA AS, SB, BI, HG, SE ȘI TE ÎN ALIMENTE ȘI PROBE DE MEDIU PRIN SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ DE ÎNALTĂ REZOLUȚIE CU SURSĂ CONTINUĂ ȘI TUB DE CUARȚ ȘI GENERAREA DE VAPORI CHIMICI	18
2.1. Situația la nivel internațional. Ipoteze de lucru și obiectivele cercetării	18
2.2. Materiale și metodă.....	18
2.2.1. <i>Instrumentația CVG-HR-CS QTAAS</i>	18
2.2.2. <i>Prepararea probelor</i>	19
2.2.3. <i>Validarea metodei CVG-HR-CS QTAAS</i>	20
2.3. Rezultate și discuții	21
2.3.1. <i>Optimizarea condițiilor de prereducere și CVG pentru determinarea As, Sb, Hg, Bi, Se și Te cu CVG-HR-CS QTAAS</i>	21
2.3.2. <i>Eliminarea interferențelor azotitului, NO_x și O₂ pentru determinarea Se, Te, As, Sb și Bi prin CVG-HR-CS QTAAS</i>	22
2.3.3. <i>Curbele de calibrare și LODs în metoda CVG-HR-CS QTAAS</i>	28
2.4. Acuratețea metodei CVG-HR-CS QTAAS.....	30

2.5. Precizia metodei CVG–HR–CS QTAAS.....	35
2.6. Concluzii.....	38
CAP 3. METODA CU APLICABILITATE LARGĂ PENTRU EVALUAREA CUPRINZĂTOARE	
A CONȚINUTULUI DE ELEMENTE TOXICE SELECTATE DIN MATERIALE	
(BIO)PLASTICE RECICLABILE BAZATĂ PE SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE	
ATOMICĂ DE ÎNALTĂ REZOLUȚIE CU SURSĂ CONTINUĂ CU TUB	
DE CUARȚ/FLACĂRĂ	40
3.1. Situația la nivel internațional. Ipoteze de lucru și obiectivele cercetării	40
3.2. Materiale și metodă.....	40
3.2.1. Instrumentația CVG–HR–CS QTAAS și HR–CS FAAS	40
3.2.2. Prepararea și analiza probelor de materiale (bio)plastice reciclabile.....	41
3.2.3. Validarea metodelor CVG–HR–CS QTAAS și HR–CS FAAS la analiza materialelor (bio)plastice reciclabile	41
3.3. Rezultate și discuții	42
3.3.1. Condiții optime de lucru pentru determinarea As, Sb, Bi și Hg prin CVG–HR–CS QTAAS și a metalelor prin HR–CS FAAS în materiale (bio)plastice	42
3.3.2. Studiul performanței metodelor CVG–HR–CS QTAAS și HR–CS FAAS la analiza materialelor (bio)plastice.....	43
3.3.3. Acuratețea și precizia metodelor CVG–HR–CS QTAAS și HR–CS FAAS la analiza materialelor (bio)plastice.....	45
3.3.4. Conținutul de elemente în funcție de originea și tipul materialelor (bio)plastice reciclabile.....	47
3.4. Concluzii.....	54
CAP. 4. ELEMENTE DE NOUȚATE ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE ALE TEZEI.	
CONCLUZII GENERALE.....	56
BIBLIOGRAFIE.....	59
MULȚUMIRI.....	63
LISTA DE ARTICOLE PUBLICATE ÎN REVISTE ISI ÎN CADRUL PROGRAMULUI	
DE DOCTORAT	64
LISTA DE COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE ÎN CARE AU FOST DISEMINATE REZULTATELE	
TEZEI DE DOCTORAT.....	64

Cuvinte cheie

Spectrometrie de absorbție atomică de înaltă rezoluție cu sursă de spectru continuu

Elemente generatoare de vapori chimici

Absorbție atomică în tub de cuarț

Performanțe analitice

Interferențe non-spectrale

Interferențe spectrale

Validare metodă

Elemente toxice

Materiale (bio)polimerice reciclabile

Aplicații

Lista de abrevieri

Abreviere	Denumire în limba română	Denumire în limba engleză
2D	Integrare semnal-lungime de undă	Integration signal-wavelength
3D	Integrare semnal-lungime de undă-timp	Integration signal-wavelength-time
AAS	Spectrometrie de absorbție atomică	Atomic absorption spectrometry
ABS	Acrilonitril butadien stiren	Acrylonitrile butadiene styrene
AFS	Spectrometrie de fluorescență atomică	Atomic fluorescence spectrometry
CCD	Detector cu sarcină cuplată	Charge-coupled device
CP	Pixel central	Central pixel
CRM	Material certificat de referință	Certified reference material
CVG	Generare de vapori chimici	Chemical vapor generation
CVG–HR–CS ETAAS	Generare de vapori chimici și detecție prin spectrometria de absorbție atomică de înaltă rezoluție cu sursă continuă cu evaporare electrotermică	Chemical vapor generation high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry
CVG–HR–CS QTAAS	Generare de vapori chimici și detecție prin spectrometria de absorbție atomică de înaltă rezoluție cu sursă continuă în tub de cuarț	Chemical vapor generation high-resolution continuum source quartz tube atomic absorption spectrometry
CVG–ICP–OES	Generare de vapori chimici și detecție prin spectrometria de emisie optică în plasma cuplată inductiv	Chemical vapor generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry
CS–AAS	Spectrometria de absorbție atomică cu sursă de spectru continuu	Continuum source atomic absorption spectrometry
DBD	Microplasma cu barieră de dielectric	Dielectric barrier discharge
DEMON	Monocromator dublu Echelle	Double Echelle monochromator
EDXRF	Spectrometria de fluorescență cu raze X cu dispersie după energie	Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry
FAAS	Spectrometrie de absorbție atomică în flacără	Flame atomic absorption spectrometry
GFAAS	Spectrometrie de absorbție atomică în cuptor de grafit	Graphite furnace atomic absorption spectrometry
HCL	Lampa cu catod cavitat	Hollow-cathode lamp
HG	Generare de hidrură	Hydride generation
HG–(MM)QTAAS	Generare de hidrură și detecție prin spectrometria de absorbție atomică cu multiatomizor în tub de cuarț	Hydride generation multiple microflame quartz tube atomizer tube atomic absorption spectrometry

HG/CV-HR-CS QTAAS	Generare de hidrură/vapori reci și detecție prin spectrometria de absorbție atomică în tub de cuarț de înaltă rezoluție cu sursă continuă	Hydride generation/cold vapour generation high-resolution continuum source quartz tube atomic absorption spectrometry
HG-AFS	Generare de hidrură și detecție prin spectrometria de fluorescență atomică	Hydride generation atomic fluorescence spectrometry
HG-HR-CS QTAAS	Generare de hidrură și detecție prin spectrometria de absorbție atomică în tub de cuarț de înaltă rezoluție cu sursă continuă	Hydride generation high-resolution continuum source quartz tube atomic absorption spectrometry
HG-HR-CS FAAS	Generare de hidrură și detecție prin spectrometria de absorbție atomică în flacără de înaltă rezoluție cu sursă continuă	Hydride generation high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry
HG-ICP-MS	Generare de hidrură și detecție prin spectrometria de masă în plasma cuplată inductiv	Hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry
HG-ICP-OES	Generare de hidrură și detecție prin spectrometria de emisie optică în plasma cuplată inductiv	Hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry
HP-MAWD	Digestia umedă de înaltă presiune asistată de microunde	High-pressure microwave-assisted wet digestion
HR-CS AAS	Spectrometrie de absorbție atomică de înaltă rezoluție cu sursă continuă	High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry
HR-CS FAAS	Spectrometrie de absorbție atomică în flacără de înaltă rezoluție cu sursă de spectru continuu	High-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry
HR-CS GFAAS	Spectrometrie de absorbție atomică în cuptor de grafit de înaltă rezoluție cu sursă continuă	High resolution continuum source 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-ICP-OES/MS	Spectrometrie de emisie optică sau de masă în plasma cuplată inductiv cu ablație laser	Laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry or mass spectrometry
LOD	Limita de detecție	Limit of detection
LOQ	Limita de determinare	Limit of quantification
LR-LS FAAS	Spectrometrie de absorbție atomică în flacără de joasă rezoluție cu sursă de linii	Low-resolution line source flame atomic absorption spectrometry

LR-LS GFAAS	Spectrometrie de absorbție atomică în cuptor de grafit de joasă rezoluție cu sursă de linii	Low-resolution line source graphite furnace atomic absorption spectrometry
LS-AAS	Spectrometrie de absorbție atomică cu sursă de linii	Line source atomic absorption spectrometry
OPE	Polietilenă oxo-biodegradabilă	Oxo-biodegradable polyethylene
PA-PE/PA	Ambalaje din hârtie-polietilenă-poliamidă	Paper-polyethylene-polyamide
PC	Policarbonat	Polycarbonate
PE	Polietilenă	Polyethylene
PET	Tereftalat de polietilenă	Polyethylene terephthalate
PMT	Fotomultiplicator	Photomultiplier tube
PP	Polipropilenă	Polypropylene
PS	Polistiren	Polystyrene
PTFE	Politetrafluoroetilenă	Polytetrafluoroethylene
PVC	Policlorură de vinil	Polyvinyl chloride
QTA	Atomizor cu tub de cuarț	Quartz Tube Atomizer
RP-DLLME	Microextracție dispersivă lichid-lichid cu fază inversă	Reverse Phase Dispersive Liquid-Liquid Microextraction
RSD	Deviația standard relativă	Relative Standard Deviation
SPE	Extracție pe fază solidă	Solid-phase extraction
SPME	Microextracție pe fază solidă	Solid phase microextraction
Std. Dev.	Deviație standard	Standard deviation
UV-PVG	Generare fotoindusă de vapori chimici sub acțiunea radiațiilor UV	UV-photochemical vapor generation
WEEE	Deșeuri rezultate din echipamente electrice și electronice	Waste from electrical and electronic equipment
WIA	Absorbanța integrată în funcție de lungimea de undă	Wavelength-integrated absorbance
WSA	Absorbanța la o lungime de undă selectată	Wavelength-selected absorbance

Introducere

Motivația temei de cercetare

Dezvoltarea procedurilor de preparare a probelor și de determinare a elementelor toxice și/sau esențiale în regim secvențial rapid sau simultan prin metode spectrometrice, care să asigure sensibilitate și selectivitate ridicate, fără interferențe spectrale și non-spectrale din partea concomitanților din proba originală și/sau rezultați din reactivii de preparare, continuă să fie de larg interes pentru comunitatea științifică. Cele mai multe date legate de conținutul elementelor în diverse probe au fost obținute prin spectrometria de absorbție atomică cu surse de linii, care din păcate în urmă cu aproximativ 35 de ani a intrat într-un con de umbră, ca urmare a dezvoltării impetuoase a spectrometriei de emisie optică și/sau spectrometriei de masă în plasma cuplată inductiv, mult mai performante prin caracterul simultan și sensibilitatea ridicată. Aceasta până în anul 2003, când compania Analytik Jena (Jena, Germania) a lansat pe piață tehnologia instrumentală inovatoare bazată pe spectrometria de absorbție atomică de înaltă rezoluție cu sursă continuă (HR-CS AAS), pe baza conceptului instrumental propus de către echipa lui Becker-Ross la Institutul de Chimie Analitică din Berlin, Germania, ca alternativă la spectrometria de absorbție atomică de joasă rezoluție cu surse de linii (LR-LS AAS). Tehnologia instrumentală HR-CS AAS este în plină dezvoltare, chiar dacă pe piață există un singur producător, Analytik Jena, deoarece a reușit să ridice competitivitatea metodei AAS, prin eliminarea limitărilor evidente ale LR-LS AAS, prin: (i) creșterea vitezei de analiză secvențială prin utilizarea unei singure surse externe de spectru continuu (lampa de Xe) pentru determinarea tuturor elementelor; (ii) măsurarea și corecția simultană a fondului continuu și a celui de structură fină a benzilor moleculare asupra liniilor analitice în domeniul spectral de sub 250 nm; (iii) creșterea sensibilității prin posibilitatea de integrare a semnalului pe lățimea liniei spectrale, ca urmare a utilizării detectorului cu sarcină cuplată (CCD), în care fiecare pixel generează un semnal și se comportă ca un microdetector. O clasă aparte de elemente care trebuie determinate în probe o constituie elementele generatoare de vapori chimici (CVG), formată în special din elementele din grupele V și VI principale (As, Sb, Bi, Se, Te) alături de Hg, a căror determinare nu este o sarcină ușoară, ca urmare a diferențelor dintre condițiile necesare prereducerii și derivatizării, respectiv a interferențelor non-spectrale în faza lichidă din partea anionului azotit și NO_x, rezultați din reactivii de la prepararea probei, respectiv a interferențelor spectrale în domeniul UV din cauza benzilor de absorbție a NO_x și O₂, purjați din proba lichidă în celula de atomizare. În mediul academic din România, primul spectrometru HR-CS FAAS echipat cu două sisteme de derivatizare CVG și tub de cuarț ca atomizor a fost achiziționat de către Universitatea Babeș-Bolyai, pe care s-au efectuat cercetările din prezenta teză de doctorat, care fiind prima în România pe această temă, prezintă noutate absolută în țară.

Obiective și metodologia cercetării

Pe baza stadiului de dezvoltare aplicativă a tehnologiei instrumentale HR-CS AAS, în baza căreia s-a evidențiat și motivația temei de cercetare, obiectivul principal al tezei de doctorat a fost dezvoltarea și caracterizarea analitică a unei tehnologii analitice de determinare a elementelor generatoare de vapori chimici (As, Sb, Bi, Hg, Se și Te), în regim secvențial prin spectrometrie de absorbție atomică de înaltă rezoluție cu sursa continuă și tub de cuarț (CVG-HR-CS QTAAS), respectiv validarea unei metode generale cu aplicabilitate largă cel puțin la analiza alimentelor de origine vegetală și animală, probelor de mediu (sol, sedimente de apă și nămoluri de la stațiile de tratare a apelor reziduale) și materiale (bio)plastice reciclabile. În cazul materialelor (bio)plastice, pe lângă conținutul de As, Sb, Bi și Hg a fost evaluat conținutul de Mn, Cu, Cd, Ni, Cr, Co, Pb și Zn prin HR-CS FAAS, care sunt prezente în aceste materiale datorită contaminării sau adaosului ca aditivi în timpul procesului tehnologic de sinteză și prelucrării la produse finite, unele dintre ele fiind restricționate a fi utilizate în acord cu Directiva 2002/95/CE, sau chiar interzis să mai fie utilizate, mai ales în (bio)plasticele utilizate la ambalarea alimentelor și băuturilor. S-a avut în vedere evaluarea materialelor (bio)plastice, deoarece ele au fost și sunt utilizate, respective reciclate prin economia circulară în cantități imense. În plus, durata de viață a materialelor plastice este foarte lungă (cel puțin 25-50 de ani), fiind produse și utilizate înainte de introducerea restricțiilor privind utilizarea aditivilor anorganici. Există o gamă foarte largă de (bio)plastice, care diferă atât din punctul de vedere al polimerului de bază, cât și domeniilor de utilizare și reciclare preconizate, și astfel este important de cunoscut compoziția chimică a lor, din punctul de vedere al conținutului de elemente toxice, astfel încât reciclarea selectivă să fie asigurată în condiții de maximă siguranță.

În etapa de dezvoltare a metodei HR-CS QTAAS, în metodologia cercetării au fost parcurse toate etapele de optimizare și de caracterizare analitică, inclusiv prin comparație cu alte metode. În cazul materialelor (bio)plastice, având în vedere diversitatea polimerilor și compoziția lor chimică, au fost evidențiate prin teste statistice diferențele dintre conținutul elementelor evaluate în funcție de natura polimerului și proveniența materialelor reciclate.

Cap 1. Spectrometria de absorbție atomică de înaltă rezoluție cu sursă de spectru continuu versus spectrometria de absorbție atomică de joasă rezoluție cu sursă de linii

1.1. Scurt istoric al spectrometriei de absorbție atomică

Deși fenomenul de absorbție a radiațiilor optice era cunoscut de foarte multă vreme, spectrometria de absorbție atomică (AAS) a fost recunoscută ca metodă analitică de laborator abia în 1955.¹ Impedimentul transferului metodei AAS din laboratoarele de cercetare sau academice, în laboratoare de analiză de rutină, s-a datorat lipsei unei surse primare adecvate, care să asigure o sensibilitate deosebită a metodei, în cazul utilizării unui monocromator de joasă rezoluție, care era cunoscut la vremea respectivă. Sir Alan Walsh a propus pentru prima dată, utilizarea unei surse primare de radiație specifice pentru iradierea probei, și anume lampa cu catod cavitărilor (HCL), în cazul utilizării monocromatorului de joasă rezoluție, echipat cu un fotomultiplicator (PMT), ca detector al radiației specifice de rezonanță, absorbită de către populația de atomi.² Primele spectrometre de absorbție atomică apărute au fost cele cu flacără (FAAS), iar în 1974 au apărut cele care utilizează cuptorul de grafit (GFAAS).³

1.2. Apariția spectrometriei de absorbție atomică de înaltă rezoluție cu sursă continuă ca alternativă la cea cu sursă de linii

Absorbția atomică se distinge prin două caracteristici principale: sensibilitate și selectivitate ridicate. Sensibilitatea mare a absorbției atomice se datorează faptului că majoritatea atomilor sunt pe nivelul energetic fundamental la temperatură flăcărilor și astfel probabilitatea de absorbție a radiației de către atomi este foarte mare, comparativ cu emisia de radiație prin excitare, iar selectivitatea este asigurată de faptul că atomii absorb și emit doar radiațiile lor specifice, respectiv utilizarea surselor de radiație specifică.⁴ Au fost dezvoltate două metode de analiză prin absorbție atomică: (i) spectrometria de absorbție atomică de joasă rezoluție cu sursă de linii în flacără sau cuptor de grafit (LR-LS FAAS, LR-LS GFAAS); (ii) spectrometria de absorbție atomică de înaltă rezoluție cu sursă de spectru continuu în flacără sau cuptor de grafit (HR-CS FAAS, HR-CS GFAAS).⁴

Helmut Becker-Ross a fost primul care a propus că metoda AAS își păstrează selectivitatea prin utilizarea unei surse de spectru continuu, dar pentru a-și mări sensibilitatea, necesită folosirea unui monocromator de înaltă rezoluție, capabil să ofere o bandă spectrală de trecere de aproximativ 2 pm, similară cu lățimea liniilor spectrale.⁵ Împreună cu echipa sa de la Institutul de Spectrochimie și Spectroscopie Aplicată (ISAS) din Berlin, în 1996, a propus un concept complet

nou al instrumentului HR-CS AAS⁶, care elimina dezavantajele semnificative ale conceptului LS-AAS, precum: (i) utilizarea lămpilor monoelementale cu catod cavitat (HCL) sau cu descărcare fără electrozi (EDL); (ii) versatilitatea scăzută la selectarea lungimii de undă de analiză; (iii) necesitatea schimbării lămpilor pentru fiecare element; (iv) timpul lung de analiză.⁷ Conceptul instrumental HR-CS AAS propus de echipa lui Becker-Ross a fost transferat la compania Analytik Jena din Germania, care în anul 2004 a lansat pe piață primul model comercial cu flacără acetilenă-aer HR-CS FAAS (ContrAA 300).^{5,8} În România, primul model comercial ContrAA300 cu flacără și tub de cuarț, achiziționat de o universitate a fost în cadrul Universității Babeș-Bolyai în anul 2007, pe care au fost efectuate cercetările care au făcut obiectul tezei de doctorat. La ora actuală, Analytik Jena produce echipamente din familia ContrAA 800, în diverse configurații flexibile cu flacără, cuptor de grafit, tub de cuarț, și modul de analiză directă a probelor solide, fiind singurul comerciant existent în lume.⁹

1.3. Comparatie între spectrometria de absorbție atomică de joasă rezoluție cu sursă de linii (LR-LS AAS) și de înaltă rezoluție cu sursă de spectru continuu (HR-CS AAS)

Apariția tehnologiei instrumentale comerciale HR-CS AAS a reprezentat un punct de cotitură, captând aproape complet interesul în detrimentul metodei tradiționale LR-LS AAS. Diferențele fundamentale dintre cele două tehnologii și principiile de funcționare sunt ilustrate în Fig. 1.1. Diferențele semnificative: în cazul tehnologiei HR-CS AAS se utilizează o singură lampă de Xe de spectru continuu pentru analiza secvențială rapidă a tuturor elementelor și un monocromator echelle de înaltă rezoluție, echipat cu un detector arie CCD, pentru înregistrarea și afișarea spectrului pe un domeniu de până la ± 1 nm, în jurul liniei analitice, comparativ cu tehnologia clasică LR-LS AAS, care utilizează un set de lămpi HCL și EDL pentru analiza elementelor, un monocromator de joasă rezoluție echipat cu fotomultiplicator și măsurarea semnalului pe vârful picului liniei analitice, fără vizualizarea mediului spectral din jurul liniei analitice. În plus, tehnologia HR-CS AAS permite integrarea semnalului analitic pe linia analitică, în funcție de numărul de pixeli ($CP \pm n$, unde $n = 1, 2, 3$ este numărul de pixeli, față de cel central, pe care se integrează semnalul), ceea ce asigură o creștere semnificativă a sensibilității, comparativ cu tehnologia LR-LS AAS, care permite doar măsurarea la pixelul central al liniei.^{10,11} Tehnologia instrumentală HR-CS AAS asigură și selectivitatea metodei, chiar dacă radiația continuă emisă de lampa de Xe trece simultan prin sursa de atomizare, unde sunt atomi pe nivelul fundamental ai elementelor din probă, deoarece absorbția este însă selectivă, în sensul că fiecare element își absoarbe doar radiațiile corespunzătoare, în conformitate cu structura electronica, fără interferențe spectrale. În schimb, în cazul tehnologiei LR-LS AAS selectivitatea este asigurată de schimbarea lămpii HCL.⁴

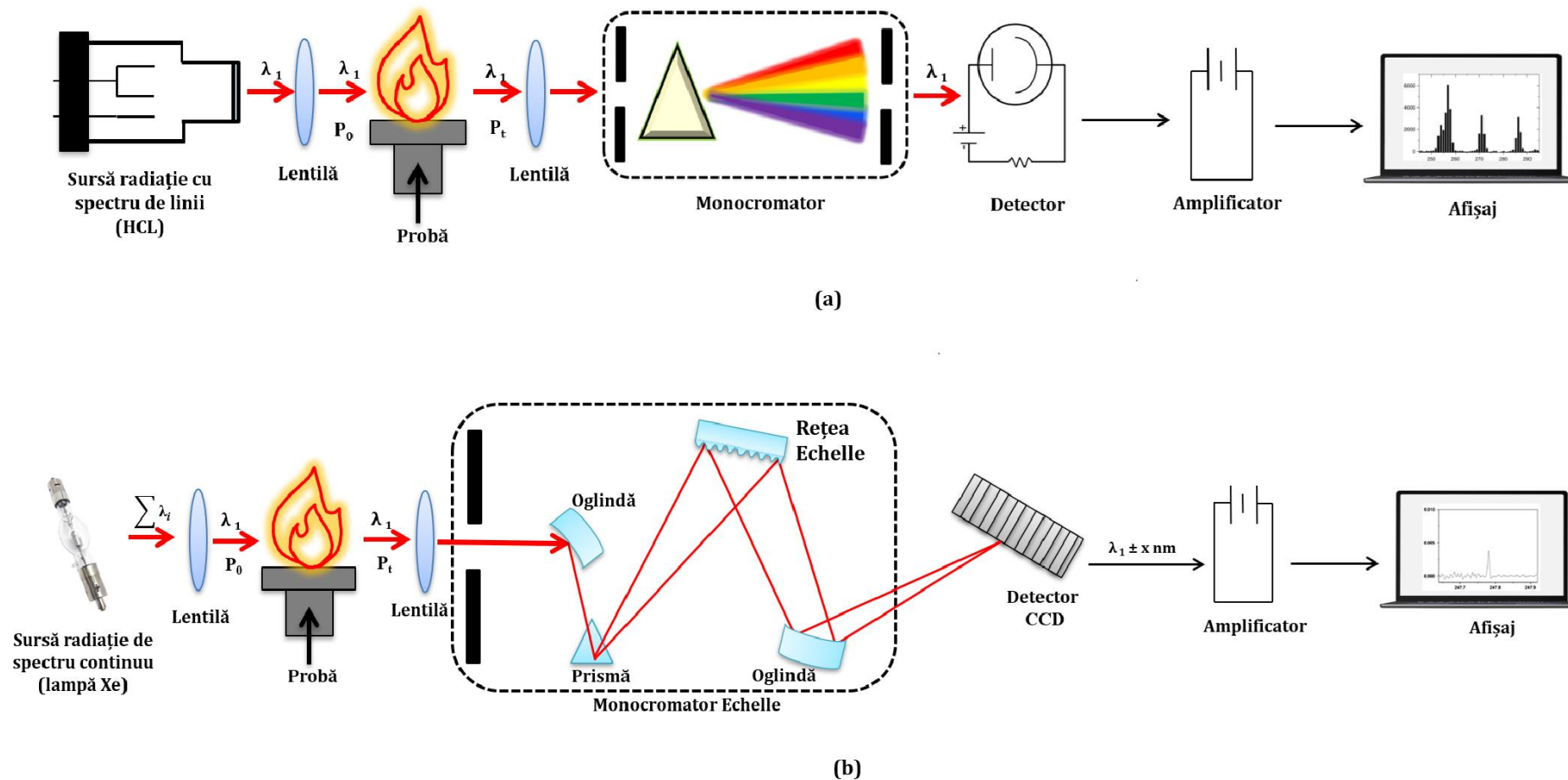


Fig. 1.1. Principiul de funcționare a tehnologiei clasice instrumentale LR-LS FAAS cu lampă cu catod cavitat (a) și a tehnologiei neconvenționale HR-CS FAAS cu lampă de Xe (b)

Prin combinarea monocromatorului dublu echelle (DEMON), care utilizează o prismă Littrow și o rețea echelle, cu un detector CCD, special proiectat pentru aplicații spectrale, tehnologia HR-CS AAS permite înregistrarea spectrelor de absorbție cu rezoluție înaltă (2 pm), fără interferențe spectrale și obținerea unei înalte sensibilități, pe un domeniu spectral larg (190 – 950 nm), comparativ cu tehnologia clasică LR-LS AAS.^{6,7} Tehnologia HR-CS-AAS oferă mai multe posibilități de măsurare a semnalului comparativ cu LR-LS AAS: (i) măsurare pe vârful liniei spectrale similar cu LR-LS AAS; (ii) integrarea 2D semnal-lungime de undă; (iii) integrarea 3D, semnal-lungime de undă-timp, care sunt determinate de principiul funcționării CCD-ului.^{2,5,11} Prin aceste moduri de măsurare, se obține un semnal mai mare, ceea ce îmbunătățește sensibilitatea și limitele de detecție (LOD). Tehnologia HR-CS AAS este mult mai avansată în ceea ce privește corecția de fond, a cărui principiu poate fi observat în Fig. 1.2., deoarece, efectuează o corecție simultană de fond o dată cu măsurarea semnalului la linia analitică. În plus, permite și efectuarea unei corecții a fondului de structură fină, ca urmare a prezenței benzilor moleculare de NO, OH, etc. în domeniul UV. Această corecție nu este posibilă în tehnologia LR-LS AAS.^{10,12}

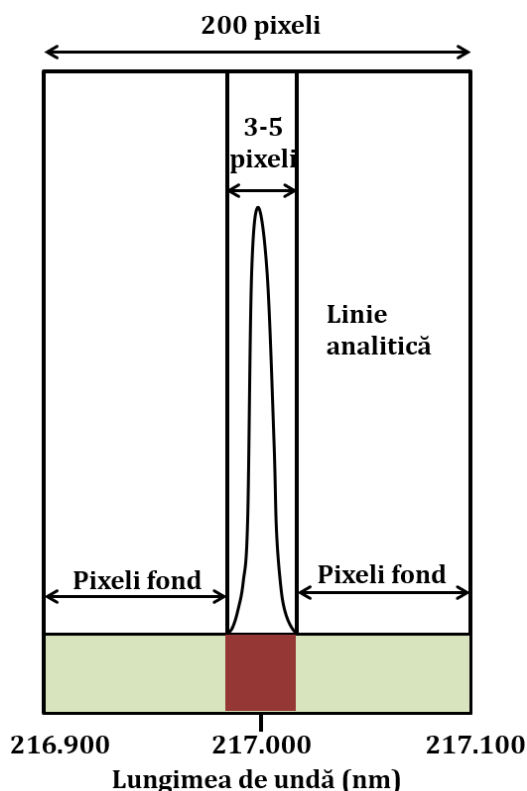


Fig. 1.2. Măsurarea semnalului și corecția simultană a fondului în tehnologia HR-CS AAS⁵

1.4. Aplicații ale tehnologiei analitice HR-CS AAS

În HR-CS AAS se utilizează aceleași tipuri de atomizoare și sisteme de introducere a probelor, precum LR-LS AAS. Succesul aplicativ al tehnologiei analitice HR-CS AAS, mult mai

sensibilă, decât LR-LS AAS, a fost demonstrat prin utilizarea cu succes la analize monoelementale și multielementale, în diverse tipuri de probe, precum produse alimentare, probe de biomasă și cenușa rezultată din incinerare, produse farmaceutice, particule atmosferice, probe de mediu, petrol și produse petrochimice, polimeri, sticlă, cărbune și funingine, nanocompozite și probe biologice. Diversitatea domeniilor ilustrează evident robustetea și performanțele analitice deosebite pe diverse matrici a tehnologiei analitice HR-CS AAS cu flacără și cuptor de grafit.⁷

1.4.1. Aplicații ale tehnologiei analitice HR-CS FAAS

Metoda HR-CS FAAS este utilizată în principal pentru determinarea metalelor. Metodele analitice sunt fie monoelementale, dar în principal multielementale, aceasta datorită faptului că se utilizează o singură lampă de Xe de spectru continuu, pentru determinarea tuturor elementelor, ceea ce reduce considerabil timpul de analiză și consumul de acetilenă. În cazul analizelor multielementale, determinările se efectuează în condiții optime, deoarece instrumentul permite selectarea automată a condițiilor optime de operare, și anume schimbarea automată și rapidă a lungimii de undă optime, a înălțimii arzătorului și a debitului de acetilenă și aer, la trecerea de la un element la altul.¹³ Datele de literatură evidențiază superioritatea HR-CS FAAS față de LR-LS FAAS, în ceea ce privește operarea mai rapidă, corecția avansată și rapidă a fondului, versatilitatea alegerii lungimilor de undă primare și secundare a elementelor, LODs și precizia mai bune.¹⁴ Numeroase cercetări abordează problema îmbunătățirii LODs, prin integrarea semnalului în funcție de numărului de pixeli, și eliminarea interferențelor, fie prin posibilitățile oferite de soft-ul instrumentului (e.g., corecția fondului de structură fină a benzilor moleculare asupra liniilor analitice din domeniul UV), fie prin metoda standardului intern.¹⁵ O atenție deosebită este acordată preparării probelor și aplicării metodelor de preconcentrare prin (micro)extracție (pe fază solidă sau lichid-lichid).¹⁶⁻³⁰ Metoda HR-CS FAAS a fost aplicată la probe de mediu, fără preconcentrare, cu rezultate superioare față de ICP-OES, atât în ceea ce privește exactitatea cât și LODs.³¹⁻³³

1.4.2. Aplicații ale tehnologiei analitice HR-CS GFAAS

În total, au fost măsurate un număr de 28 de elemente folosind tehnica HR-CS GFAAS, dintre care Fe, Ni, Cd și Co, au fost analizate cel mai frecvent. Analizele multielementale simultane s-au concentrat de obicei pe două elemente, care au linii spectrale în aceeași fereastră, dar a fost studiată și posibilitatea de determinare simultană a trei sau patru elemente.³⁴ Foarte multe studii au avut ca obiect compararea performanțelor analitice ale tehnicii HR-CS GFAAS cu tehnica convențională LR-LS GFAAS. Numeroase studii s-au concentrat pe optimizarea metodei

HR-CS GFAAS, pentru a asigura măsurători cât mai precise ale analiților și o analiză multielementală eficientă. În cazul determinării As și Se prin HR-CS GFAAS, au fost întâmpinate dificultăți din cauza interferențelor spectrale cu molecule diatomice, rezultate în cuptorul de grafit, precum PO, CS, NO sau SiO.³⁴ În cazul metodei LR-LS GFAAS au fost observate limitări semnificative, astfel tehnica HR-CS GFAAS este mult mai eficientă și atractivă și oferă un domeniu dinamic mai larg al curbelor de etalonare, o sensibilitate mai bună, alături de valori îmbunătățite ale LODs, preciziei și exactității.³⁵

Instrumentația HR-CS GFAAS este larg aplicată, atât pentru analiza secvențială,^{36,37} cât și multielementală simultană.³⁸⁻⁴⁵ În cazul analizei simultane, a fost valorificat avantajul utilizării liniilor secundare ale elementelor, alături de cele principale.^{38-44,46} Pe lângă analiza simultană, unul dintre marile avantaje ale tehnicii HR-CS GFAAS este determinarea directă din solid, fără nici o prelucrare a probei,^{39,43,44,47} dar au fost dezvoltate diverse metode pentru prereducerea analitului, urmată de extracția acestuia prin diferite proceduri.^{40,45,48-50}

1.4.3. Aplicații ale tehnologiei HR-CS QTAAS

Tubul de cuarț ca atomizor (QTA), a fost timp de cel puțin 20 de ani, preferat pentru atomizarea analiților, care generează specii gazoase, în urma derivatizării la vapori chimici (CVG) (hidruri și vapori reci de Hg).

Multe cercetări s-au concentrat pe îmbunătățirea acestei metode de atomizare, în special cu privire la eliminarea interferențelor spectrale a concomitanților gazoși (e.g., NO_x).⁵¹⁻⁵³ HR-CS QTAAS permite determinarea elementelor generatoare de vapori chimici, oferind avantaje față de tehnologiile tradiționale cu surse de linii și diverse atomizoare, precum QTA, GFAAS, etc. Se aplică proceduri de preconcentrare a probelor, pentru creșterea sensibilității și îmbunătățirea LODs, sau proceduri bazate pe SPME, pe diferite suporturi nanostructurate.^{54-57,60-62,67,70,71,74} În cazul GFAAS, care este tot mai utilizată, se aplică colectarea *in-situ* a hidrurilor pe peretele tubului de grafit, urmată de atomizare și măsurarea semnalului.⁵⁵ În ceea ce privește caracterul aplicațiilor, pot fi remarcate metodele multielementale de analiză, în cazul tehnologiei analitice cu sursă de spectru continuu, comparativ cu tehnologiile monoelementale tradiționale cu surse de linii, indiferent de tipul atomizorului (tub de cuarț, cuptor de grafit sau DBD).^{54,56,58,59,63-65,68,69,72-76} În ceea ce privește LODs, s-a observat că în cele mai multe cazuri tehnologia HR-CS QTAAS sau HR-CS GFAAS asigură valori mai bune, comparative cu tehnologiile clasice cu surse de linii.

Cap. 2. Determinarea As, Sb, Bi, Hg, Se și Te în alimente și probe de mediu prin spectrometria de absorbție atomică de înaltă rezoluție cu sursă continuă și tub de cuarț și generarea de vapori chimici

2.1. Situația la nivel internațional. Ipoteze de lucru și obiectivele cercetării

Deși metodele CVG și UV-PVG oferă o sensibilitate remarcabilă și separarea analiților de matricea probei, totuși procedura de derivatizare la vapori chimici rămâne afectată de interferențele non-spectrale, provenite de la anionul azotat, dar mai ales de la anionul azotit, rezultați din amestecul de HNO_3 cu HCl și H_2O_2 , în etapa de digestie și/sau derivatizare, indiferent de metoda de măsurare, dar și de interferențe spectrale și de fond, de la oxizii de azot, oxigen și molecule de apă, care afectează în special determinarea As și Se prin AAS.^{55,78-83} Azotitul și NO_x au un efect depresiv sever asupra generării de hidrură și implicit asupra sensibilității analitice, rezultând nu numai interferențe non-spectrale în faza lichidă, ci și un semnal de fond ridicat și zgomotos, care compromite analiza.^{55,78-83} Au fost studiați mai mulți reactivi pentru descompunerea chimică a NO_2^- , înainte de derivatizarea la vapori chimici, dintre care acidul sulfamic s-a dovedit a fi cel mai eficient.⁷⁹⁻⁸²

Ipotezele de lucru avute în vedere la dezvoltarea și validarea metodei CVG-HR-CS QTAAS au fost următoarele: (i) o eliminare eficientă, atât a interferențelor non-spectrale și spectrale ale concomitanților, astfel încât metoda să fie suficient de selectivă și să prezinte o aplicabilitate generală pentru determinarea As, Sb, Bi, Hg, Se și Te, indiferent de compoziția matricii analitice; (ii) metoda să asigure o sensibilitate adecvată, comparativ cu alte metode utilizate în laboratoare, astfel încât să poată fi aplicată cel puțin pe alimente și probe de mediu, la concentrații sub valorile maxime admise, în raport cu prevederile din legislația Europeană; (iii) rezultatele studiului să fie de larg interes pentru comunitatea academică și mediul social, astfel încât rezultatele și procedurile analitice să poată fi transferate și pe alte instrumentații, în alte laboratoare.

2.2. Materiale și metodă

2.2.1. Instrumentația CVG-HR-CS QTAAS

Determinările au fost efectuate pe echipamentul CVG-HR-CS QTAAS, care include un spectrometru de absorbție atomică de înaltă rezoluție ContrAA 300, Analytik Jena (Jena, Germania), echipat cu un detector CCD, un sistem discontinuu pentru generarea chimică de vapori HS55, care include o celulă de reacție, o pompă peristaltică pentru adăugarea soluției de NaBH_4 peste volumul alicot de probă din celula de reacție, și un QTA comercial, cu o lungime de

140 mm și un diametru interior de 15 mm, cu ferestre de cuarț la fiecare capăt. O schemă a configurației CVG–HR–CS QTAAS este prezentată în Fig. 2.1.⁸⁴

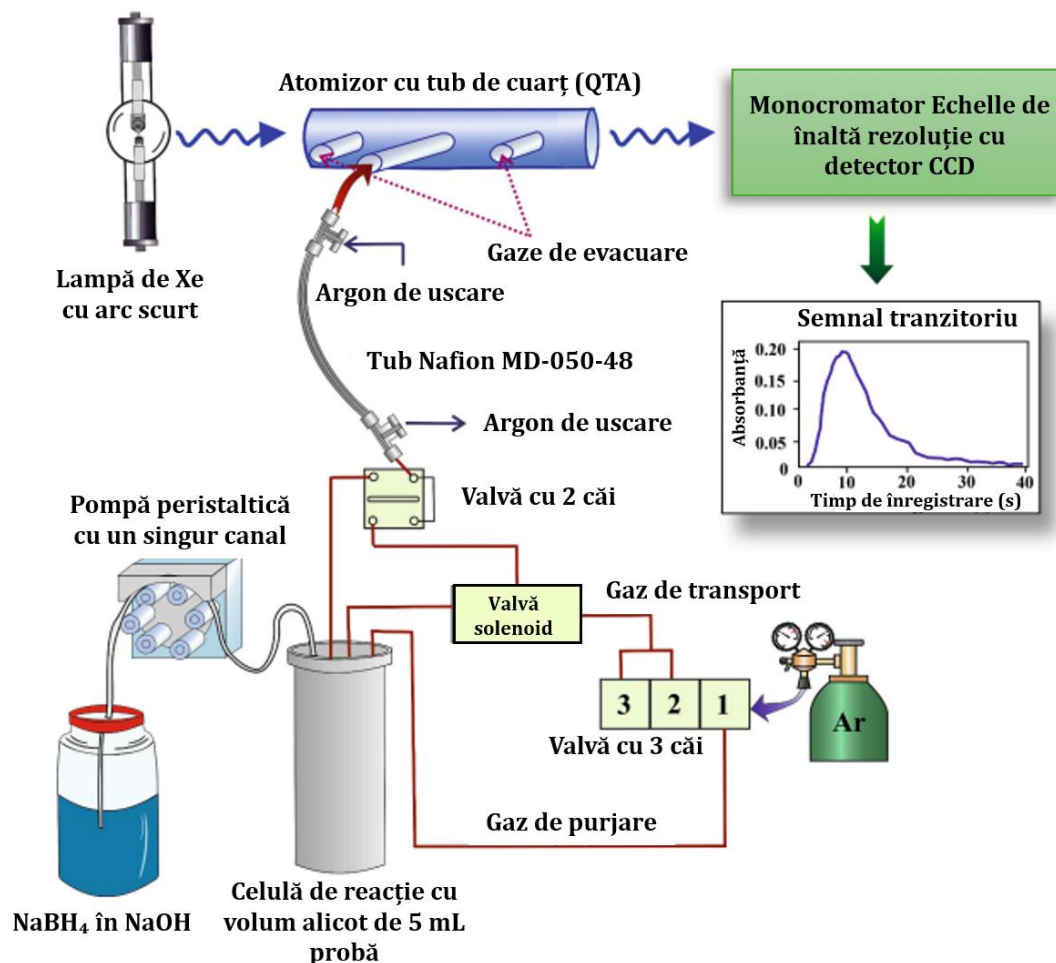


Fig. 2.1. Schema spectrometrului CVG–HR–CS QTAAS pentru determinarea As, Sb, Bi, Hg, Te și Se⁸⁴

Semnalul analitic pe linia spectrală a fost obținut prin WIA pe un număr de 1–9, iar semnalele de la ceilalți pixeli de pe ambele părți ale liniei analitice au fost utilizate pentru corecția fondului. Procedura a implicat introducerea probei acide în celula de reacție, purjarea NO_x și O_2 cu Ar (6 L h^{-1}) timp de 20–60 min și adăugarea soluției de NaBH_4 , pentru generarea vaporilor chimici. Tubul de cuarț a fost încălzit într-un cuptor electric la $150 \pm 10^\circ\text{C}$ pentru Hg, $950 \pm 10^\circ\text{C}$ pentru As, Sb, Bi, Se, Te. Măsurarea s-a realizat pe maximum semnalului tranzitoriu, iar calibrarea s-a realizat prin măsurarea a 8 standarde ($0\text{--}10 \mu\text{g L}^{-1}$). Performanțele analitice au fost comparate cu CVG–ICP–OES și alte metode spectrale.⁸⁵

2.2.2. Prepararea probelor

O prezentare de principiu a preparării probelor este în Fig. 2.2.⁸⁵

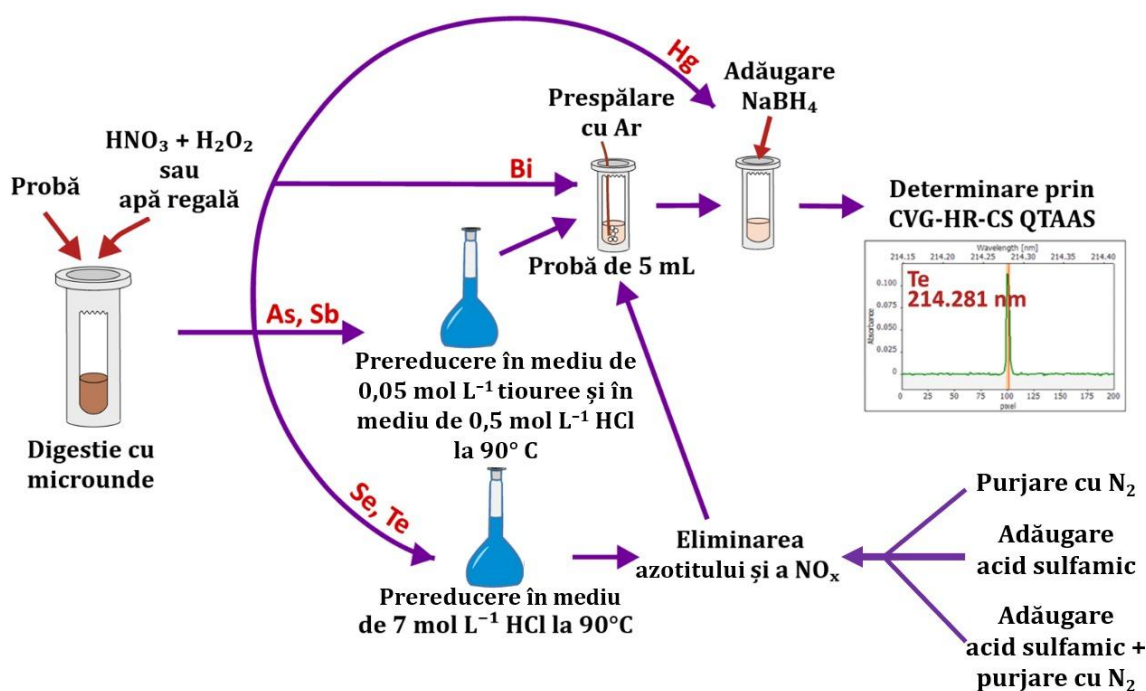


Fig. 2.2. Schema de principiu a procedurii de preparare a probelor pentru determinarea As, Sb, Bi, Hg, Se și Te prin metoda CVG-HR-CS QTAAS⁸⁵

Prepararea probelor a inclus digestia asistată cu microunde utilizând HNO_3 și H_2O_2 pentru probe de origine biologică, și amestecul de HNO_3 și HCl pentru probe de sol, nămol și sedimente. Probele au fost filtrate și diluate pentru analiză. A fost aplicată prereducerea cu tiouree pentru As și Sb, respectiv cu HCl concentrat pentru Se și Te, urmată de derivatizarea la vapori chimici. Concentrațiile s-au determinat în soluția finală, pentru As și Sb, în mediu de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ HCl și $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ tiouree, respectiv 7 mol L^{-1} HCl pentru Se și Te. În cazul Bi și Hg nu a fost necesară prereducerea, iar derivatizarea s-a efectuat în mediu de HCl de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Detalii despre procedura de preparare a probelor pot fi găsite în referință.⁸⁵

2.2.3. Validarea metodei CVG-HR-CS QTAAS

Metoda CVG-HR-CS QTAAS a fost validată prin evaluarea performanțelor analitice, și anume LOD-urile instrumentale, LOD-urile metodei în probe reale, acuratețea (regăsire și precizie) și linearitatea curbelor de calibrare, utilizând procedura WIA pentru obținerea semnalelor de absorbție. LOD-urile instrumentale au fost determinate pe baza criteriului 3σ ($\text{LOD} = 3s_b/m$, unde s_b este deviația standard a semnalului probei blanc, pentru $n = 11$ măsurători, iar m este panta curbei de calibrare). LOD-urile metodei au fost exprimate în mg kg^{-1} în probe reale. Acuratețea metodei a fost evaluată prin analiza mai multor probe CRM și probe fortificate la o concentrație de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ analit, prin regăsire și incertitudinea extinsă în laborator, pentru

$n = 3$ măsurători paralele și un nivel de încredere de 95 %, prin care s-a verificat prezența erorilor sistematice. Performanța metodei a fost evaluată folosind scorul z' sau z , iar precizia a fost exprimată ca abatere standard relativă procentuală (RSD%), pe baza incertitudinii combinate de laborator (u_{c-lab}).⁸⁵

2.3. Rezultate și discuții

2.3.1. Optimizarea condițiilor de prereducere și CVG pentru determinarea As, Sb, Hg, Bi, Se și Te cu CVG–HR–CS QTAAS

Metoda CVG–HR–CS QTAAS a fost optimizată în ceea ce privește concentrațiile de HCl, tiouree, NaBH_4 , NaOH și volumul de soluție de NaBH_4 adăugat peste un volum alicot de probă de 5 mL. Condițiile optime de lucru sunt prezentate în Tabelul 2.1.⁸⁵

Tabelul 2.1. Condiții optime de lucru pentru determinarea As, Sb, Hg, Bi, Se și Te prin CVG–HR–CS QTAAS⁸⁵

Parametru	Setare		
	Hg	As, Bi, Sb	Se, Te
Lungimea de undă analitică (nm)	253,652 Hg	193,696 As, 223,061 Bi, 217,582 Sb	196,027 Se, 214,281 Te
Măsurarea semnalului tranzitoriu	Înălțime	Înălțime	Înălțime
Numărul de pixeli asociați semnalului WIA	5 ($\text{CP} \pm 2$)	5 ($\text{CP} \pm 2$)	5 ($\text{CP} \pm 2$)
Temperatura QTA ($^{\circ}\text{C}$)	150 ± 10	950 ± 10	950 ± 10
Debitul de Ar (L h^{-1})	6	6	6
Timpul de înregistrare a spectrului (s)	10	10	10
Timp de prespălare a celulei de reacție și a QTA cu Ar înainte de adăugarea soluției de NaBH_4 (s)	0	20 As 20 Bi 30 Sb	20 Se 20 Te
Timp de purjare cu Ar a celulei de reacție după adăugarea soluției de NaBH_4 (s)	25	25	25
Volumul probei alicot (mL)	5	5	5
Concentrație HCl în proba alicot (mol L^{-1})	0,5	0,5	7
Concentrație tiouree în proba alicot (mol L^{-1})	–	0,05	–
Volumul soluției de NaBH_4 (mL)	3,5	2	3,5
Concentrație NaBH_4 (% m/v)	2,5	2,5	2,5
Concentrație NaOH în soluția de NaBH_4 (% m/v)	0,1	0,1	0,1

2.3.2. Eliminarea interferențelor azotitului, NO_x și O₂ pentru determinarea Se, Te, As, Sb și Bi prin CVG–HR–CS QTAAS

Au fost investigate trei proceduri pentru eliminarea interferențelor cauzate de azotit și NO_x la determinarea Se și Te în prezența a 10% (v/v) HNO₃, în probe sintetice cu o concentrație de 10 μg L⁻¹ Se(VI) și Te(VI). În prima procedură s-au adăugat 5 mL de soluție de acid sulfamic 10% (m/v) după pasul de prereducere a Se(VI) și Te(VI), prin încălzire într-o baie de apă cu HCl 7 mol L⁻¹. În a doua procedură, soluția obținută anterior a fost supusă unei purjări suplimentare cu azot, pentru o perioadă de 10–30 min la temperatura camerei. În a treia procedură, s-a aplicat o purjare simplă cu azot timp de 10–30 min, după prereducere, fără adăugarea de acid sulfamic. După evaluarea performanțelor celor trei proceduri, acestea au fost aplicate pentru determinarea Se și Te în probe CRM și în probe reale, prin calibrarea externă, folosind soluții standard în mediu de HCl 7 mol L⁻¹, fără adaos de HNO₃.⁸⁵

Variația semnalului de absorbție (CP± 2 pixeli) pentru Se și Te în probe sintetice după descompunerea azotitului cu acid sulfamic cu sau fără purjare cu azot, timp de 10–30 min, după etapa de prereducere este prezentată în Fig. 2.3.⁸⁵ În toate cazurile, a fost studiată influența timpului de prespălare (0–60 s) a celulei de reacție și a QTA cu 6 L h⁻¹ Ar, înainte de adăugarea soluției de NaBH₄. Spectrele înregistrate și semnalul tranzitoriu pentru Se și Te în diferite condiții de lucru sunt prezentate Fig. 2.4.–2.7.⁸⁵ Determinarea Se și Te ar putea fi posibilă prin descompunerea azotitului cu soluție de acid sulfamic 1% (m/v), fără purjarea probei cu azot și cu/fără spălarea prealabilă a celulei de reacție și a QTA cu Ar (Fig. 2.4. a,b și Fig. 2.6. a,b).⁸⁵ S-a observat că adăugarea de acid sulfamic înainte de prereducere nu a avut rezultatul dorit, în ceea ce privește depășirea interferențelor depresive non-spectrale asupra Se și Te. Rezultatele sunt în concordanță cu datele din literatura de specialitate, care indică faptul că azotitul are un efect depresiv mai intens decât azotatul.⁷⁹ De asemenea, semnalul de absorbție al Se și Te a putut fi măsurat fără interferențe utilizând purjarea cu N₂ a soluției timp de 20 min și cu/fără spălarea prealabilă a celulei de reacție și a QTA cu Ar timp de 20 s (Fig. 2.5. c,d și Fig. 2.7. c,d), fără adăugarea de acid sulfamic 1% (m/v).⁸⁵ În orice caz, spălarea prealabilă a celulei de reacție și a QTA cu Ar timp de 20 s a avut o influență critică nu numai asupra semnalului de absorbție, dar mai ales asupra zgomotului semnalului de fond, după cum se poate observa în spectrele prezentate în Fig. 2.4.–2.7. b,d.⁸⁵

Rezultatele au arătat că cea mai bună metodă pentru eliminarea interferențelor pentru Se și Te, a fost purjarea cu azot, timp de 20 min, după prereducere și spălarea celulei de reacție și a QTA cu argon timp de 20 s, înainte de adăugarea soluției de NaBH₄. De asemenea, adăugarea de acid sulfamic și purjarea cu azot timp de 10 min a îmbunătățit sensibilitatea pentru Se și Te.⁸⁵

Oricum, purjarea cu azot a soluției timp de 20 min fără adaos de acid sulfamic, respectiv purjare timp de 10 min și adaos de 1% (m/v) acid sulfamic a asigurat o sensibilitate mai bună de 1.3–1.6 ori pentru determinarea Se și Te, comparativ cu procedura bazată numai pe adaosul de acid sulfamic.⁸⁵ Scăderea semnalului pentru Se și Te la timpi de prespălare a celulei de reacție mai mari de 20 s, indică faptul că prezența urmelor de oxigen în celula de atomizare este un suport esențial pentru atomizarea eficientă a hidrurilor, alături de hidrogen.⁸⁵ În cazul determinării As, Sb și Bi, nu a fost necesară purjarea cu azot sau adăugarea de acid sulfamic, dar spălarea celulei de reacție și a QTA cu argon a fost esențială, pentru eliminarea NO_x residual. În cazul Hg nu a fost necesară nici prereducerea, nici purjarea cu azot a probei, respectiv prespălarea cu Ar a celulei de reacție și QTA, înainte de adaosul soluției de borohidru⁸⁵.

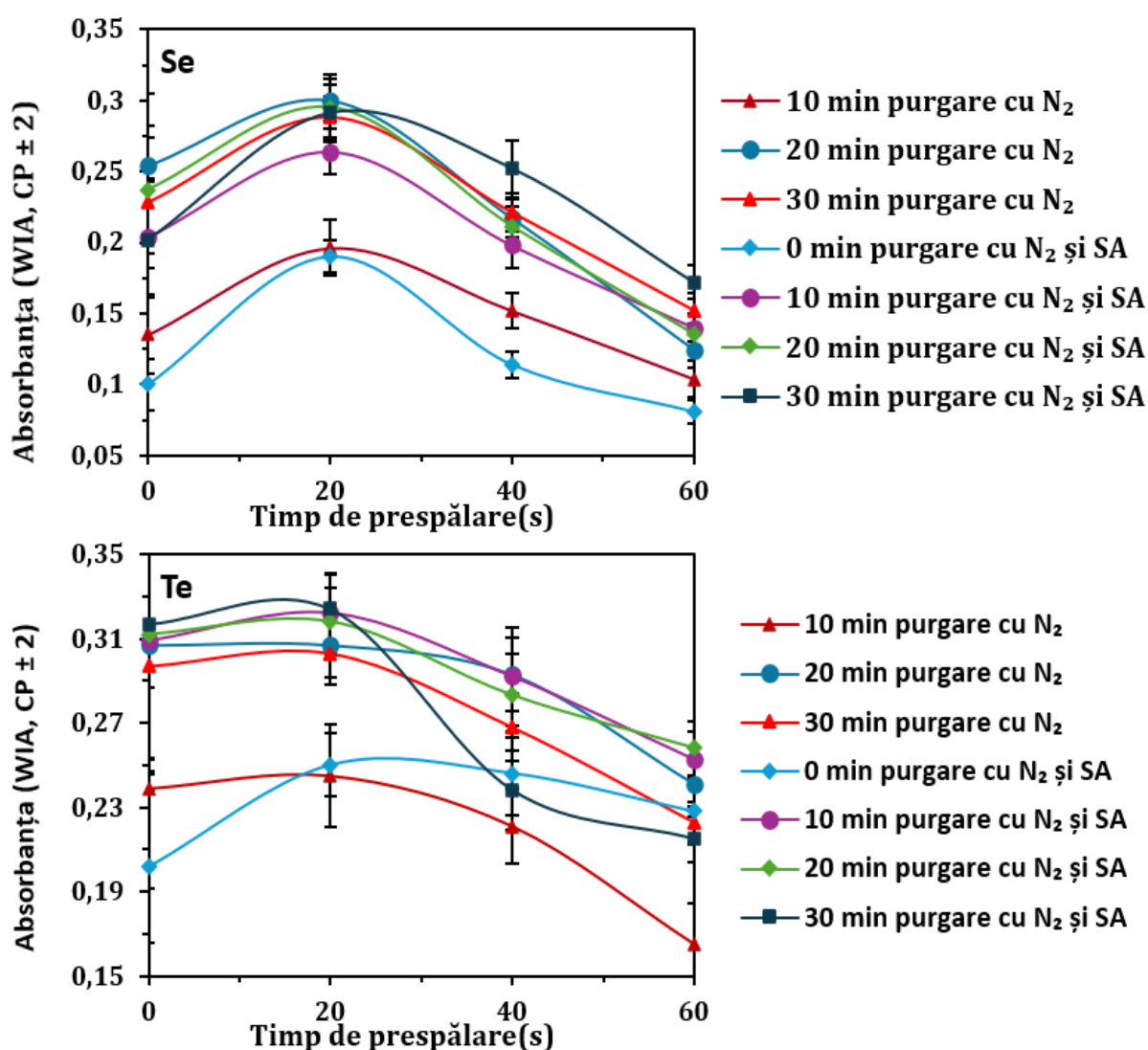
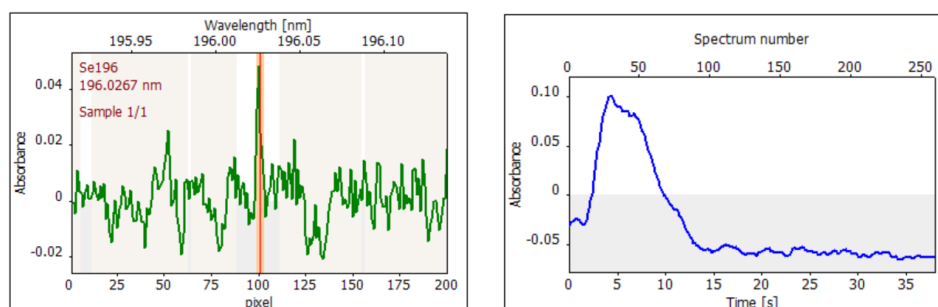
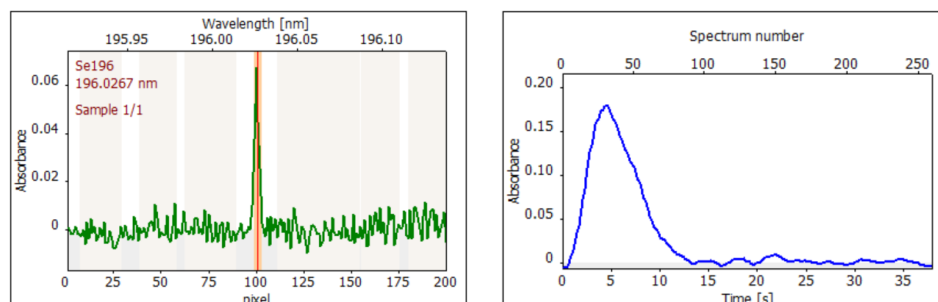


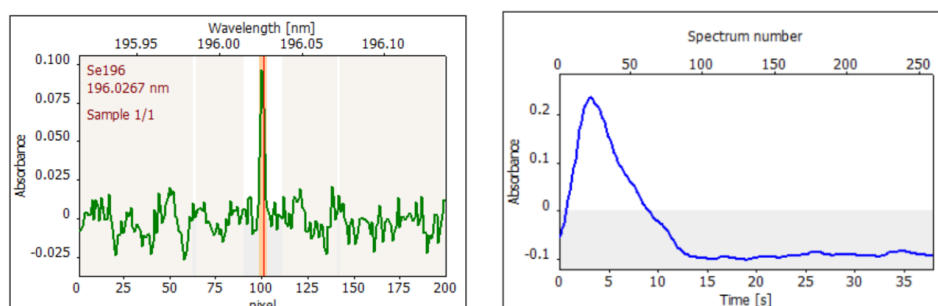
Fig. 2.3. Variația semnalului de absorbție pentru Se 196,027 nm și Te 214,281 nm în diferite condiții de pretratare a probei în mediu de 7 mol L⁻¹ HCl și 10% (v/v) HNO₃, după etapa de prereducere și diferiți timpi de spălare prealabilă a celulei de reacție și a QTA înainte de adăugarea soluției de NaBH₄⁸⁵



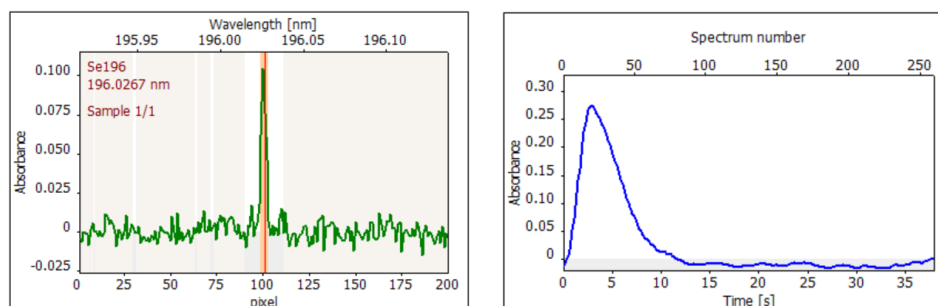
(a) Fără purjare cu N_2 și fără spălarea prealabilă a celulei de reacție cu Ar



(b) Fără purjare cu N_2 și spălare prealabilă a celulei de reacție cu Ar timp de 20 s

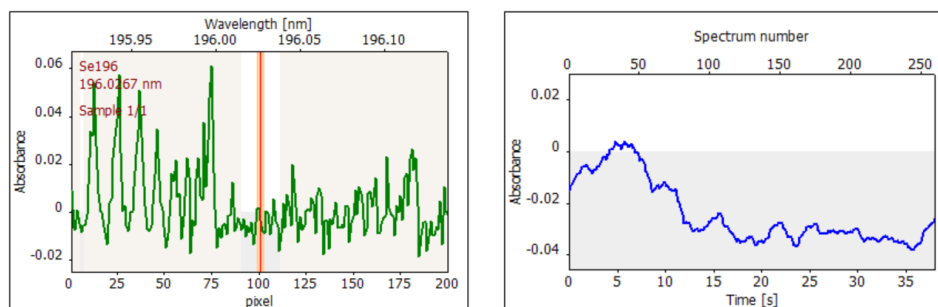


(c) Purjare cu N_2 timp de 10 min și fără spălare prealabilă a celulei de reacție cu Ar

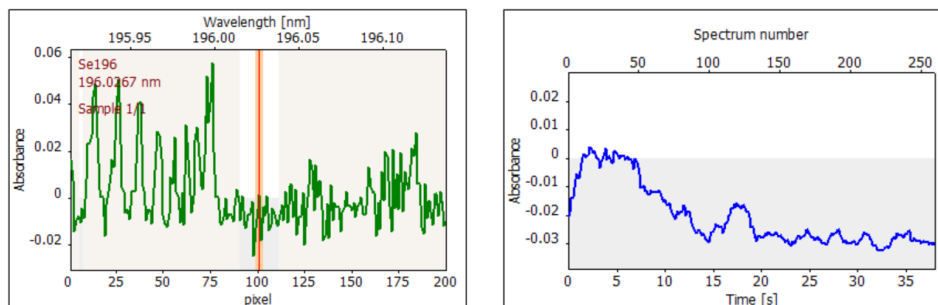


(d) Purjare cu N_2 timp de 10 min și 20 s de prespălare a celulei de reacție cu Ar

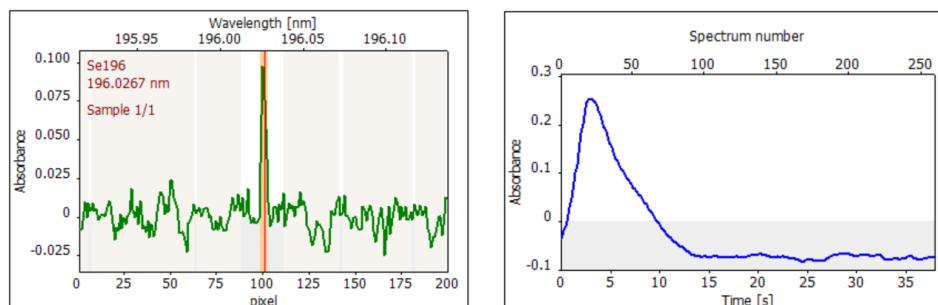
Fig. 2.4. Semnalele de absorbție obținute pentru un volum alicot de 5 mL de probă de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Se în prezența a 10% (v/v) HNO_3 în 7 mol L^{-1} HCl și 1% (m/v) acid sulfamic adăugat pentru descompunerea azotitului în diferite condiții de preparare a probei după prereducerea Se(VI) în Se(IV) (cu/fără purjarea soluției cu N_2 și cu/fără spălarea prealabilă a celulei de reacție și QTA cu Ar)⁸⁵



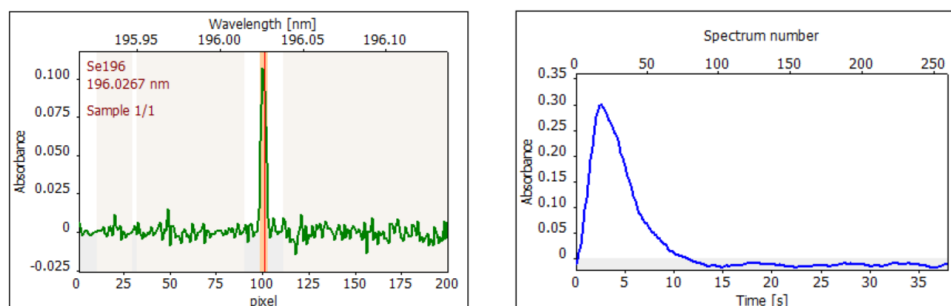
(a) Fără purjare cu N₂ și fără spălarea prealabilă a celulei de reacție cu Ar



(b) Fără purjare cu N₂ și spălare prealabilă a celulei de reacție cu Ar timp de 20 s

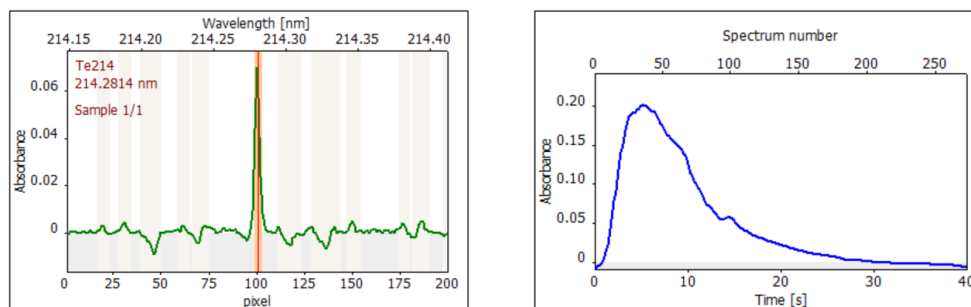


(c) Purjare cu N₂ timp de 20 min și fără spălare prealabilă a celulei de reacție cu Ar

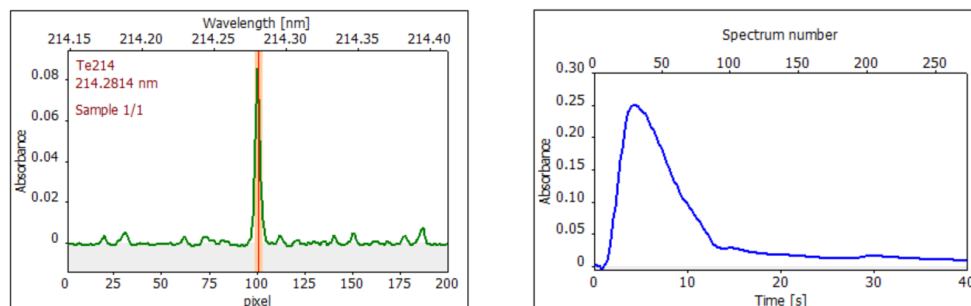


(d) Purjare cu N₂ timp de 20 min și 20 s de despălare a celulei de reacție cu Ar

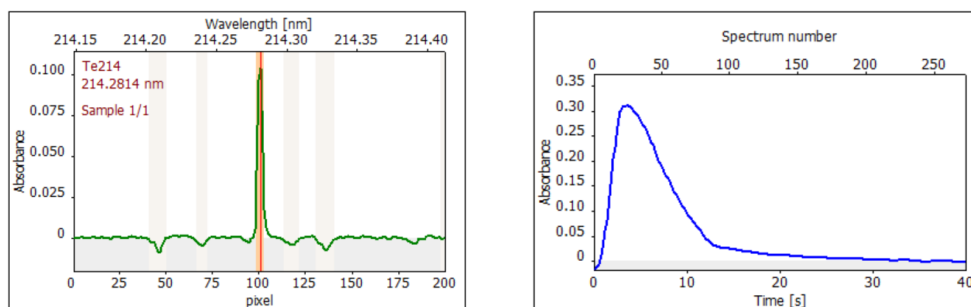
Fig. 2.5. Semnale de absorbție obținute pentru un volum alicot de 5 mL de probă de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Se în prezența a 10% (v/v) HNO_3 în 7 mol L^{-1} HCl fără acid sulfamic în diferite condiții de preparare a probei după prereducerea Se(VI) la Se (IV) (cu/fără purjarea soluției cu N₂ și cu/fără spălarea prealabilă a celulei de reacție și QTA cu Ar)⁸⁵



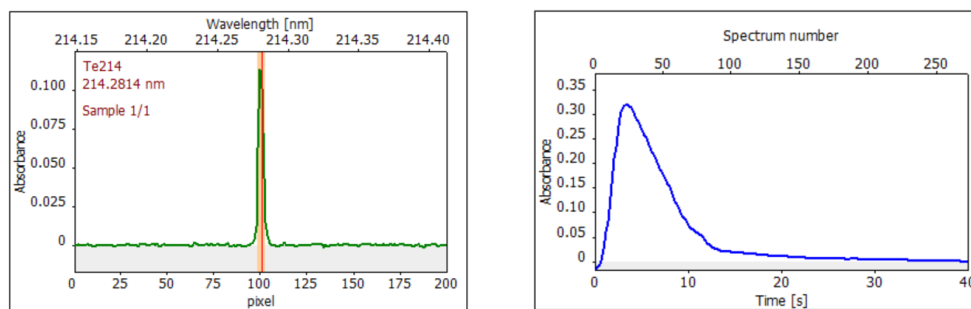
(a) Fără purjare cu N₂ și fără spălarea prealabilă a celulei de reacție cu Ar



(b) Fără purjare cu N₂ și spălare prealabilă a celulei de reacție cu Ar timp de 20 sec

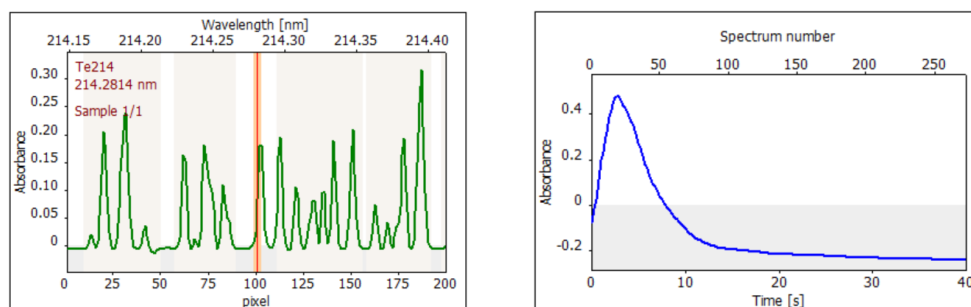


(c) Purjare cu N₂ timp de 10 min și fără spălare prealabilă a celulei de reacție cu Ar

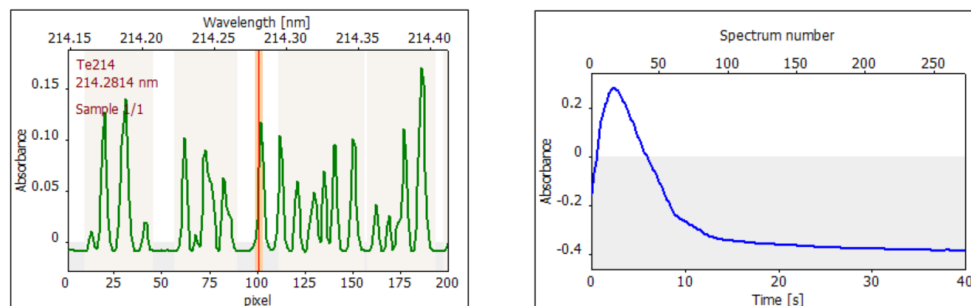


(d) Purjare cu N₂ timp de 10 min și 20 s de prespălare a celulei de reacție cu Ar

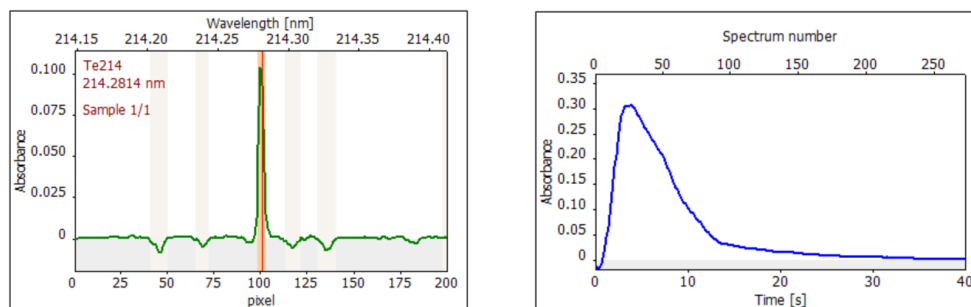
Fig. 2.6. Semnale de absorbție obținute pentru un volum alicot de 5 mL de probă de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ Te în prezența a 10% (v/v) HNO₃ în 7 mol L⁻¹ HCl și 1% (m/v) acid sulfamic adăugat pentru descompunerea azotitului în diferite condiții de preparare a probei după prereducerea Te(VI) la Te (IV) (cu/fără purjarea soluției cu N₂ și cu/fără spălarea prealabilă a celulei de reacție și QTA cu Ar)⁸⁵



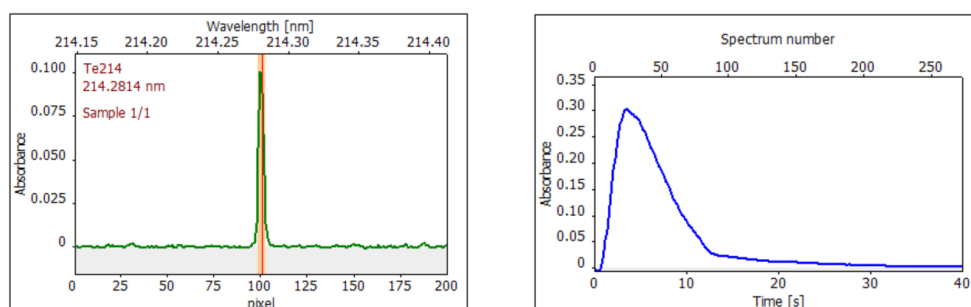
(a) Fără purjare cu N₂ și fără spălarea prealabilă a celulei de reacție cu Ar



(b) Fără purjare cu N₂ și spălare prealabilă a celulei de reacție cu Ar timp de 20 s



(c) Purjare cu N₂ timp de 20 min și fără spălare prealabilă a celulei de reacție cu Ar



(d) Purjare cu N₂ timp de 20 min și 20 s de prespălare a celulei de reacție cu Ar

Fig. 2.7. Semnale de absorbție obținute pentru un volum alicot de 5 mL de probă de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Te în prezența a 10% (v/v) HNO₃ în 7 mol L^{-1} HCl fără acid sulfamic în diferite condiții de preparare a probei după prereducerea Te(VI) la Te (IV) (cu/fără purjarea soluției cu N₂ și cu/fără spălarea prealabilă a celulei de reacție și QTA cu Ar)⁸⁵

2.3.3. Curbele de calibrare și LODs în metoda CVG–HR–CS QTAAS

Varianța semnalului WIA în funcție de numărul de pixeli în condițiile optime pentru cele 3 proceduri utilizate pentru eliminarea interferențelor azotitului și NO_x în determinarea Se și Te prin CVG–HR–CS QTAAS este prezentată în Fig. 2.8., în timp ce pentru As, Sb și Bi cu prespălarea celulei de reacție și QTA și Hg fără prespălarea cu Ar în Fig. 2.9.⁸⁵

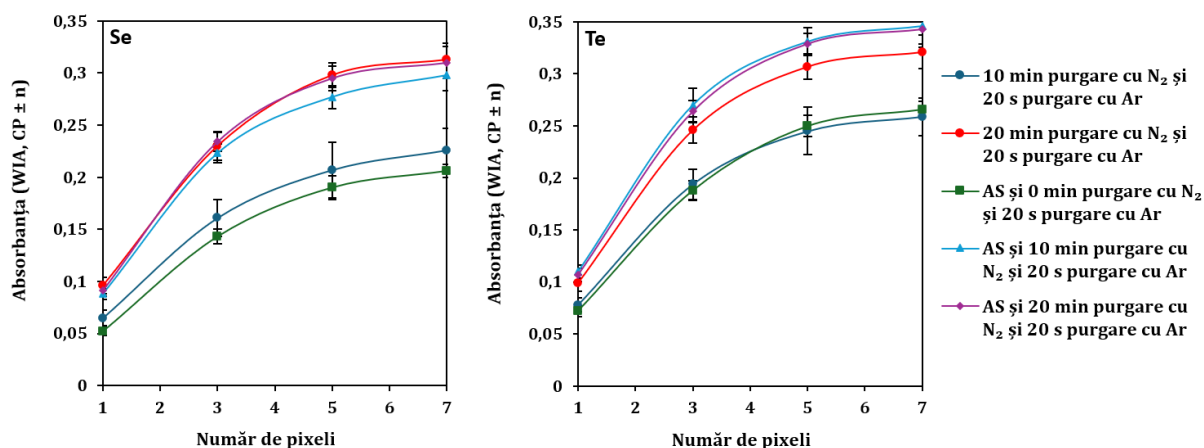


Fig. 2.8. Influența numărului de pixeli asupra semnalului WIA pentru un volum alicot de 5 mL de probă de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Se și Te înregistrat în diferite condiții de preparare a probei după prereducerea în 7 mol L^{-1} HCl și în prezența a 10% (v/v) HNO_3 ($\text{CP} \pm n$; $n = 1, 2, 3$)⁸⁵

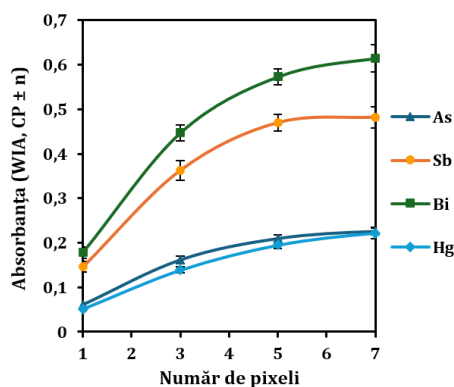


Fig. 2.9. Influența numărului de pixeli asupra semnalului WIA pentru un volum alicot de 5 mL de probă de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ As și Sb în prezența a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ HCl și $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ tiouree, și $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Bi și Hg în prezența a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ HCl și a 10% (v/v) HNO_3 , fără tiouree ($\text{CP} \pm n$; $n = 1, 2, 3$)⁸⁵

Variația semnalului analitic în funcție de numărul de pixeli de integrare WIA a evidențiat faptul că peste un număr de 5 pixeli ($\text{CP} \pm 2$) nu s-a obținut o creștere semnificativă a semnalului de absorbție pentru elementele studiate. Sensibilitatea a fost mai mare de cel puțin 3 ori, cu cea obținută pe un singur pixel central al liniei analitice. Astfel, curbele de calibrare și performanțele analitice au fost evaluate pentru semnalul WIA integrat pe intervalul de lungimi de undă $\text{CP} \pm 2$.⁸⁵ Parametri curbelor de calibrare și valorile LODs pentru $\text{CP} \pm 2$ sunt centralizați în Tabelul 2.2.⁸⁵

Tabelul 2.2. Parametrii curbelor de calibrare, LODs instrumentale și ale metodei obținute prin CVG–HR–CS QTAAS timp de 7 zile utilizând absorbția măsurată la înălțimea semnalului tranzitoriu și procedura WIA (CP ± 2) în condiții optime de lucru⁸⁵

Element	Parametrii curbei de calibrare			Abaterea standard a blancului (s_b)	LOD		LOQ ^c	
	Intercept	Panta ($L \mu g^{-1}$)	R^2		Instrumentală ^a ($\mu g L^{-1}$)	Metodă ^b ($mg kg^{-1}$)	Instrumentală ($\mu g L^{-1}$)	Metodă ($mg kg^{-1}$)
Hg ^d	0,0036 ± 0,0009	0,0196 ± 0,0012	0,9993 ± 0,0006	0,00041	0,063 ± 0,010	0,031 ± 0,005	0,210 ± 0,033	0,103 ± 0,017
As ^e	0,0450 ± 0,0085	0,0209 ± 0,0005	0,9968 ± 0,0085	0,00023	0,033 ± 0,005	0,016 ± 0,003	0,110 ± 0,017	0,053 ± 0,010
Bi ^e	0,0005 ± 0,0004	0,0573 ± 0,0049	0,9957 ± 0,0130	0,00057	0,030 ± 0,005	0,015 ± 0,002	0,099 ± 0,016	0,050 ± 0,007
Sb ^f	0,0081 ± 0,0008	0,0470 ± 0,0073	0,9979 ± 0,0036	0,00025	0,016 ± 0,002	0,008 ± 0,002	0,053 ± 0,007	0,027 ± 0,007
Se ^g	0,0074 ± 0,0026	0,0298 ± 0,0007	0,9968 ± 0,0060	0,00166	0,167 ± 0,008	0,084 ± 0,004	0,556 ± 0,027	0,279 ± 0,015
Te ^g	0,0042 ± 0,0006	0,0307 ± 0,0023	0,9970 ± 0,0061	0,00061	0,060 ± 0,010	0,030 ± 0,005	0,200 ± 0,034	0,100 ± 0,018

^aLOD instrumentală calculată folosind criteriul 3σ ($LOD = 3s_b/m$, unde s_b este abaterea standard a semnalului blanc ($n = 11$), iar m este panta curbei de calibrare; ^bLOD al metodei calculată pentru 0,5 g probă digestată, adusă la 50 mL și diluată de 5 ori pentru măsurare; ^cLOQ – limită de cuantificare considerată ca fiind $3.33 \times LOD$; ^dHg – măsurat fără prespălare cu Ar a celulei de reacție și a QTA; ^eAs și Bi – măsurate cu 20 s prespălare a celulei de reacție și a QTA; ^fSb – măsurat cu 30 s prespălare a celulei de reacție și a QTA; ^gSe și Te – măsurate cu 20 min purjare N_2 a probei după prereducere și 20 s prespălare a celulei de reacție și a QTA

Valorile LOD instrumentale ($\mu\text{g L}^{-1}$) pentru metoda HR-CS QTAAS au fost de 0,063 (Hg); 0,033 (As); 0,030 (Bi); 0,016 (Sb); 0,167 (Se) și 0,060 (Te), în timp ce în probele solide (mg kg^{-1}) au fost de 0,031 (Hg); 0,016 (As); 0,015 (Bi); 0,008 (Sb); 0,084 (Se) și 0,030 (Te).⁸⁵ Aceste valori sunt semnificativ mai bune decât limitele normale admise în sol pentru Hg, Se și As. Metoda CVG-HR-CS QTAAS a oferit LOD-uri mai bune decât cele obținute prin CVG-ICP-OES pentru Hg, Bi, Sb și Te, dar similară pentru As și mai slabă pentru Se.⁸⁵ Comparativ cu alte tehnici, cum ar fi FI-HR-CS-HG-QTAAS⁸², HG-ICP-OES^{86,87}, HG-STAT-HR-CS-FAAS⁸⁸ și CVG-HR-CS ETAAS^{57,89}, metoda a prezentat LOD-uri mai bune pentru Hg și As, dar mai slabe în comparație cu metoda HG-ICP-MS⁹⁰⁻⁹². În cazul Bi, valoarea LOD obținută prin CVG-HR-CS QTAAS a fost mai bună în comparație cu alte metode bazate pe absorbția atomică, cum ar fi HG-(MM)QTAAS (multi)atomizor QTAAS cu generare de hidrură⁹³, generare de hidrură și detecție prin spectrometria de absorbție atomică cu descărcare cu barieră dielectrică (HG-DBD-AAS)⁹³, generare de hidrură și detecție prin spectrometria de emisie optică în microplasma cu descărcare sub presiune atmosferică cu anod lichid curgător⁹⁴ și HG-ICP-OES.⁸⁶ Pentru Se și Te, valorile LOD au fost similare sau chiar mai bune, decât pentru metodele AAS^{88,93,95}, dar mai slabe decât cele raportate pentru AFS^{96,97} și HG-ICP-OES/MS^{86,87,90,91}

2.4. Acuratețea metodei CVG-HR-CS QTAAS

Gradele de regăsire pentru Hg, As și Sb în mai multe probe CRM de alimente, sedimente de apă și sol, obținute prin CVG-HR-CS QTAAS, sunt prezentate în Tabelul 2.3.⁸⁵ Gradele de regăsire pentru Se în probe CRM, folosind diferite proceduri de tratare a probelor pentru a elimina interferențele non-spectrale ale azotitului și NO_x și interferențele spectrale ale NO_x și O_2 , sunt prezentate în Tabelul 2.4.⁸⁵ Pe baza gradului de regăsire în probele CRM de alimente și mediu (Tabelul 2.3.), de $100 \pm 17\%$ (Hg), $101 \pm 18\%$ (As) și $100 \pm 17\%$ (Sb), a rezultat că metoda nu este afectată de erori sistematice, deoarece incertitudinea extinsă pentru gradul de regăsire include valoarea de 100% ($k = 2$, nivel de încredere de 95%, $n = 3$).⁸⁵ Valorile scorului $|z'|$ în intervalul $0,2-1,1 \leq 2$ indică performanțe satisfăcătoare pentru metoda CVG-HR-CS QTAAS și nu generează nici un semnal. În cazul determinării Se în probele CRM de alimente și de mediu, metoda CVG-HR-CS QTAAS a fost predispusă la o eroare negativă semnificativă (regăsire $63 \pm 23\%$, $k = 2$, nivel de încredere de 95%), atunci când nu s-a aplicat nici un tratament, pentru eliminarea interferențelor determinate de azotit, NO_x și O_2 . În aceste condiții, majoritatea valorilor $|z'|$ au fost mai mari de 3,0, indicând o performanță nesatisfăcătoare, care generează un semnal de acțiune.⁸⁵

Tabelul 2.3. Valorile găsite pentru Hg, As și Sb în probe CRM de alimente și mediu obținute prin metoda secvențială CVG–HR–CS QTAAS⁸⁵

CRM	Hg ^a	As ^a		Sb ^a		
	Valoare certificată	Valoarea găsită ±	Valoare certificată	Valoarea găsită ±	Valoare certificată	Valoarea găsită
	± U_{CRM} (mg kg ⁻¹) ^b	U_{lab} (mg kg ⁻¹) ^c	± U_{CRM} (mg kg ⁻¹) ^b	U_{lab} (mg kg ⁻¹) ^c	± U_{CRM} (mg kg ⁻¹) ^b	± U_{lab} (mg kg ⁻¹) ^c
Pulbere de ciuperci uscate CS–M–3	2,849 ± 0,104	2,939 ± 0,359	0,651 ± 0,026	0,604 ± 0,105	–	–
Mușchi de pește ERM–BB422	0,601 ± 0,030	0,574 ± 0,060	12,7 ± 0,7	12,0 ± 1,3	–	–
Hepatopancreas de homar Tort–2	0,27 ± 0,06	0,25 ± 0,07	21,6 ± 1,8	21,0 ± 2,9	–	–
Hepatopancreas de homar Tort–3	0,292 ± 0,022	0,305 ± 0,042	59,5 ± 3,8	62,0 ± 6,9	–	–
Țesut de midie ERM–CE278k	0,071 ± 0,007	0,076 ± 0,025	6,7 ± 0,4	7,0 ± 1,2	–	–
Țesut de midie SRM 2976	61,0 ± 3,6	64,9 ± 7,6	13,3 ± 1,8	12,8 ± 3,1	–	–
Pește ton ERM–CE464	5,24 ± 0,10	4,95 ± 0,74	–	–	–	–
Pui GBW10018	0,0036 ± 0,0015	< 0,031 (LOD)	0,109 ± 0,013	0,121 ± 0,037	–	–
Ficat de bovină BCR–185R	–	–	0,0330 ± 0,0029	< 0,053 (LOQ)	–	–
Sediment de lac BCR–280R	1,46 ± 0,20	1,39 ± 0,32	33,4 ± 2,9	32,4 ± 3,9	–	–
Metale în sol CRM025–050	99,8 ± 18,0	94,0 ± 22,1	339 ± 20,5	319 ± 40,0	< 3,2	3,2 ± 0,4
Nisip CRM048–50G	28,0 ± 1,13	29,0 ± 5,97	123 ± 3,40	126 ± 23,88	139 ± 13,9	151 ± 25,2
Sol LGC6141	1,2	1,0 ± 0,16	13,2 ± 3,5	12,3 ± 3,4	–	–
Sol nisipos ușor Metranal–32	0,120	0,134 ± 0,02	26,1 ± 1,1	27,9 ± 4,8	–	–
Lut Metranal–34	0,21	0,21 ± 0,04	42,4 ± 2,2	44,8 ± 5,3	–	–
Sediment de râu NCS DC78301	0,22 ± 0,04	0,24 ± 0,05	56 ± 10	59 ± 12	–	–
Argilă lutoasă SQ001–30G	2,86 ± 0,1	2,77 ± 0,4	43,1 ± 0,7	44,6 ± 4,0	42,0 ± 4,1	39,0 ± 8,0
Sedimente estuariene ERM–CC580	132 ± 3	137 ± 16	–	–	–	–
Regăsire genarală (%)		100 ± 17		101 ± 18		100 ± 17
Precizie (%)		5,2–16,4		4,5–15,3		6,3–10,3
Scorul z' ^d		0,3–1,1		0,2–1,1		0,8–1,1

^aHg determinat prin calibrare externă, fără spălarea prealabilă a celei de reacție și a QTA; As și Sb determinate prin calibrare externă cu spălarea prealabilă a celei de reacție și a QTA timp de 20 s și, respectiv, 30 s; ^b U_{CRM} – este incertitudinea extinsă din certificat ($k = 2$, nivel de încredere de 95%), ^c U_{lab} – este incertitudinea extinsă în laborator ($k = 2$, nivel de încredere de 95%, $n = 3$ măsurători repetate); ^dScorul |z'| calculat conform ghidului Eurachem⁹⁸

Tabelul 2.4. Rezultate pentru determinarea Se în CRM prin CVG–HR–CS QTAAS cu și fără diferite tratamente ale probei și calibrare externă⁸⁵

CRM	Valoare certificată $\pm U_{CRM}$ (mg kg ⁻¹) ^a	Valoarea găsită $\pm U_{lab}$ (mg kg ⁻¹) ^b		
		Fără tratament ^c	Purjare cu N ₂ ^d	Purjare cu N ₂ și adăugare de acid sulfamic ^e
Ficat bovin BCR–185R	1,68 $\pm$ 0,14	2,89 $\pm$ 0,75	1,60 $\pm$ 0,28	1,62 $\pm$ 0,300
Pulbere de ciuperci uscate CS–M–3	17,43 $\pm$ 1,36	1,72 $\pm$ 0,18	16,93 $\pm$ 2,83	18,73 $\pm$ 2,75
Rinichi de porc ERM–BB186	10,3 $\pm$ 0,9	4,4 $\pm$ 1,0	10,9 $\pm$ 1,8	11,1 $\pm$ 1,5
Mușchi de pește ERM–BB422	1,33 $\pm$ 0,13	0,80 $\pm$ 0,18	1,42 $\pm$ 0,28	1,27 $\pm$ 0,20
Țesut de midie ERM–CE278k	1,62 $\pm$ 0,12	0,74 $\pm$ 0,18	1,72 $\pm$ 0,33	1,74 $\pm$ 0,26
Țesut de midie SRM 2976	1,80 $\pm$ 0,15	0,80 $\pm$ 0,12	1,69 $\pm$ 0,22	1,81 $\pm$ 0,31
Hepatopaneas de homar Tort–2	5,63 $\pm$ 0,67	0,44 $\pm$ 0,11	5,97 $\pm$ 0,86	5,67 $\pm$ 1,20
Hepatopaneas de homar Tort–3	10,9 $\pm$ 1,0	1,1 $\pm$ 0,2	10,8 $\pm$ 1,8	10,7 $\pm$ 1,8
Pui GBW10018	0,49 $\pm$ 0,06	0,45 $\pm$ 0,10	0,48 $\pm$ 0,12	0,48 $\pm$ 0,09
Sediment de lac BCR–280R	0,46 $\pm$ 0,09	0,61 $\pm$ 0,17	0,43 $\pm$ 0,10	0,48 $\pm$ 0,11
Metale pe sol CRM025–050	518 $\pm$ 31	57 $\pm$ 13	533 $\pm$ 68	524 $\pm$ 68
Nisip CRM048–50G	178 $\pm$ 5,68	180 $\pm$ 35,78	186 $\pm$ 21,12	188 $\pm$ 31,18
Sol LGC6141	0,5	0,5 $\pm$ 0,1	0,5 $\pm$ 0,1	0,5 $\pm$ 0,1
Sediment de râu NCS DC78301	0,39 $\pm$ 0,10	0,21 $\pm$ 0,07	0,41 $\pm$ 0,12	0,40 $\pm$ 0,11
Argilă lutoasă SQ001–30G	154 $\pm$ 3	94 $\pm$ 17	151 $\pm$ 18	159 $\pm$ 15
Regăsire genarală (%)		63 $\pm$ 23	101 $\pm$ 18	102 $\pm$ 18
Precizie (%)		5,2–16,7	5,7–14,6	4,7–13,8
Scorul z' ^f		0,1–27,6	0,1–1,0	0,1–1,2

^a U_{CRM} – este incertitudinea extinsă din certificat ($k = 2$, nivel de încredere 95%), ^b U_{lab} – este incertitudinea extinsă în laborator ($k = 2$, nivel de încredere 95%, $n = 3$ măsurători repetate); ^cFără purjare cu N₂ și adaos de acid sulfamic 1% (m/v) după prereducere și 20 s prespălarea celulei de reacție și a QTA cu Ar; ^dpurjarea N₂ a probelor timp de 20 min după prereducere și 20 s prespălarea celulei de reacție și a QTA cu Ar; ^eadăugarea de acid sulfamic 1% (m/v) și purjarea N₂ timp de 10 min a probelor după prereducere și 20 s prespălarea celulei de reacție și a QTA cu Ar; ^fScorul |z'| calculat conform ghidului Eurachem⁹⁸

Cu toate acestea, rezultatele nu sunt fiabile din cauza slabei repetabilități a măsurătorilor. Dimpotrivă, prin purjarea soluțiilor cu azot, timp de 20 min după prereducerea în $7 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$, sau prin adăugarea de acid sulfamic 1% (m/v) și purjarea cu N_2 timp de 10 min și 20 s de spălare prealabilă cu Ar a celulei de reacție și a QTA, s-au obținut grade generale de regăsire de $101 \pm 18\%$ și $102 \pm 18\%$, care demonstrează depășirea efectelor de matrice depresive în metoda CVG–HR–CS QTAAS, prin utilizarea oricăreia dintre cele două proceduri de tratare a probelor. O performanță satisfăcătoare a fost evidențiată și de valorile $|z'|$, aflate în intervalul $0,1-1,2$.⁸⁵

Gradele generale de regăsire și scorurile $|z'|$ pentru As, Sb și Se (pentru Se probele au fost purjate cu azot timp de 20 min) în tabletele SRM® 3280 Multivitamine/Multielemente, demonstrează de asemenea, lipsa erorilor sistematice și o performanță satisfăcătoare, pentru toate cele 3 elemente (Tabelul 2.5.).⁸⁵ Prelucrarea probelor prin purjare cu N_2 , timp de 20 min, a fost de asemenea verificată pentru suplimentele alimentare disponibile în comerț, obținându-se un grad de regăsire general de $102 \pm 11\%$ și scoruri $|z|$ de $0,3-1,9 \leq 2$ (Tabelul 2.6.).⁸⁵ În aceste probe, concentrațiile de As, Sb, Bi și Te au fost sub LOD a metodei CVG–HR–CS QTAAS, prin urmare rezultatele nu sunt prezentate în tabel.⁸⁵

Pentru probele CRM alimentare și de mediu, în care concentrația de elemente a fost sub LOD, acuratețea metodei a fost verificată în probe fortificate cu $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de element. Gradele de regăsire și scorurile $|z'|$ prezentate în Tabelul 2.7., demonstrează, de asemenea, că tratarea suplimentară a probelor, prin purjare cu N_2 cu sau fără adaos de acid sulfamic, în cazul determinării Te, asigură regăsiri bune și performanțe satisfăcătoare ale metodei (scoruri $|z'|$ $0-1,6 \leq 2$).⁸⁵

O eroare sistematică negativă semnificativă a putut fi observată în probele fără nici o metodă de pretratare, pentru depășirea interferențelor azotitului, NO_x și O_2 (regăsire în intervalul $30 \pm 22\%$ și scoruri $|z'|$ de $6,7-25,3 > 3$). Rezultate satisfăcătoare au fost obținute în toate probele fortificate în cazul Sb, în timp ce în cazul Bi în 14 din 16 probe. În două probe de mușchi de pește și hepatopancreas de homar, valorile fortificate pentru Bi au prezentat erori sistematice negative și performanțe discutabile ($2,0 < |z| = 2,6| < 3,0$).⁸⁵

Tabelul 2.5. Rezultate obținute pentru concentrația de As, Sb și Se în tabletele de multivitamine/multielemente SRM® 3280 prin CVG–HR–CS QTAAS utilizând calibrarea externă^{a 85}

Element	Valoare certificată $\pm U_{CRM}$ (mg kg ⁻¹) ^a	Valoarea găsită $\pm U_{lab}$ (mg kg ⁻¹) ^b	Regăsire $\pm U_{lab}$ (%) ^b
As	0,132 $\pm$ 0,044	0,133 $\pm$ 0,047	101 $\pm$ 35
Sb	0,159 $\pm$ 0,008	0,160 $\pm$ 0,026	101 $\pm$ 16
Se ^c	17,42 $\pm$ 0,45	17,96 $\pm$ 2,09	103 $\pm$ 12
Scorul z' ^d		0,1–0,5	

^a U_{CRM} – este incertitudinea extinsă din certificat ($k = 2$, nivel de încredere de 95%), ^b U_{lab} – este incertitudinea extinsă în laborator ($k = 2$, nivel de încredere de 95%, $n = 3$ măsurători repetate); ^c Purjarea N₂ a probelor timp de 20 min după prereducere și 20 s prespălarea celulei de reacție și a QTA cu Ar; ^dScorul |z'| calculat conform ghidului Eurachem⁹⁸

Tabelul 2.6. Rezultate obținute pentru determinarea Se în suplimentele alimentare prin metoda CVG–HR–CS QTAAS utilizând calibrarea externă^{a 85}

Nume	Valoarea declarată (μg/capsulă)	Valoarea găsită $\pm U_{lab}^b$ (μg/capsulă)	Regăsire $\pm U_{lab}^b$ (%)	RSD (%)
Sup 1.	32,14	32,46 $\pm$ 2,62	101 $\pm$ 8	4,0
Sup 2.	76,92	72,84 $\pm$ 8,76	95 $\pm$ 12	6,0
Sup 3.	166,67	176,74 $\pm$ 18,01	106 $\pm$ 10	5,1
Sup 4.	6,67	6,93 $\pm$ 1,19	104 $\pm$ 17	8,6
Sup 5.	11,76	12,60 $\pm$ 1,04	107 $\pm$ 8	4,1
Sup 6.	116,50	118,11 $\pm$ 11,55	101 $\pm$ 11	4,9
Regăsire generală $\pm U_{lab}^b$ (%)			102 $\pm$ 11	
Scorul z ^c		0,3–1,9		

^aPurjarea N₂ a probelor timp de 20 min după prereducere și 20 s spălarea prealabilă a celulei de reacție și a QTA cu Ar; ^b U_{lab} – este incertitudinea extinsă în laborator ($k = 2$, nivel de încredere de 95%, $n = 3$ măsurători repetate); ^c Scorul |z| calculat conform ghidului Eurachem⁹⁸

Tabelul 2.7. Rezultate pentru Sb, Bi și Te obținute prin metoda CVG–HR–CS QTAAS în probe CRM de alimente și de mediu fortificate cu 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ element⁸⁵

Element		Fără tratament ^b	Purjare cu N ₂ ^c	Purjare cu N ₂ și adăugare de acid sulfamic ^d
Sb ^a	Concentrația medie găsită $\pm U_{\text{lab}}^e$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4,98 $\pm$ 0,70	–	–
	Regăsire generală $\pm U_{\text{lab}}^e$ (%)	100 $\pm$ 14	–	–
	Scorul z' ^e	0,1–1,7		
Bi ^a	Concentrația medie găsită $\pm U_{\text{lab}}^e$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4,82 $\pm$ 0,72	–	–
	Regăsire generală $\pm U_{\text{lab}}^e$ (%)	96 $\pm$ 15	–	–
	Scorul z' ^e	0,1–2,6		
Te	Concentrația medie găsită $\pm U_{\text{lab}}^e$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,50 $\pm$ 0,33	4,90 $\pm$ 0,69	5,34 $\pm$ 0,75
	Regăsire generală $\pm U_{\text{lab}}^e$ (%)	30 $\pm$ 22	98 $\pm$ 14	107 $\pm$ 14
	Scorul z' ^e	6,7–25,3	0–0,6	0,4–1,6

^aSb și Bi determinate în prezența a 0,05 mol L⁻¹ tiouree; ^bTe determinat fără purjare cu N₂ și fără adaos de acid sulfamic 1% (m/v) după prereducere și 20 s de prespălare cu Ar a celulei de reacție și a QTA; ^cTe determinat folosind purjarea cu N₂ a probelor timp de 20 min, după prereducere, și 20 s prespălarea celulei de reacție și a QTA cu Ar; ^dTe determinat folosind adaos de acid sulfamic 1% (m/v) și purjare N₂ timp de 10 min a probei, după prereducere, și 20 s prespălarea celulei de reacție și a QTA cu Ar; ^e U_{lab} – este incertitudinea extinsă în laborator ($k = 2$, nivel de încredere 95%, $n = 3$ măsurători repetate); ^eScorul |z'| calculat în conformitate cu ghidul Eurachem⁹⁸

2.5. Precizia metodei CVG–HR–CS QTAAS

Rezultatele pentru Hg, As, Sb, Bi, Se și Te obținute prin metoda CVG–HR–CS QTAAS în probe de mediu, și anume nămol de la stațiile de tratare a apei, sedimente de apă și sol, sunt prezentate în Tabelul 2.8.⁸⁵ Precizia bazată pe incertitudinea extinsă ($k = 2$, nivel de încredere de 95%, $n = 3$ măsurători repetate), a fost cuprinsă între 4,6–10,7%. Din păcate, în multe probe, concentrațiile au fost sub limitele de detecție ale metodei CVG–HR–CS QTAAS. În cazul acestor probe, precizia a fost verificată prin fortificarea cu 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ element, obținându-se valori RSD între 4,4 și 10,5% (Tabelul 2.9.).⁸⁵ Gradele de regăsire generale pentru concentrația fortificată s-au situat în intervalul 98–103%, cu o incertitudine extinsă de $\pm(11\text{--}15)\%$, în timp ce |z| s-a situat în intervalul 0,1–1,6, indicând o performanță satisfăcătoare a metodei. Pentru determinarea Se în suplimentele alimentare, utilizând purjarea cu azot, valorile pentru RSD%, au fost cuprinse între 4,0–8,6% (Tabelul 2.6.).⁸⁵

În ceea ce privește sursele de eroare, cea mai mare pondere a avut-o analiza pe alicote (55–71%), urmată de fitarea calibrării (9–27%) și prepararea standardelor și a probelor (18–21%).⁸⁵

Tabelul 2.8. Concentrațiile de As, Sb, Bi, Hg, Se și Te în probe de mediu reale determinate prin metoda CVG–HR–CS QTAAS⁸⁵

Probă	Concentrație medie $\pm U_{lab}$ (mg kg ⁻¹) ^a					
	Hg ^b	As ^b	Sb ^b	Bi ^b	Se ^c	Te ^c
Nămol	< 0,031 ^d	< 0,016 ^d	< 0,008 ^d	4,19 $\pm$ 0,45	< 0,084 ^d	< 0,030 ^d
Sediment 1	< 0,031	9,86 $\pm$ 0,90	< 0,008	1,63 $\pm$ 0,31	< 0,084	< 0,030
Sediment 2	< 0,031	7,36 $\pm$ 1,39	< 0,008	< 0,015 ^d	< 0,084	< 0,030
Sol 1	< 0,031	2,81 $\pm$ 0,60	< 0,008	< 0,015	< 0,084	< 0,030
Sol 2	4,23 $\pm$ 0,52	46,33 $\pm$ 4,43	2,15 $\pm$ 0,26	23,64 $\pm$ 2,28	3,21 $\pm$ 0,56	< 0,030
Sol 3	< 0,031	26,02 $\pm$ 3,29	< 0,008	1,62 $\pm$ 0,28	< 0,084	< 0,030
Sol 4	1,92 $\pm$ 0,38	9,25 $\pm$ 1,70	< 0,008	3,72 $\pm$ 0,40	< 0,084	< 0,030
Sol 5	< 0,031	25,18 $\pm$ 2,82	< 0,008	31,68 $\pm$ 3,82	< 0,084	< 0,030
Precizie (%)	6,1–9,9	4,6–10,7	4,8	4,8–9,5	8,7	–

^a U_{lab} – este incertitudinea extinsă în laborator ($k = 2$, nivel de încredere de 95%, $n = 3$ măsurători repetate); ^bHg determinat fără prespălarea celulei de reacție și a QTA cu Ar; As și Bi determinate cu 20 s, iar Sb cu 30 s de prespălare a celulei de reacție și a QTA cu Ar; ^cSe și Te determinate prin purjarea cu N₂ a probelor timp de 20 min după prereducere și 20 s prespălare a celulei de reacție și a QTA cu Ar; ^dValorile reprezintă LOD a metodei CVG–HR–CS QTAAS

Tabelul 2.9. Rezultate pentru As, Sb, Bi, Hg, Se și Te obținute prin metoda CVG–HR–CS QTAAS în probe de mediu fortificate cu 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ element⁸⁵

	Hg ^b	As ^b	Sb ^b	Bi ^b	Se ^c	Te ^c
	Valoarea găsită $\pm U_{\text{lab}}^{\text{a}}$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Valoarea găsită $\pm U_{\text{lab}}^{\text{a}}$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Valoarea găsită $\pm U_{\text{lab}}^{\text{a}}$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Valoarea găsită $\pm U_{\text{lab}}^{\text{a}}$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Valoarea găsită $\pm U_{\text{lab}}^{\text{a}}$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Valoarea găsită $\pm U_{\text{lab}}^{\text{a}}$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Nămol 1	4,83 $\pm$ 0,51	5,08 $\pm$ 0,73	5,31 $\pm$ 0,67	4,68 $\pm$ 0,69	4,78 $\pm$ 0,42	4,88 $\pm$ 0,59
Sediment 1	4,96 $\pm$ 0,51	–	5,41 $\pm$ 0,72	4,83 $\pm$ 0,70	5,18 $\pm$ 0,59	4,85 $\pm$ 0,57
Sediment 2	4,80 $\pm$ 0,45	–	5,42 $\pm$ 0,57	5,17 $\pm$ 0,51	5,11 $\pm$ 0,77	4,89 $\pm$ 0,52
Sol 1	5,02 $\pm$ 0,66	–	5,09 $\pm$ 0,68	5,09 $\pm$ 1,07	5,29 $\pm$ 0,68	4,93 $\pm$ 0,56
Sol 2	–	–	5,02 $\pm$ 0,45	–	–	4,89 $\pm$ 0,70
Sol 3	4,76 $\pm$ 0,60	–	5,09 $\pm$ 0,76	5,22 $\pm$ 0,48	5,20 $\pm$ 0,65	5,05 $\pm$ 0,88
Sol 4	4,83 $\pm$ 0,44	–	4,79 $\pm$ 0,95	–	5,37 $\pm$ 0,56	5,11 $\pm$ 0,95
Sol 5	4,75 $\pm$ 0,54	–	4,98 $\pm$ 0,78	–	5,01 $\pm$ 0,52	5,04 $\pm$ 0,76
Regăsire generală (%)	98 $\pm$ 11	102 $\pm$ 14	103 $\pm$ 15	100 $\pm$ 15	103 $\pm$ 12	99 $\pm$ 14
RSD (%)	4,6–6,6	7,2	5,3–9,9	4,6–10,5	4,4–7,5	5,3–9,3
Scorul z' ^e	0,1–0,9	0,2	0,1–1,6	0,2–0,9	0,1–1,3	0,1–0,5

^a U_{lab} – este incertitudinea extinsă în laborator ($k = 2$, nivel de încredere de 95%, $n = 3$ măsurători repetate); ^bHg determinat fără prespălarea celulei de reacție și a QTA cu Ar; As și Bi determinate cu 20 s, iar Sb cu 30 s de prespălare a celulei de reacție și a QTA cu Ar; ^cSe și Te determinate prin purjarea cu N_2 a probelor timp de 20 min după prereducere și prin prespălarea cu 20 s a celulei de reacție și a QTA cu Ar; ^dvalorile reprezintă LOD a metodei CVG–HR–CS QTAAS; ^eScorul |z'| calculat conform ghidului Eurachem⁹⁸

2.6. Concluzii

Concluziile care rezultă în urma dezvoltării metodei generale de determinare a As, Sb, Bi, Hg, Se și Te sunt următoarele:

1. Au fost evaluate performanțele analitice a metodei secvențiale multielementale CVG–HR–CS QTAAS pentru determinarea mai multor elemente CVG (As, Sb, Bi, Hg, Se și Te), în diverse matrici, după digestia asistată de microunde în apă regală și amestec de HNO_3 și H_2O_2 și CVG clasic, utilizând o soluție de NaBH_4 în mediu HCl;
2. A fost evidențiată posibilitatea de depășire a interferențelor non-spectrale depressive, provenite de la azotit și NO_x , asupra derivatizării la hidrură a Se și Te, folosind adaosul de acid sulfamic și purjarea probei cu azot, respectiv purjarea simplă cu azot, ca alternativă la procedura standard bazată numai pe adaosul de acid sulfamic, astfel încât calibrarea externă a putut fi utilizată, fără erori sistematice negative;
3. A fost evidențiat că în cazul determinării As, Sb și Bi nu este necesară purjarea probei cu azot sau adaosul de acid sulfamic, ceea ce se explică printr-o concentrație mai mică a HCl în probă, necesară ca mediu de prereducere a As și Sb și derivatizării la hidruri, respectiv prezența în principal a azotatului, care are o interferență non-spectrală depresivă, nesemnificativă comparativ cu azotitul;
4. S-a dovedit faptul că prespălarea celulei de reacție și a QTA cu Ar timp de câteva secunde (20-30 s), înainte de introducerea soluției de NaBH_4 , pentru determinarea As, Sb, Bi, Se și Te, este obligatorie pentru a elimina interferențele spectrale ale fondului de structură fină a O_2 , la lungimi de undă mici de 200 nm și a NO_x la lungimi de undă mai mari de 200 nm, asupra liniilor spectrale a As, Sb, Bi, Se și Te și astfel trebuie acordată o mare atenție asupra acestei etape;
5. Mercurul, As, Sb și Bi au putut fi determinate folosind aceleași condiții CVG, dar după prereducerea As(V) și Sb(V) cu tiouree;
6. Seleniul și Te au putut fi determinate numai separat de celelalte elemente, datorită condițiilor diferite de prereducere și derivatizare CVG;
7. Mercurul a fost mai ușor de determinat, în comparație cu celelalte elemente, datorită faptului că linia sa analitică nu a fost afectată de interferențele spectrale provenite de la NO_x și O_2 și nu a fost necesară nici o pretratare a probei și nici spălarea prealabilă a celulei de reacție și a QTA;
8. S-a evidențiat faptul că o purjare simplă cu azot, cu sau fără adaos de acid sulfamic, după etapa de prereducere a Se(VI) și Te(VI), a fost cea mai potrivită, deoarece a asigurat cea mai bună sensibilitate. S-a observat că, prin adăugarea de acid sulfamic, timpul necesar

pentru purjarea cu azot poate fi redus de la 20 min la 10 min, obținându-se o sensibilitate similară cu cea obținută doar prin purjarea simplă cu azot;

9. Metoda CVG–HR–CS QTAAS dezvoltată în cadrul tezei de doctorat s-a dovedit a fi sensibilă, precisă, exactă cu o corecție simplă de fond și aplicabilă pe o gamă largă de probe, cu performanțe satisfăcătoare, indiferent de natura matricii și de compoziției multielementale, ceea ce a permis utilizarea calibrării externe;
10. Metoda CVG–HR–CS QTAAS dezvoltată s-a caracterizat prin LOD-uri în general mai bune sau similare, în comparație cu alte tehnici spectrometrice, bazate pe prelevarea directă din probe lichide sau solide prin HR–CS GFAAS, ICP–OES și ICP–MS cu și fără CVG.

Cap 3. Metoda cu aplicabilitate largă pentru evaluarea cuprinzătoare a conținutului de elemente toxice selectate din materiale (bio)plastice reciclabile bazată pe spectrometria de absorbție atomică de înaltă rezoluție cu sursă continuă cu tub de cuarț/flacără

3.1. Situația la nivel internațional. Ipoteze de lucru și obiectivele cercetării

Materialele plastice sunt polimeri ce conțin aditivi chimici, adăugați în mod deliberat pentru îmbunătățirea proprietăților.⁹⁹⁻¹⁰¹ Gestionarea materialelor plastice reciclabile este complicată, deoarece colectarea selectivă sau selecția ulterioară este adesea dificil de pus în aplicare, având în vedere diversitatea materialelor plastice și compoziția lor chimică. Conținutul mai multor elemente toxice devine mai mare în materialele plastice reciclate, decât în produsele virgine.¹⁰² De asemenea, microplasticele contribuie la poluarea solului și a apei prin procese de adsorbție-desorbție a metalelor grele.^{102,103-105} În cadrul tezei de doctorat s-au dezvoltat și s-au validat metode aplicabile pe scară largă pentru determinarea cuprinzătoare a conținutului de As, Sb, Bi și Hg prin CVG–HR–CS QTAAS și Cd, Pb, Cr total, Mn, Ni, Cu, Zn, Sr și Co prin HR–CS FAAS în materiale (bio)polimerice/plastice reciclabile. Bismutul nu este reglementat în materialele plastice virgine și nu există date în literatura de specialitate, privind riscul de expunere, dar este importantă evaluarea sa, din cauza riscurilor toxice asociate expunerii îndelungate la compușii săi anorganici și organici. Metodele au fost validate în ceea ce privește limitele de detecție (LODs) și acuratețea (regăsirea și precizia), prin analiza materialelor de referință certificate (CRMs) din PE. În cazul Bi, Mn, Ni, Sr și Co, elemente care nu sunt certificate în probele CRM de PE, metodele de măsurare au fost verificate prin analiza probelor fortificate cu elemente. Rezultatele au fost interpretate statistic în funcție de originea și de tipul (bio)polimerului.

3.2. Materiale și metodă

3.2.1. Instrumentația CVG–HR–CS QTAAS și HR–CS FAAS

Determinările de As, Sb, Bi și Hg au fost efectuate cu ajutorul sistemului CVG–HR–CS QTAAS (Analytik Jena, Jena, Germania), prezentat în Capitolul 2, Secțiunea 2.2.1 (Fig. 2.1.). Cadmiul, Pb, Cr total, Mn, Ni, Cu, Zn, Sr și Co au fost determinate prin HR–CS FAAS utilizând o flacără de acetilenă-aer cu arzător de titan montat în locul QT.⁸⁴ Funcționarea sistemului HS55 în mod discontinuu pentru determinarea As, Sb, Bi și Hg a constat în următoarele etape: (i) introducerea unui volum alicot de 5 mL în celula de reacție, care acționează, de asemenea, ca un separator gaz-lichid, (ii) purjarea aerului din reactor-tub de cuarț cu un debit de Ar de 6 L h⁻¹

timp de 20 s pentru a elimina O_2 dizolvat, (iii) adăugarea soluției de $NaBH_4$, (iv) purjarea din reactor a vaporilor chimici generați (AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 , Hg) cu un debit de Ar de 6 L h^{-1} și introducerea în QTA încălzit la $950 \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$, în cazul determinării Hg, QTA încălzit la $150 \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$. Un număr de 5 pixeli (pixel central ± 2 pixeli) au fost alocați pentru măsurarea liniei analitice, ceilalți pixeli ai liniei spectrale au fost utilizați pentru corecția fondului și s-a utilizat măsurarea înălțimii picului pentru toate elementele. Timpul necesar pentru o măsurare a As, Sb, Bi a fost de 120 s pentru fiecare element și de 80 s pentru Hg.

3.2.2. Prepararea și analiza probelor de materiale (bio)plastice reciclabile

Cantități de până la 1 kg de materiale (bio)plastice reciclabile au fost colectate din diferite surse, care au fost spălate cu apă ultrapură și uscate. Probele analitice ($\sim 0,4\text{ g}$) au fost supuse digestiei umede HP-MAWD într-un amestec de HNO_3 , H_2SO_4 și H_2O_2 , utilizând vase PTFE rezistente la presiuni de până la 100 atm. Prereducerea As(V) la As(III) și Sb(V) la Sb(III) s-a realizat după o procedură similară cu cea prezentată la Capitolul 2, Secțiunea 2.2.2. Determinarea s-a efectuat din volume alicote de 5 mL probe de testare sau CRM ($n = 3$ măsurători), prin amestecarea cu 2 mL de soluție de 2,5% (m/v) $NaBH_4$ stabilizată în 0,1% (m/v) NaOH, pentru determinarea As, Sb și Bi, sau 3,5 mL din aceeași soluție de $NaBH_4$ pentru determinarea Hg.⁸⁴

3.2.3. Validarea metodelor CVG-HR-CS QTAAS și HR-CS FAAS la analiza materialelor (bio)plastice reciclabile

Metodele CVG-HR-CS QTAAS și HR-CS FAAS au fost validate în ceea ce privește LOD-urile și exactitatea (regăsirea cu incertitudinea extinsă de 95% într-un studiu de performanță analitică efectuat pe patru probe CRM de PE și precizie). S-a verificat dacă deviația dintre valorile găsite și cele certificate (Δm), reprezintă o eroare sistematică, pe baza relațiilor $\Delta m < U_{lab}$ și $\Delta m < U_{CRM}$, unde U_{lab} este incertitudinea extinsă a valorilor găsite în laborator și U_{CRM} este incertitudinea extinsă a concentrației certificate. Diferențele semnificative din punct de vedere statistic ($p > 0,05$), au fost evaluate pe baza testului Dunnet.¹⁰⁶ Elementele Bi, Mn, Ni, Sr și Co, care nu sunt certificate în probele CRM de PE, au fost verificate prin analiza probelor fortificate. Precizia metodelor a fost evaluată prin luarea în considerare a incertitudinii combinate rezultate din valorile individuale ale incertitudinilor, pentru pregătirea soluțiilor standard și a probelor, fitarea curbei de calibrare și analiza alicotelor ($n = 3$). Precizia a fost evaluată pe baza incertitudinii combinate, iar diferențele dintre probe au fost analizate cu testul Tukey. LOD-urile au fost evaluate conform criteriului 3σ ($LOD = 3s_b / m$; (s_b) - deviația standard a semnalului blank; $n = 11$; (m) - panta curbei de calibrare).

3.3. Rezultate și discuții

3.3.1. Condiții optime de lucru pentru determinarea As, Sb, Bi și Hg prin CVG–HR–CS QTAAS și a metalelor prin HR–CS FAAS în materiale (bio)plastice

Condițiile optime de lucru pentru CVG–HR–CS QTAAS și HR–CS FAAS sunt prezentate în Tabelele 3.1.–3.3.⁸⁴

Tabelul 3.1. Condiții optime de lucru pentru determinarea As, Sb, Bi și Hg în materiale plastice reciclabile și bioplastice utilizând metoda CVG–HR–CS QTAAS în sistem discontinuu.⁸⁴

Parametru	Setare			
	Ca	Sb	Bi	Hg
Lungimea de undă analitică (nm)	193,696	217,582	223,061	253,652
Măsurarea semnalului	Înălțimea pe semnalul tranzitoriu pentru toate elementele			
Numărul de pixeli asociați liniei analitice	5 (pixel central ± 2) pentru toate elementele			
Temperatura atomizorului de cuarț (°C)	950 ± 10	950 ± 10	950 ± 10	150 ± 10
Debitul de Ar pentru purjarea celulei de reacție (L h ⁻¹)	6 pentru toate elementele			
Timpul de purjare a celulei de reacție înainte de adăugarea NaBH ₄ (s)	40	40	40	–
NaBH ₄ și concentrația de NaOH (% m/v)	2,5% stabilizată în 0,1% NaOH pentru toate elementele			
Volumul soluției NaBH ₄ (mL)/timpul de pompare (s)	2/5	2/5	2/5	3,5/9
Volumul probei alicot (mL)	5 pentru toate elementele			
Concentrația HCl în probă și standarde (mol L ⁻¹)	0,5 pentru toate elementele			
Calibrare	Externă			
Concentrația analiților în standarde (μg L ⁻¹)	Soluție multielement 0; 0,5; 1; 2; 5; 10			
Numărul de măsurători repetate ale standardelor și eșantioanelor	n = 3 pentru toate elementele			

Tabelul 3.2. Condiții de lucru pentru prereducerea As(V) și Sb(V) înainte de generarea de vapori chimici⁸⁴

Parametru	Specii elemente	
	As(V) și Sb(V)	Hg(II) și Bi(III)
Reactiv de prereducere	0,05 mol L ⁻¹ tiouree în 0,5 mol L ⁻¹ HCl	Nu
Temperatura	90 ± 5 °C în baie de apă	–
Timp de prereducere	30 min pentru ambele specii	–

Condițiile de lucru pentru determinarea metalelor prin HR-CS FAAS au fost cele recomandate de producător și prezentate în Tabelul 3.3.⁸⁴

Tabelul 3.3. Condiții de lucru pentru determinarea metalelor prin HR-CS FAAS în flacără acetilenă-aer⁸⁴

Element	Lungime de undă (nm)	Domeniu de lungimi de undă (nm)	Aer (L h ⁻¹)	Acetilenă (L h ⁻¹)	Înălțimea arzătorului (mm)
Cd	228,802	0,25	470	50	6
Pb	217,001	0,25	470	65	6
Cr	357,869	0,40	400	100	8
Mn	279,482	0,33	470	80	6
Ni	232,003	0,27	470	55	6
Cu	324,754	0,39	470	50	6
Zn	213,857	0,23	470	50	6
Sr	460,733	0,50	470	65	6
Co	240,725	0,28	470	50	6

3.3.2. Studiul performanței metodelor CVG-HR-CS QTAAS și HR-CS FAAS la analiza materialelor (bio)plastice

Conform Tabelului 3.4., metoda CVG-HR-CS QTAAS oferă LOD-uri instrumentale ($\mu\text{g L}^{-1}$) de 0,033 (As), 0,016 (Sb), 0,039 (Bi) și 0,063 (Hg), și LOD-uri în materialele polimerice (mg kg^{-1}) de 0,010 (As), 0,005 (Sb), 0,012 (Bi) și 0,020 (Hg).⁸⁴ Prin urmare, metoda permite determinarea As, Sb, Bi și Hg la concentrații (mg kg^{-1}) mai mari de 0,034 (As), 0,016 (Sb), 0,040 (Bi) și 0,065 (Hg), considerate ca LOQs. Limita de detecție pentru As este de 100 de ori mai bună, decât limita impusă în materialele plastice în contact cu alimentele de 1 mg kg^{-1} , în timp cea pentru Hg este de 5000 de ori mai bună, decât cea din ambalaje și deșeuri de ambalaje (100 mg kg^{-1}).^{107,108} Oricum, As și Hg nu mai sunt autorizate să fie utilizate în materialele și obiectele din plastic, destinate să vină în contact cu produsele alimentare, în conformitate cu Regulamentul nr. 2020/1245 de modificare și corectare a Regulamentului (UE) nr. 10/2011.¹⁰⁹ Pe de altă parte, LOD-urile pentru As, Sb și Hg în metoda CVG-HR-CS QTAAS s-au dovedit a fi de 380; 3750 și 375 de ori mai mici, decât limitele de migrare de 3,8, 45 și $7,5 \text{ mg kg}^{-1}$ stabilite pentru materialele plastice utilizate în fabricarea jucăriilor.¹¹⁰

Tabelul 3.4. Caracteristicile curbelor de calibrare, LODs și LOQs pentru As, Sb, Bi și Hg în materiale (bio)plastice prin metoda CVG–HR–CS QTAAS⁸⁴

Element	Parametri curbei de calibrare				LOD		LOQ	
	Intercept (u.a.)	Panta (L μg ⁻¹)	R ²	s _b (a.u.)	(μg L ⁻¹) ^a	(mg kg ⁻¹) ^b	(μg L ⁻¹) ^c	(mg kg ⁻¹) ^c
As	0,00450	0,0209	0,9968	0,00023	0,033	0,010	0,109	0,034
Sb	0,00810	0,0470	0,9979	0,00025	0,016	0,005	0,053	0,016
Bi	0,00054	0,0444	0,9957	0,00057	0,039	0,012	0,129	0,040
Hg	0,00360	0,0196	0,9993	0,00041	0,063	0,020	0,208	0,065

^aLOD-urile instrumentale calculate conform criteriului 3σ (LOD = 3s_b/m, unde s_b este abaterea standard a semnalului blancului pentru n = 11 măsurători, iar m este panta de calibrare); ^bLimita de detecție în materialele (bio)bioplastice calculată pentru 0,4 g probă mineralizată și completată la 50 mL, urmată de prereducere într-un volum alicot de 40 mL probă și completată la 100 mL; ^cLimita de cuantificare (LOQ = 3,3 x LOD).

Conform Tabelului 3.5., LOD-urile în materialele (bio)plastice pentru metoda HR–CS FAAS au fost (mg kg⁻¹): 0,4 (Cd, Cr, Ni și Co), 1,3 (Pb), 0,1 (Mn), 0,2 (Cu), 1,5 (Zn) și 0,9 (Sr).⁸⁴

Tabelul 3.5. Caracteristicile curbelor de calibrare, LODs și LOQs pentru metale în materiale (bio)plastice prin metoda HR–CS FAAS⁸⁴

Element	Parametrii curbei de calibrare				LOD		LOQ	
	Intercept (u.a.)	Panta (L μg ⁻¹)	R ²	s _b (a.u.)	(μg L ⁻¹) ^a	(mg kg ⁻¹) ^b	(μg L ⁻¹) ^c	(mg kg ⁻¹) ^c
Cd	0,0038	0,2588	0,9992	0,00026	3	0,4	10	1,3
Pb	0,0003	0,0367	0,9995	0,00014	10	1,3	33	4,3
Cr	0,0006	0,0550	0,9980	0,00005	3	0,4	10	1,3
Mn	0,0010	0,2316	0,9995	0,00008	1	0,1	3	0,3
Sr	0,0004	0,0302	0,9997	0,00007	7	0,9	23	3,0
Ni	0,0004	0,0657	0,9997	0,00007	3	0,4	10	1,3
Cu	0,0000	0,1517	0,9998	0,00010	2	0,2	7	0,7
Zn	0,0042	0,3385	0,9996	0,00124	11	1,5	36	5,0
Co	0,0005	0,0786	0,9995	0,00008	3	0,4	10	1,3

^aLOD-urile instrumentale calculate conform criteriului 3σ (LOD = 3s_b/m, unde s_b este abaterea standard a semnalului blancului pentru n = 11 măsurători, iar m este panta de calibrare); ^bLimita de detecție în materialele (bio)bioplastice calculată pentru o probă de 0,4 g mineralizată și adusă la 50 mL; ^cLimita de cuantificare (LOQ = 3,3 x LOD)

Aceasta înseamnă că metoda HR-CS FAAS permite determinarea acestor elemente la concentrații mai mari de (mg kg^{-1}): 1,3 (Cd, Cr, Ni și Co), 4,3 (Pb), 0,3 (Mn), 0,7 (Cu), 5,0 (Zn) și 3,0 (Sr). Metoda HR-CS FAAS este adecvată pentru determinarea Cd, Pb și Cr în materialele (bio)plastice, deoarece limitele de detecție sunt de 250–2500 de ori mai mici, decât limitele RoHS specificate în Directiva 2002/95/CE¹¹¹ și limitele admise în ambalaje și deșeuri de ambalaje.¹⁰⁸ De asemenea, metoda ar putea fi considerată adecvată pentru determinarea Cr, Pb, Cu și Zn în materialele plastice utilizate ca ambalaje pentru alimente și băuturi, deoarece LOD-urile sunt de 3 și 2 ori mai mici, decât valorile maxime reglementate pentru Cr și Pb și de 25 și 70 de ori mai mici, pentru Cu și Zn, în materialele și obiectele din plastic, care vin în contact cu alimentele.¹⁰⁷ Cadmiul, Cr și Pb nu mai sunt autorizate să fie utilizate în astfel de materiale plastice.¹⁰⁹ De asemenea, metoda HR-CS FAAS asigură LOD-uri pentru Mn, Zn și Cu de 6, 15 și 25 de ori mai mici, decât limitele specifice de migrare din ambalaje în contact cu alimentele.¹¹⁰ Oricum, metoda HR-CS FAAS permite determinarea tuturor elementelor, evaluate în materialele plastice utilizate pentru jucării, în conformitate cu concentrația levigabilă în soluție de $0,07 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$, indicată în Directiva 2009/48/CE.¹¹⁰

Metoda CVG-HR-CS QTAAS a fost comparată cu alte metode, de unde a rezultat faptul că oferă LODs mai bune pentru As, Sb, Bi și Hg, dar în special în cazul Sb, deoarece depășește semnificativ metodele existente de analiză direct din proba solidă, cum ar fi HR-CS GFAAS, LS GFAAS și EDXRF. În plus, metoda CVG-HR-CS QTAAS prezintă o aplicabilitate extinsă, fiind capabilă să analizeze un spectru mai larg de polimeri și biopolimeri, în comparație cu metodele de referință.

3.3.3. Acuratețea și precizia metodelor CVG-HR-CS QTAAS și HR-CS FAAS la analiza materialelor (bio)plastice

Conform datelor din Tabelele 3.6. și 3.7., metodele CVG-HR-CS QTAAS și HR-CS FAAS nu sunt afectate de erori sistematice, deoarece testul statistic Dunnett a furnizat valori ale lui p de 0,212–0,750, pentru metoda CVG-HR-CS QTAAS și 0,340–0,816 pentru metoda HR-CS FAAS. Regasirea pentru As, Sb și Hg a fost în intervalul 95–105%, cu o incertitudine relativă extinsă de 10–21% ($k = 2$). Concentrațiile fortificate de 2 și $5 \mu\text{g L}^{-1}$ Bi în probele CRM au fost regasite în intervalul 97–106%, cu o incertitudine relativă extinsă de 10% ($k = 2$).⁸⁴

Tabelul 3.6. Acuratețea metodei CVG–HR–CS QTAAS pentru determinarea As, Sb și Hg în probe CRM de polietilenă utilizând HP–MAWD în amestec de H₂SO₄–HNO₃–H₂O₂⁸⁴

CRM	Valoare certificată ± U_{CRM} (mg kg ⁻¹) ^a			Valoarea găsită ± U_{lab} (mg kg ⁻¹) ^b			Regasire (medie ± U_{lab} , %) ^b		
	As	Sb	Hg	As	Sb	Hg	As	Sb	Hg
CE 680k	4,1 ± 0,5	10,1 ± 1,6	4,64 ± 0,20	4,3 ± 0,9	10,6 ± 2,0	4,80 ± 0,90	105 ± 21	105 ± 19	103 ± 19
CE 681k	29,1 ± 1,8	99 ± 6	23,7 ± 0,8	30,7 ± 4,8	94 ± 17,2	23,0 ± 3,8	105 ± 16	95 ± 19	97 ± 17
BCR–680	30,9 ± 0,7	6,2 ^c	25,3 ± 1,0	30,3 ± 3,4	5,9 ± 0,8	25,5 ± 2,6	98 ± 11	95 ± 14	101 ± 10
BCR–681	3,93 ± 0,15	0,82 ^c	4,50 ± 0,15	3,86 ± 0,54	0,89 ± 0,16	4,37 ± 0,74	98 ± 14	108 ± 18	97 ± 17
Regăsire generală							102 ± 16	101 ± 18	100 ± 16

^a U_{CRM} – este incertitudinea extinsă din certificat ($k = 2$, nivel de încredere de 95%), ^b U_{lab} – este incertitudinea extinsă în laborator ($k = 2$, $n = 3$ măsurători repetate și nivel de încredere de 95%), ^cValoare indicativă

Tabelul 3.7. Acuratețea metodei HR–CS FAAS pentru determinarea metalelor în probe CRM de polietilenă utilizând HP–MAWD în amestec de H₂SO₄–HNO₃–H₂O₂⁸⁴

Element	CE 680k		CE 681k		BCR–680		BCR–681		Regăsire generală ± U_{lab} (%)
	Valoare certificată ± U_{CRM} (mg kg ⁻¹) ^a	Valoarea găsită ± U_{lab} (mg kg ⁻¹) ^b	Valoare certificată ± U_{CRM} (mg kg ⁻¹) ^a	Valoarea găsită ± U_{lab} (mg kg ⁻¹) ^b	Valoare certificată ± U_{CRM} (mg kg ⁻¹) ^a	Valoarea găsită ± U_{lab} (mg kg ⁻¹) ^b	Valoare certificată ± U_{CRM} (mg kg ⁻¹) ^a	Valoarea găsită ± U_{lab} (mg kg ⁻¹) ^b	
Cu	–	–	–	–	119 ^c	122 ± 13	14 ^c	13 ± 1	98 ± 9
Zn	137 ± 20 ^c	134 ± 23	1250 ± 70	1186 ± 136	–	–	–	–	97 ± 14
Cd	19,6 ± 1,4	20,8 ± 2,5	137 ± 4	134 ± 15	140,8 ± 2,5	138,4 ± 11,5	21,7 ± 0,7	22,3 ± 2,4	101 ± 11
Cr	20,2 ± 1,1	19,6 ± 3,1	100 ± 5	104 ± 15	114,6 ± 2,6	117,0 ± 11,1	17,7 ± 0,6	17,2 ± 2,3	100 ± 13
Pb	13,6 ± 0,5	13,3 ± 1,8	98 ± 6	93 ± 10	107,6 ± 2,8	109,8 ± 8,9	13,8 ± 0,7	14,2 ± 1,8	99 ± 11

^a U_{CRM} – este incertitudinea extinsă din certificat ($k = 2$, nivel de încredere de 95%), ^b U_{lab} – este incertitudinea extinsă în laborator ($k = 2$, $n = 3$ măsurători repetate și nivel de încredere de 95%), ^cValoare indicativă

Concentrațiile certificate de Cu, Zn, Cd, Cr și Pb în probele CRM (Tabelul 3.7.) au fost regasite în intervalul 97–101% (incertitudine relativă extinsă de 9–14%, $k = 2$). Regasirea concentrațiilor de 0,2 și 0,5 mg L⁻¹ Mn, Ni și Co în probele îmbogățite de CRM a fost de 96–105% (incertitudinea relativă extinsă de 7–12%, $k = 2$).⁸⁴ Precizia determinării As, Sb, Bi și Hg în probe reale pentru metoda CVG–HR–CS QTAAS, evaluată din incertitudinea combinată ($k = 2$ și $n = 3$ măsurători repetate), a fost cuprinsă între 4,1–19,2%. Principalele contribuții ale incertitudinii au rezultat din analiza pe alicote (55%) și fitarea curbei de calibrare (21%). Precizia determinării metalelor prin HR–CS FAAS a fost cuprinsă între 2,8–9,4%.⁸⁴

3.3.4. Conținutul de elemente în funcție de originea și tipul materialelor (bio)plastice reciclabile

Fig. 3.1. și 3.2. prezintă variația concentrațiilor elementelor în funcție de tipul materialelor (bio)polimerice, indiferent de originea lor.⁸⁴ Conform Fig. 3.1., concentrația de As a variat de la 0,010 mg kg⁻¹ (LOD) la 0,578 mg kg⁻¹ și a fost peste LOD în 58% din cele 58 de probe analizate. Concentrația de Sb a fost între 0,005 mg kg⁻¹ (LOD) și 180 mg kg⁻¹, peste LOD în 40% din probe, în principal în PET. Concentrațiile de Bi și Hg au fost cuprinse între 0,012 mg kg⁻¹ (LOD) –3,91 mg kg⁻¹ și 0,020 mg kg⁻¹ (LOD) –3,71 mg kg⁻¹, cu niveluri peste LOD în 85%, respectiv 80% din probe. Cadmiul, Mn și Sr (Fig. 3.2.) au fost determinate cu concentrații în intervalul 1,93–14,2 mg kg⁻¹, 1,04–15,2 mg kg⁻¹ și 3,19–157 mg kg⁻¹, în 20% din totalul probelor analizate. Cuprul a fost determinat în aproximativ o treime din probe cu concentrații de 3,24–38700 mg kg⁻¹, în timp ce Zn în toate cele 58 de probe, cu concentrații de 1,67–1650 mg kg⁻¹. Nichelul a fost determinat doar în două probe de ER, în timp ce Pb, Cr și Co au fost sub 1,3; 0,4 și 0,4 mg kg⁻¹, în toate probele analizate, corespunzând LOD-urilor metodei HR–CS FAAS.⁸⁴ Deși Fig. 3.1. și 3.2. ar arăta la prima vedere variații semnificative ale conținutului de elemente între tipurile de materiale polimerice, ar putea fi făcute unele observații cu privire la materialele care diferă semnificativ sau nu între ele, conform testului statistic Tukey.⁸⁴ Testul statistic Tukey nu a indicat diferențe semnificative în variația conținutului de As între materialele polimerice pe bază de PP, PET și PE, caracterizate prin cele mai mari concentrații de As (Fig 3.1.). În plus, analiza statistică a arătat că conținutul de As a fost semnificativ mai mare în ER, comparativ cu OPE, PVC și PA–PE/PA. În una dintre probele de ABS, concentrația de As a fost de $0,578 \pm 0,055$ mg kg⁻¹, fiind apropiată de valorile maxime determinate în PP, PET și PE. Prin urmare, materialul ABS cu un conținut ridicat de As, ar trebui luat în considerare la evaluarea conținutului de As în caracterizarea materialelor polimerice. Stibiul a avut o concentrație semnificativ mai mare în PET decât în PP, RE, PE, PA–PE/PA și OPE. În mod similar cu As, concentrația de Sb într-o probă de ABS a fost apropiată de valorile maxime găsite în PP, PE și RE și mai mare, decât cele din OPE și

PA-PE/PA. Prin urmare, ABS ar trebui, de asemenea, să fie considerat printre materialele polimerice cu valori ridicate ale Sb. Cele mai mari concentrații de Bi au fost găsite în PET, PP, PVC, PE și PA-PE/PA, fără diferențe semnificative pentru $p > 0,05$. Cu toate acestea, a fost observată o diferență semnificativă între concentrația mai mare în OPE decât în amidon. Similar cu As și Sb, ABS ar trebui să fie inclus printre materialele polimerice cu o concentrație ridicată de Bi. În ceea ce privește Hg, materialele polimerice cu cea mai mare concentrație au fost PP, urmat de PVC, ER și PET, dar nu s-au constatat diferențe semnificative între acestea.⁸⁴

Conform Fig. 3.2., cele mai mari concentrații de Cd și Mn au fost găsite în PVC și ER, Cu și Ni în ER, dar pot fi observate valori aberante pentru Cd, Mn, Zn și Sr pentru PP, PE și PS. Conform testului Tukey, concentrațiile de Cu din ER diferă semnificativ de cele din PP, PE și ABS, în timp ce în cazul Zn, conținutul din ER diferă semnificativ față de toate materialele (bio)plastice, cu excepția PP. Concentrațiile de Cd și Sr determinate peste LOD în PP, PE nu diferă semnificativ de cele din ER, iar Mn în PP față de PE.⁸⁴

Materialele biopolimerice sau polimerice hibride (amidon, OPE și PA-PE/PA), au avut concentrații mai scăzute ale elementelor studiate, decât materialele polimerice sintetice. Zincul a fost determinat în concentrații mai mari în OPE și amidon, în timp ce Mn și Sr în amidon. Cu toate acestea, testul statistic Tukey nu a evidențiat diferențe semnificative. Cu toate acestea, materialele biopolimerice sau hibride, ar putea fi considerate un risc de poluare, în ceea ce privește cel puțin unul dintre elementele As, Sb, Bi, Zn, Mn și Sr. Concentrația de Hg în materialele biopolimerice și hibride a fost sub $0,020 \text{ mg kg}^{-1}$ (LOD).⁸⁴

Conform Fig. 3.3., cea mai mare concentrație de As a putut fi observată în materialele reciclabile rezultate din WEEE, urmate de cele rezultate din activități medicale, jucării, birotică, activități agricole și casnice și ambalaje alimentare, care au prezentat valori aberante. Testul statistic Tukey a arătat că, conținutul de As din WEEE diferă semnificativ de cel din materialele polimerice reciclabile rezultate din alte surse, cum ar fi activitățile agricole, domestice și medicale, ambalajele alimentare și construcțiile. S-a constatat că ABS și ER rezultate din WEEE și din dezasamblarea echipamentelor IT, au în general cele mai mari concentrații de As, urmate de ustensilele medicale pe bază de PP, PET și PE. Polimerii PP rezultați din ambalarea medicamentelor și a ustensilelor și mănușile chirurgicale medicale din PE, au prezentat, de asemenea, concentrații ridicate de As.⁸⁴ În mod surprinzător, s-au găsit concentrații mai mari de As în materialele polimerice în ambalajele pentru fructe pe bază de PET și în paharele pe bază de PA-PE/PA, deși în CE 2020/12450 a Comisiei Europene este interzisă utilizarea compușilor cu As în aceste materiale.¹⁰⁹ Materialele polimerice reciclate din construcții (PS utilizat ca izolator termic, panouri din PC pentru acoperișuri sau garduri, lambriuri din PVC și țevi din PP pentru alimentarea cu apă potabilă și evacuarea apelor uzate) și ambalajele pentru produse cosmetice pe bază de PE și PET, ar trebui considerate o sursă neglijabilă de As, deoarece concentrațiile sale au fost sub $0,010 \text{ mg kg}^{-1}$ (LOD).⁸⁴

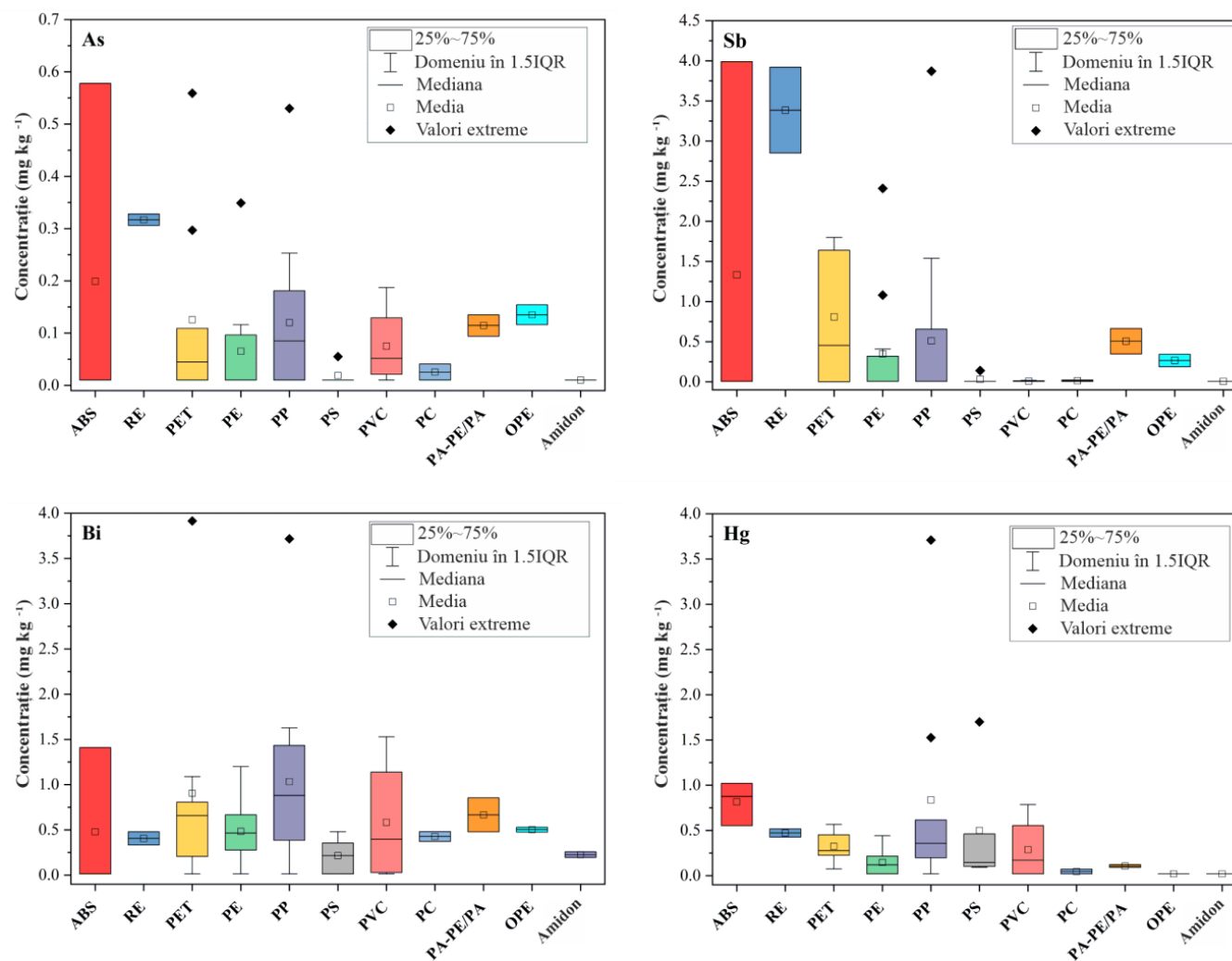


Fig. 3.1. Concentrația de As, Sb, Bi și Hg în tipurile de materiale (bio)polimerice, indiferent de origine. Concentrațiile de stibiu din probele PET au fost împărțite cu 100⁸⁴

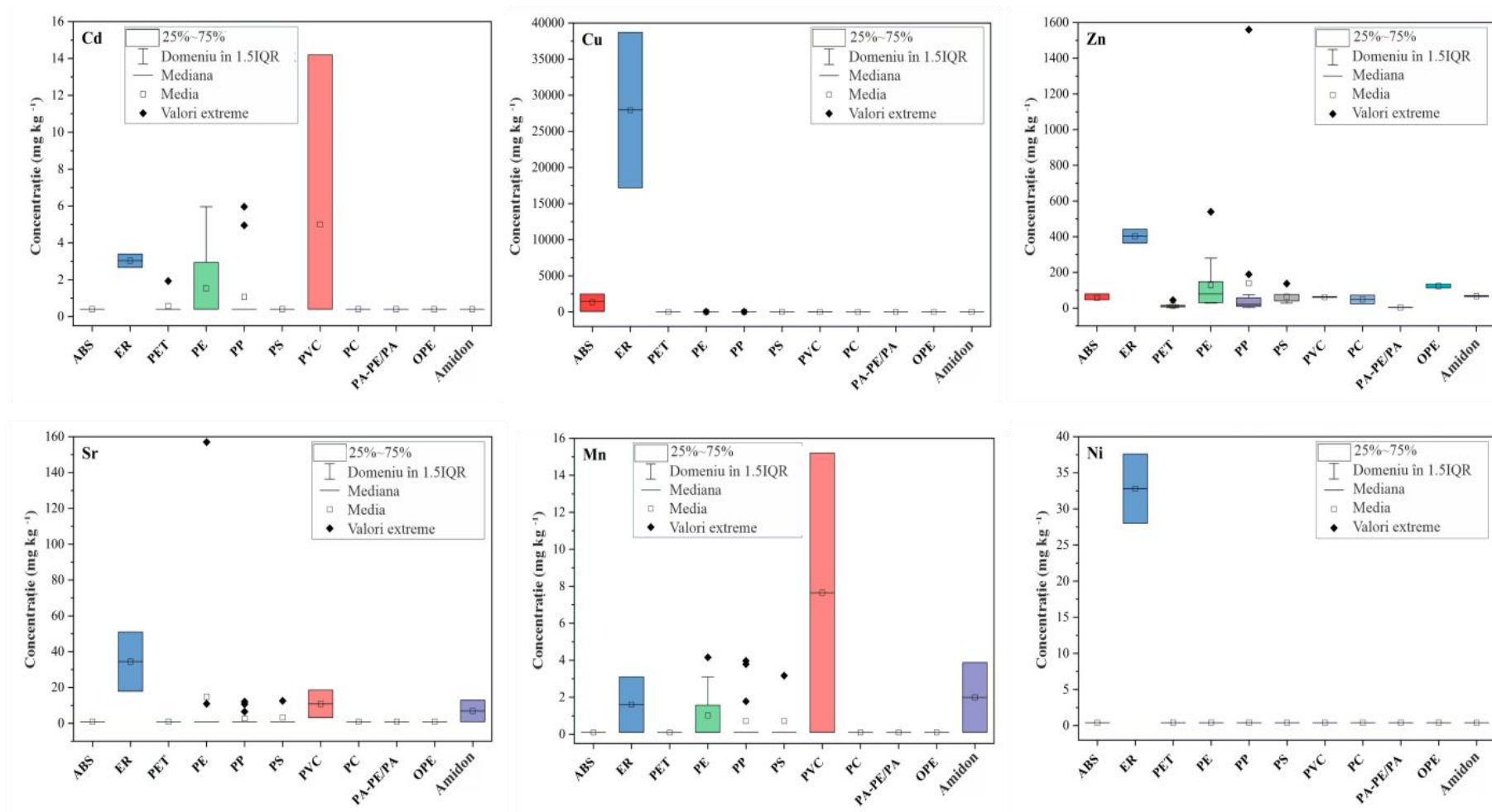


Fig. 3.2. Concentrația de Cd, Cu, Zn, Sr, Mn și Ni în tipurile de materiale (bio)polimerice analizate, indiferent de origine⁸⁴

Stibiul, în materialele reciclate rezultate din ambalarea produselor alimentare și cosmetice și în cele rezultate din activitatea medicală, a fost caracterizat de cele mai mari valori. Testul statistic Tukey nu a indicat diferențe semnificative în variația conținutului de Sb. Materialele reciclate din construcții pe bază de PS, PP și PVC, precum și cele rezultate din activități de birou și jucării au prezentat de obicei, concentrații sub limita de detecție a metodei ($0,005 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Sb}$), similare cu As, cu excepția țevii negre din PP, utilizată pentru alimentarea cu apă.¹¹⁰ Bismutul a fost determinat în majoritatea materialelor, indiferent de origine, la concentrații mai mari de $0,012 \text{ mg kg}^{-1}$ (LOD). Cele mai mari valori de Bi au fost observate în materialele polimerice rezultate din jucării, urmate de ambalaje alimentare, consumabile de birou și activități medicale. Testul statistic Tukey nu a indicat diferențe semnificative în variația conținutului de Bi, cu excepția OPE comparativ cu amidonul ($p > 0,05$).⁸⁴ În general, Hg a fost detectat în majoritatea materialelor polimerice, indiferent de origine, la concentrații mai mari de $0,020 \text{ mg kg}^{-1}$ (LOD). Concentrații de Hg mai mari de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$, au fost determinate în PS expandat, utilizat pentru ambalarea alimentelor. Interesant este faptul că materialele de birotică pe bază de PP au avut de asemenea, cele mai mari concentrații de Hg, semnificativ diferite de materialele polimerice reciclate de origine electronică, ambalajele alimentare, cosmeticele, construcțiile, jucăriile și activitățile agricole și domestice.⁸⁴

În concordanță cu Fig. 3.4., Cd a fost determinat în concentrații ridicate în materiale rezultate din construcții (PVC), ambalaje cosmetice și WEEE. Cuprul a fost găsit în cele mai mari concentrații în WEEE (ER). Concentrațiile de Zn au fost în general ridicate în toate probele, dar în special în WEEE, jucării și materiale rezultate din activități medicale, cu valori aberante. Manganul a fost determinat în concentrații mai mari în materialele rezultate din construcții, ambalaje alimentare, agricultură și activități casnice și birotică, uneori cu valori aberante.

Valori aberante pentru Sr au fost găsite în WEEE, materialele rezultate din agricultură, birotică, ambalaje de produse cosmetice și produse alimentare și jucării. Testul Tukey nu a fost sugestiv în ceea ce privește concentrațiile de Cd, Cu, Sr și Mn, în unele dintre materialele grupate în funcție de originea lor, ca urmare a dimensiunii prea mici a eșantioanelor cu concentrații peste LOD-uri (2 până la 4 eșantioane), pentru care diferențele nu au fost oricum semnificative.⁸⁴ Deși concentrațiile elementelor determinate în jucăriile din plastic, sunt mult mai mici decât limitele de migrare în soluție de $0,07 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ ¹⁰⁹ și mai mici, decât cele în ambalajele din plastic în contact cu alimentele,¹⁰⁷ totuși trebuie acordată o atenție deosebită reciclării plasticelor, deoarece s-a demonstrat că, concentrațiile de contaminanți pot crește prin reciclare, comparativ cu materialele virgine.^{100,102}

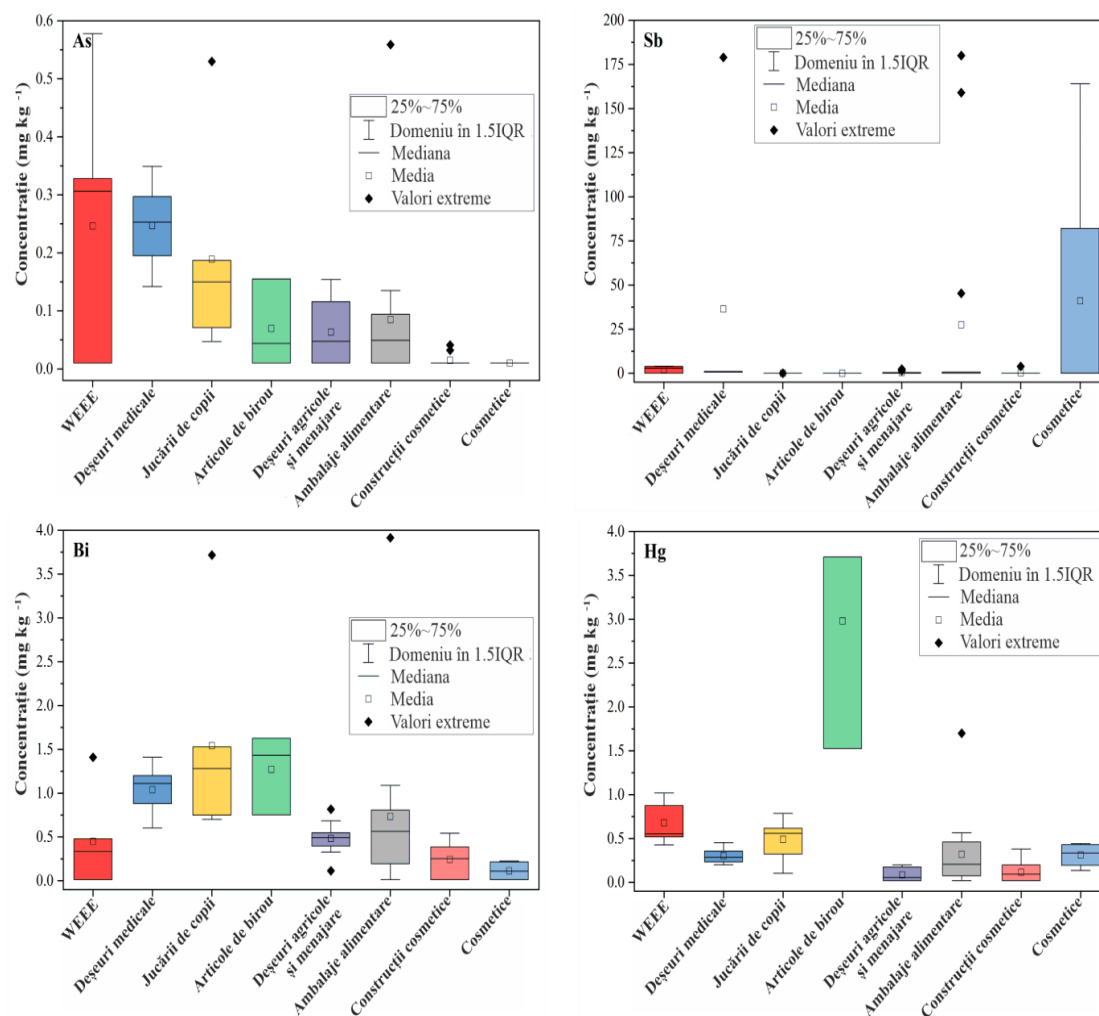


Fig. 3.3. Concentrația de As, Sb, Bi și Hg în materialele (bio)polimerice analizate în funcție de originea acestora, indiferent de tip⁸⁴

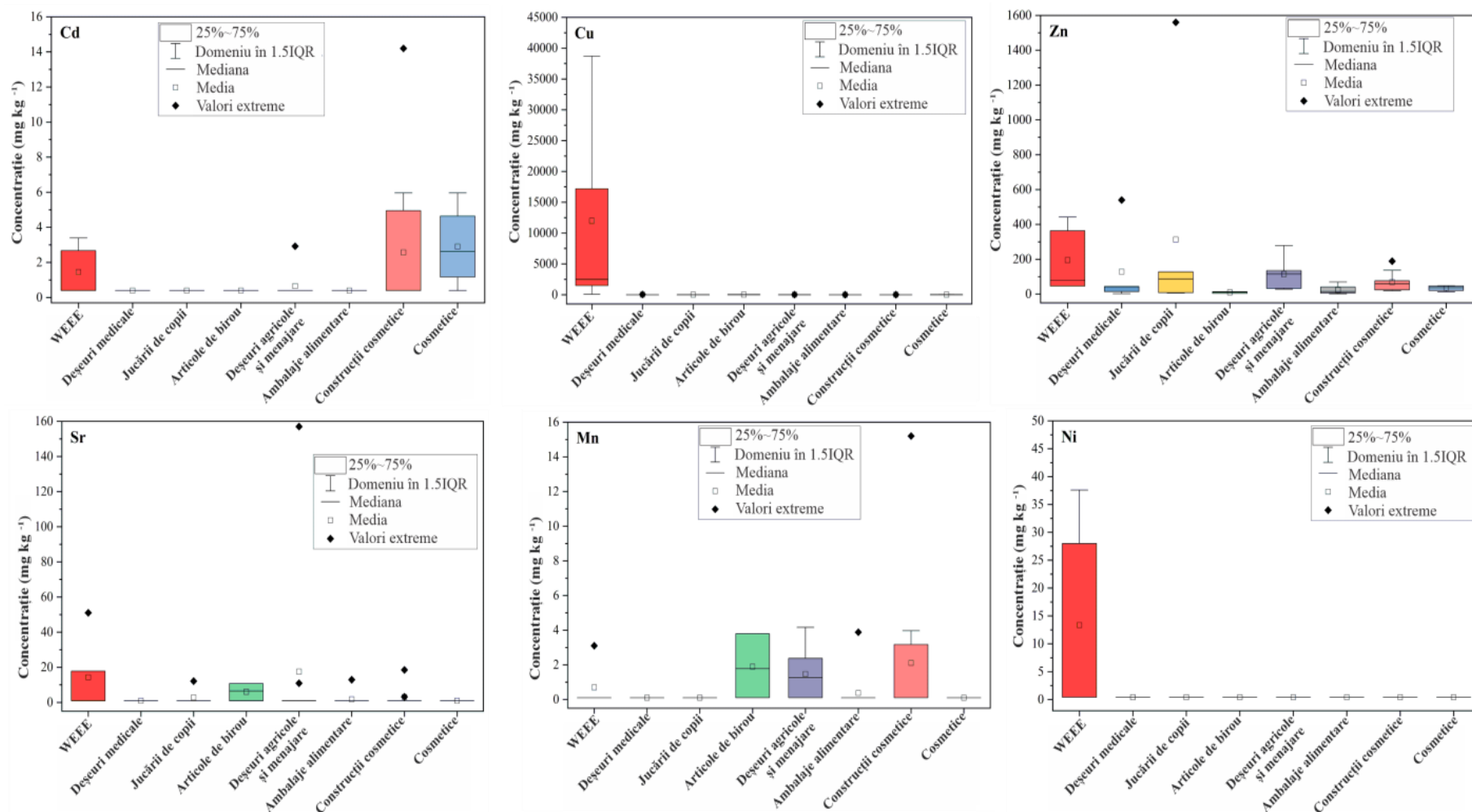


Fig. 3.4. Concentrația de Cd, Cu, Zn, Sr, Mn și Ni în materialele (bio)polimerice analizate în funcție de originea acestora, indiferent de tip⁸⁴

3.4. Concluzii

1. Au fost evaluate metodele CVG–HR–CS QTAAS și HR–CS FAAS cu aplicabilitate largă pentru determinarea selectivă a metaloizilor și metalelor toxice în materiale reciclabile (bio)polimerice, după digestia HP–MAWD în amestec de $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$, urmată de oxidarea suplimentară cu H_2O_2 ;
2. Metodele au fost mai sensibile și au LOD-uri mai bune, decât metodele directe utilizate pentru analiza materialelor plastice, cum ar fi EDXRF și LA–ICP–OES/MS, și cele bazate pe LS FAAS și ICP–OES, cu digestie a probei și introducere pneumatică a probei lichide prin nebulizare;
3. LOD-urile pentru Mn, Cu, Ni și Zn, au fost mai bune în metoda HR–CS FAAS, decât în ICP–MS și mai slabe pentru Cd, Pb și Cr, decât cele din GFAAS;
4. Generarea de vapori chimici s-a dovedit esențială pentru obținerea performanțelor analitice necesare pentru determinarea As, Sb, Bi și Hg, în diverse materiale polimerice, la concentrații mai mici decât valorile maxime reglementate și limitele de migrare indicate în ghidurile europene;
5. Arsenul și Sb au fost detectate la niveluri de concentrație peste limitele de detecție ale metodei în aproximativ jumătate din materialele testate;
6. Mercurul, Bi și Zn au fost detectate în majoritatea materialelor polimerice, indiferent de tipul acestora, Cu într-o treime, Cd, Mn și Sr în aproximativ o cincime din probe, în timp ce Cr, Co și Pb au fost sub LOD în toate materialele.
7. Testul statistic Tukey, efectuat asupra concentrațiilor de elemente în materialele cu valori mai mari decât LOD, a arătat că, în general nu au existat diferențe semnificative, în ceea ce privește conținutul de As, Hg și Bi în materialele polimerice reciclate. În cazul Sb, testul a arătat că ambalajele pentru produse alimentare și cosmetice pe bază de PET, au avut concentrații mult mai mari, decât alte materiale polimerice. De asemenea, concentrații mai mari de As, Sb, Bi și Hg, au fost găsite în mai multe materiale polimerice reciclabile pe bază de PP, PE, PS, PVC, ABS și ER, dar în toate cazurile cu mult sub pragul admis definit în ghidurile europene;
8. Cea mai mare concentrație de Cu și Zn determinată în ER diferă semnificativ, față de alte materiale polimerice. Cadmiul și Mn au fost găsite în cele mai mari concentrații în PVC, Cu, Ni, Sr și Zn în ER. Cadmiul și Sr nu au diferit semnificativ în PP, PE și ER. În materialele reciclabile pe bază de biopolimeri (OPE, amidon și materiale hibride PA–PE/PA), cel puțin unul dintre elementele As, Sb, Bi, Zn, Mn și Sr au fost găsite peste limitele de detecție;

9. Ar trebui acordată o atenție deosebită colectării selective și reciclării materialelor (bio)polimerice, indiferent de origine, din cauza variabilității ridicate a conținutului de elemente constat în acest studiu. Pe de altă parte, în materialele polimerice rezultate din construcții, pe bază de PS, PP, PVC și PC, concentrațiile elementelor studiate au fost mai scăzute, de cele mai multe ori, sub limitele de detecție. Cu toate acestea, materialele reciclabile provenite din construcții necesită de asemenea, o atenție deosebită din cauza cantităților considerabile de deșeuri rezultate din sectorul construcțiilor. Materialele polimerice reciclabile provenite din activități agricole și casnice (e.g., folii utilizate în agricultură și benzi de irigare), au fost caracterizate, în general de concentrații scăzute de As, Sb și Hg, cu excepția sacilor de gunoi menajer. Concentrații mai mari de As, Sb și Hg au fost determinate în pungile OPE, decât în pungile PE, în care conținutul a fost sub limitele de detecție ale metodei. De asemenea, în paharele de băut din PA-PE/PA, toate cele patru elemente au fost peste limitele de detecție ale metodei, similar cu ambalajele alimentare pe bază de PS expandat;
10. S-a constatat că WEEE, materialele polimerice medicale, ambalajele alimentare și cosmetice, jucăriile și articolele de birou, reprezintă principalele surse de As, Sb, Hg, Bi, Cu și Zn după reciclare.
11. Rezultatele studiului sunt interesante din punctul de vedere al științei deschise și al științei cetățenești, având în vedere necesitatea de a recicla o cantitate tot mai mare de materiale (bio)plastice. Acestea pot avea un impact negativ asupra mediului și sănătății umane, deși se consideră că aditivii anorganici adăugați au o mobilitate redusă în condițiile naturale de mediu.

Cap. 4. Elemente de noutate și contribuții originale ale tezei. Concluzii generale

În urma parcurgerii studiilor universitare de doctorat, au fost obținute rezultate științifice cu impact ridicat, în cadrul aplicațiilor analitice ale tehnologiei instrumentale CVG–HR–CS QTAAS, la determinarea elementelor generatoare de vapori chimici, ca alternativă la tehnologia clasică CVG–LR–LS QTAAS, după cum urmează:

1. A fost dezvoltată și validată o metodă secvențială CVG–HR–CS QTAAS, care cuprinde cele mai importante elemente, care pot fi derivatizate la vapori chimici (As, Sb, Bi, Hg, Se, Te), fiind prima în literatura de specialitate care cuprinde aceste elemente într-o singură procedură pe o astfel de instrumentație;
2. Aceasta este prima teză de doctorat în România, pe conceptul instrumental HR–CS AAS, unic produs în lume de către singurul producător, și anume compania Analytik Jena (Jena, Germania);
3. În urma unui studiu aprofundat de optimizare, atât a etapei de prereducere a As(V), Sb(V), Se(VI) și Te(VI), cât și de derivatizare la vapori chimici, pe baza condițiilor optime a celor două etape, a fost demonstrat că elementele pot fi determinate în două grupe, și anume As, Sb, Bi și Hg, respectiv Se și Te;
4. Metoda dezvoltată a demonstrat LODs mai competitive sau cel puțin comparabile, cu cele ale altor tehnici spectrometrice utilizate, având în vedere că determinarea este optimizată pentru analiza secvențială a celor șase elemente;
5. Au fost investigate trei metode pentru eliminarea interferențelor non-spectrale, puternic depressive ale azotitului și NO_x , doi oxidanți puternici, rezultați în soluție, în urma reacției dintre HNO_3 și HCl concentrat, asupra derivatizării Se(IV) și Te(IV) la hidruri, fiind arătat că o simplă purjare a probei cu N_2 , după etapa de prereducere este mult mai eficientă, decât procedura standard din literatură, bazată pe adaosul de acid sulfamic, deoarece a asigurat o sensibilitate și LODs mult mai bune. De asemenea, procedura combinată purjare cu azot – adaos de acid sulfamic, a redus timpul necesar de purjare a probei cu azot, pentru eliminarea interferențelor azotit și NO_x , de la 20 min la 10 min;
6. În cazul derivatizării As(III), Sb(III), Bi(III) și Hg(II) la vapori chimici, nu a fost necesară purjarea soluției cu azot sau adaosul de acid sulfamic, deoarece nu au fost constatate efecte non-spectrale depressive ale azotitului și NO_x în etapa de derivatizare;
7. În cazul determinării As, Sb, Bi, Se și Te a fost demonstrat că interferențele spectrale ale fondului de structură fină a benzilor de NO peste 200 nm și O_2 sub 200 nm, pot fi eliminate eficient printr-o simplă prepurjare a probei din celula de reacție și a QTA timp de 20–30 s, înainte de adaosul soluției de NaBH_4 în mediu bazic, peste proba în mediu de HCl. Durata prepurjării s-a dovedit a fi foarte importantă asupra sensibilității metodei

CVG–HR–CS QTAAS, fiind o etapă critică. La timpi de purjare mai mici de 20 s s-a constatat o eliminare necorespunzătoare a interferențelor spectrale asupra liniilor analitice, cât și a fondului foarte zgomotos, iar la timpi mai mari a scăzut sensibilitatea metodei în cazul determinării As, Bi, Se și Te, respectiv în mod similar pentru 30 s în cazul Sb. Această descoperire a fost pusă pe faptul că raportul O_2/H_2 este un parametru critic asupra atomizării hidrurilor și trebuie controlat atent, fiind în conformitate cu datele de literatură. În această direcție sunt necesare cercetări suplimentare;

8. Eliminarea eficientă a interferențelor spectrale a benzilor moleculare a NO și O_2 asupra liniilor spectrale și a corecției de fond prin tehnologia HR–CS AAS, a fost exploatată cu succes în cadrul tezei de doctorat, ca urmare a faptului că tehnologia respectivă permite vizualizarea fondului spectral în jurul liniei spectrale pe cel puțin ± 0.1 nm, simultan cu liniile spectrale, și astfel a fost obținută o corecție de fond eficientă, care nu este posibilă în cazul tehnologiei clasice LR–LS AAS, în care măsurarea se efectuează doar pe maximumul liniei spectrale;
9. De regulă, datele din literatura de specialitate se referă la interferențele non-spectrale și spectrale asupra liniei Se, însă în cazul tezei de doctorat, procedurile de eliminare a acestora, au fost extinse și asupra liniei Te, care este din acest punct de vedere o noutate, dovedindu-se că procedurile propuse sunt eficiente pentru ambele elemente în aceleași condiții de lucru, ceea ce este un avantaj deosebit;
10. Metoda CVG–HR–CS QTAAS în regim secvențial în condiții optime a asigurat valori ale LODs mai bune sau similare cu alte metode spectrale, precum CVG–ICP–OES și CVG–LR–TS QTAAS, ca urmare a metodelor eficiente de corecție a interferențelor spectrale propuse în teza de doctorat, care au fost pe deplin exploatate prin tehnologia HR–CS AAS, pe de o parte, respectiv prin creșterea sensibilității în urma creșterii semnalului prin integrarea în funcție de lungimea de undă pe linia spectrală, posibilitate oferită de detectorul multicanal CCD, comparativ cu tehnologia clasică cu surse de linii, care oferă doar măsurarea pe maximumul liniei spectrale, fără posibilitate de integrare pe linia spectrală;
11. Valorile foarte bune ale LODs pentru toate elementele generatoare de vapori chimici studiate (As, Sb, Bi, Hg, Se și Te), au permis dezvoltarea unor metode unificate pe diverse matrici analitice, precum cele alimentare, de mediu și materiale (bio)polimerice, chiar dacă necesită o analiză secvențială diferită de prelucrare a probelor, pentru eliminarea interferențelor non-spectrale, dar condițiile de eliminare a interferențelor spectrale doar prin simpla purjare cu azot a probei din celula de reacție și a QTA s-au dovedit a fi similare pentru As, Sb, Bi, Se și Te;

12. Metoda CVG–HR–CS QTAAS a fost implementată cu succes la analiza unui număr însemnat de alimente de origine vegetală și animală, probe de mediu (sol, sedimente de apă și nămoluri), respectiv materiale (bio)polimerice reciclabile, din diferite surse de proveniență, ca urmare a eliminării eficiente a interferențelor spectrale și non-spectrale propuse, respectiv sensibilității deosebite și corecției de fond avansate, obținute prin prelucrarea probelor și tehnologiei HR–CS AAS;
13. În cazul materialelor (bio)polimerice reciclabile analizate au fost evidențiate unele diferențe între conținutul anumitor elemente, din punctul de vedere al naturii polimerului sau materialului hibrid și din punctul de vedere al sursei de reciclare, aspect important în economia circulară prin reciclarea selectivă.

Direcțiile de cercetare pentru îmbunătățirea tehnologiei analitice CVG–HR–CS QTAAS propuse în teza de doctorat ar fi următoarele:

1. Implementarea unei metode alternative mai rapide de eliminare a interferențelor non-spectrale ale azotitului și NO_x , asupra determinării Se și Te, prin reducerea timpului de purjare a probei cu azot, de exemplu prin investigarea unei metode asistate prin ultrasonare;
2. Scăderea consumului de reactivi în special HCl, prin utilizarea altor agenți de prereducere mai eficienți, precum L–cisteina, care operează în mediu de HCl mult mai diluat, comparativ cu tioureea, cel puțin pentru As și Sb, respectiv un studiu suplimentar în cazul determinării Se și Te în astfel de condiții;
3. Implementarea unor condiții verzi de derivatizare în acid formic, care este un reactiv biodegradabil, respectiv implementarea unor proceduri de preconcentrare *on-line* a hidrurilor pe filamente metalice, pentru îmbunătățirea sensibilității metodei;
4. Transferul tehnologic al metodei propuse în laboratoare de analiză de rutină pe instrumentație similară sau alte metode spectrale.

Bibliografie

1. G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1989, 3, 117–122.
2. H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M. D. Huang, M. Okruss and B. Radziuk, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2006, 61, 1015–1030
3. A. Walsh, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1980, 35, 643–652.
4. T. Frențiu, A. C. Moț, E. Covaci, *Metode instrumentale de analiză – Aplicații*, Presa Universitară Clujeană, Cluj-Napoca, 2019.
5. B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, *High-Resolution Continuum Source AAS*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005.
6. H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann and R. Weisse, *Anal. Bioanal. Chem.*, 1996, 355, 300–303.
7. V. V. Eskin, V. B. Baranovskaya, Yu. A. Karpov and D. G. Filatova, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, 2020, 69, 1–16.
8. B. Welz, M. G. R. Vale, S. Florek, M. Okruss, M. D. Huang and H. Becker-Ross, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2010, 1–29.
9. ContrAA 800 Series, Atomic absorption, Analytik Jena, <https://www.analytik-jena.com/products/chemical-analysis/elemental-analysis/aas/contraa-800-series/>, accesat: 5 ianuarie 2025.
10. B. Welz, S. Morés, E. Carasek, M. G. R. Vale, M. Okruss and H. Becker-Ross, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2010, 45, 327–354.
11. B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann and M. G. R. Vale, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2003, 14, 220–229.
12. B. Welz, M. G. R. Vale, É. R. Pereira, I. N. B. Castilho and M. B. Dessuy, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2014, 25, 799–821.
13. V. R. Amorim Filho, V. P. Franzini and J. A. Gomes Neto, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2008, 33, 49–56
14. R. R. Gamela, E. G. Barrera, Á. T. Duarte, W. Boschetti, M. M. da Silva, M. G. R. Vale and M. B. Dessuy, *Food Anal. Methods*, 2019, 12, 1420–1428.
15. J. L. Raposo, S. R. Oliveira, J. A. Nóbrega and J. A. Gomes Neto, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2008, 63, 992–995.
16. E. C. T. A. Costa, T. N. de Castro Dantas, D. R. da Silva and T. de A. Maranhão, *Chemosphere*, 2023, 338, 139428.
17. M. P. de Oliveira Santos, N. A. Carboni, E. L. de Moraes Flores, C. Canan, O. D. Leite and D. A. Drunkler, *J. Food Compos. Anal.*, 2025, 137, 106860.
18. M. Soylak, F. Uzcan, O. Goktas and Z. P. Gumus, *Food Chem.*, 2023, 429, 136855.
19. G. Özzeybek, İ. Şahin, S. Erarpat and S. Bakirdere, *J. Food Compos. Anal.*, 2020, 90, 103486.
20. H. E. H. Ahmed, N. Güy and M. Soylak, *Food Chem.*, 2025, 470, 142626.
21. A. H. Kori, F. Uzcan and M. Soylak, *J. Food Compos. Anal.*, 2023, 122, 105474.
22. B. Karademir Tutar, Ö. F. Tutar, S. Bodur, Y. Derin, A. Tutar and S. Bakirdere, *J. Food Compos. Anal.*, 2025, 137, 106993.
23. L. Kickofel, A. C. B. Luckow, M. H. de Melo Malinowski, K. de Q. Ribeiro, C. F. F. de Andrade, E. G. Primel and B. M. Soares, *Microchem. J.*, 2024, 205, 111133.
24. S. Duman and M. Soylak, *J. Food Compos. Anal.*, 2024, 129, 106099.
25. M. Soylak, M. Alasaad and Ö. Özalp, *Microchem. J.*, 2022, 178, 107329.
26. F. Uzcan, A. H. Kori and M. Soylak, *J. Food Compos. Anal.*, 2024, 130, 106166.
27. N. E. Karlıdağ, M. Toprak, Z. Tekin and S. Bakirdere, *J. Food Compos. Anal.*, 2020, 92, 103583.
28. M. Khan and M. Soylak, *Microchem. J.*, 2023, 185, 108200.

29. P. Chaikhan, Y. Udnan, R. J. Ampiah-Bonney and W. C. Chaiyasith, *Food Chem.*, 2022, 375, 131857.
30. M. Khan, Ö. Özalp, M. Khan and M. Soylak, *J. Mol. Liquids*, 2022, 368, 120685.
31. M. Zabielska-Konopka, E. Zambrzycka-Szelewa, Z. Kowalewska and B. Godlewska-Żyłkiewicz, *Talanta*, 2025, 281, 126894.
32. T. Frentiu, M. Ponta and R. Hategan, *Chem. Cent. J.*, 2013, 7, 1–10.
33. B. S. Senna, W. Masamba, V. Obuseng, T. Frentiu, B. S. Angyus and E. Covaci, *Acta Chim. Slov.*, 2024, 71, 500–508.
34. I. N. Pasias, N. I. Rousis, A. K. Psoma and N. S. Thomaidis, *At. Spectrosc.*, 2021, 42, 310–327.
35. M. Resano, M. R. Flórez and E. García-Ruiz, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2013, 88, 85–97.
36. N. K. V. dos Santos, L. dos Santos, I. C. F. Damin, M. G. R. Vale and M. B. Dessuy, *J. Food Compos. Anal.*, 2022, 111, 104625.
37. L. B. Paixão, G. C. Brandão, R. G. O. Araujo and M. G. A. Kor, *Food Chem.*, 2019, 284, 259–263.
38. D. E. Bustos, J. A. Toro, M. Briceño and R. E. Rivas, *Talanta*, 2022, 247, 123547.
39. O. Zvěřina, M. Vychytilová, J. Rieger and W. Goessler, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2023, 201, 106616.
40. J. S. Almeida, G. L. Santos, G. C. Brandão, M. G. A. Korn and L. S. G. Teixeira, *Food Chem.*, 2019, 273, 130–135.
41. O. Zvěřina, O. Venclíček, J. Kuta, P. Coufalík, I. Hagarová and K. Brat, *J. Trace Elem. Med. Biol.*, 2021, 68, 126869.
42. L. Kolling, A. V. Zmozinski, M. G. R. Vale and M. M. da Silva, *Talanta*, 2019, 205, 120105.
43. F. R. Adolfo, P. C. do Nascimento, G. C. Leal, D. Bohrer, C. Viana, L. M. de Carvalho and A. N. Colim, *Talanta*, 2019, 195, 745–751.
44. F. R. Adolfo, P. C. do Nascimento, G. C. Leal, D. Bohrer, C. Viana and L. M. de Carvalho, *J. Food Compos. Anal.*, 2020, 88, 103459.
45. A. L. Vieira, E. C. Ferreira, S. R. Oliveira, F. Barbosa Jr. and J. A. Gomes Neto, *Microchem. J.*, 2021, 160, 105637.
46. R. J. González-Álvarez, D. Bellido-Milla, J. J. Pinto and C. Moreno, *Talanta*, 2020, 206, 120249.
47. G. C. Leal, P. Mattiazzi, F. Rovasi, T. Dal Molina, D. Bohrer, P. C. do Nascimento, L. M. de Carvalho and C. Viana, *J. Food Compos. Anal.*, 2020, 86, 103360.
48. R. Komendova, *Environmental Pollut.*, 2020, 256, 113468.
49. J. Dobrzyńska, A. Mróz, R. Olchowski, E. Zięba and R. Dobrowolski, *Appl. Surf. Sci.*, 2022, 602, 154388.
50. L. A. Oliveira, J. L. O. Santos and L. S. G. Teixeira, *Talanta*, 2024, 266, 124945.
51. J. Villanueva-Alonso, E. Peña-Vázquez and P. Bermejo-Barrera, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2009, 64, 659–665.
52. B. Welz and P. Stauss, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1993, 48B, 951–976.
53. N. Erdem and E. Henden, *Anal. Chim. Acta*, 2004, 505, 59–65.
54. S. Hesse, T. Ristau and J.W. Einax, *Microchem. J.*, 2015, 123, 42–50.
55. J. Kratzer, B. Docekal, U. Heitmann and J. Dedina, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, 26, 2230–2237.
56. T. A. Maranhão, J. S.A. Silva, R. M. de Andrade, V. L.A.F. Bascuñan, F. J.S. de Oliveira and A. J. Curtius, *Microchem. J.*, 2013, 106, 139–146.
57. A. Cárdenas Valdivia, M.M. López Guerrero, E.I. Vereda Alonso, J.M. Cano Pavón, A. García de Torres, *Microchem. J.*, 2018, 138, 109–115.

58. J. Moreda-Piñeiro, C. Moscoso-Pérez, M. Piñeiro-Iglesias, P. López-Mahía, S. Muniategui-Lorenzo, E. Fernández-Fernández and D. Prada-Rodríguez, *Talanta*, 2007, 71, 1834–1841.
59. S. Cadore, A. P. dos Anjos and N. Baccan, *Analyst*, 1998, 123, 1717–1719.
60. E. Stanisiz, M. Krawczyk and H. Matusiewicz, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, 29, 1–23.
61. N. F. Mohd Jailani, K.S. Tay and S. Mohamad, *Sustainable Chem. Pharm.*, 2024, 42, 101850.
62. P. Conchado-Amado, J. Sánchez-Piñero, J. Moreda-Piñeiro, I. Turnes-Carou, P. López-Mahía and S. Muniategui-Lorenzo, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2023, 204, 106683.
63. M. M. Silva Junior, L. O. B. Silva, D. J. Leao, W. N. L. dos Santos, B. Welz and S. L. C. Ferreira, *Food Control*, 2015, 47, 623–627.
64. R. M. de Jesus, L. O. B. Silva, J. T. Castro, A. D. de Azevedo Neto, R. M. de Jesus and S. L. C. Ferreira, *Talanta*, 2013, 106, 293–297.
65. D. H. Bonemann, A. O. de Souza, C. C. Pereira, E. Q. Oreste, A. S. Ribeiro and M. A. Vieira, *Food Hydrocolloids*, 2021, 118, 106802.
66. L. L. Gonçalves de Oliveira, G. O. Ferreira, F. A. Cajamarca Suquila, F. G. de Almeida, L. A. Bertoldo, M. G. Segatelli, E. S. Ribeiro and C. R. T. Tarley, *Food Chem.*, 2019, 294, 405–413.
67. N. Altunay, B. Hazer, M. F. Lanjwani, M. Tuzen, H. U. Haq and G. Boczkaj, *Food Chemistry*, 2023, 425, 136523.
68. J. Masac, L. Machynak, J. Lovic, E. Beinrohr and F. Cacho, *Talanta*, 2021, 223, 121767.
69. P. Niedzielski and M. Siepak, *Analytical Letters*, 2003, 36, 971–986.
70. M. M. López Guerrero, M. T. Siles Cordero, E. Vereda Alonso, J. M. Cano Pavón and A. García de Torres, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, 30, 1169–1178.
71. N. Altunay, A. Elik and S. Kaya, *Talanta*, 2020, 215, 120903.
72. M. Gallignani, M. Valero, M.R. Brunetto, J.L. Burguera, M. Burguera and Y. Petit de Peña, *Talanta*, 2000, 52, 1015–1024.
73. U. Tinggi, *J. AOAC Int.*, 1999, 82, 364–367.
74. B. Gomez-Nieto, M. J. Gissera, M. T. Sevilla and J. R. Procopio, *Anal. Chimica Acta*, 2022, 1202, 339637.
75. L. Chirita, E. Covaci, A. Mot, M. Ponta, A. Gandeia and T. Frentiu, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2021, 36, 267–272.
76. K. Bufková, S. Musil, J. Kratzer, P. Dvořák, M. Mrkvičková, J. Voráč and J. Dědina, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2020, 171, 105947.
77. E.H. Evans, J. Pisonero, C.M.M. Smith and R.N. Taylor, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2024, 39, 1188–1211.
78. L. Chirita, T. Frentiu, M. Ponta and E. Covaci, *Anal. Letters*, 2024, 57, 1526–1543.
79. R. M. Brown, R. C. Fry, J. L. Moyers, S. J. Northway, M. B. Denton and G. S. Wilson, *Anal. Chem.*, 1981, 53, 1560–1566.
80. E. M. de Moraes Flores, L. L. C. da Silva, J. S. Barin, A. P. F. Saidelles, R. Zanella, V. L. Dressler and J. N. G. Paniz, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2001, 56, 1883–1891.
81. D. L. Nunes, E. P. dos Santos, J. S. Barin, S. R. Mortari, V. L. Dressler and E. M. de Moraes Flores, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2005, 60, 731–736.
82. G. S. Lopes, R. E. Sturgeon, P. Grinberg and E. Pagliano, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, 32, 2378–2390.
83. A. Mollo and M. Knochen, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2020, 169, 105875.
84. B. D. Szeredai, T. Frentiu, M. Ponta and N. Muntean, *Spectrochim Acta, Part B*, 2024, 218, 106995.

85. B. D. Szeredai, T. Frentiu, N. Muntean, A-I. Dudu and E. Covaci, J. Anal. At. Spectrom., 2025, doi.org/10.1039/D4JA00468J
86. M. Welna, A. Szymczycha-Madeja and P. Pohl, Talanta, 2017, 167, 217–226.
87. A. Dados, E. Kartsiouli, Th. Chatzimitakos, C. Papastephanou and C. D. Stalikas, Talanta, 2014, 130, 142–147.
88. H. Matusiewicz and M. Krawczyk, Chemia Analityczna, 2009, 54, 949–973.
89. M. M. L. Guerrero, M. T. S. Cordero, E. V. Alonso, J. M. C. Pavon and A. G. de Torres, J. Anal. At. Spectrom., 2015, 30, 1169–1178.
90. Y. H. Yuan, Y. Shao, F. Yang, H. X. Yu, Y. H. Zhang and M. Wen, Spectrochim. Acta, Part B, 2023, 203, 106664.
91. L. F. da Costa and M. A. Z. Arruda, Braz. J. Anal. Chem., 2023, 10, 113–123.
92. I. de la Calle, A. Lourido-Grovas, E. Lavilla and C. Bendicho, Spectrochim. Acta, Part B, 2022, 189, 106373.
93. B. Baranova, Z. Kralova, M. Svoboda, V. Suchopar, S. Burhenn, S. Brandt, J. Franzke and J. Kratzer, Spectrochim. Acta, Part B, 2023, 199, 106577.
94. M. Gorska, K. Greda and P. Pohl, Talanta, 2021, 222, 121510.
95. Q. Tan, Y. Pan, L. Liu, S. Shu and Y. Liu, Microchem. J., 2019, 144, 495–499.
96. M. Ruiz-de-Cenzano, A. Rochina-Marco, M. L. Cervera and M. de la Guardia, Biol. Trace Elem. Res., 2017, 180, 355–365.
97. P. Cava-Montesinos, A. de la Guardia, C. Teutsch, M. Luisa Cervera and M. de la Guardia, J. Anal. At. Spectrom., 2004, 19, 696–699
98. B. Brookman and I. Mann (eds.) Eurachem Guide: Selection, Use and Interpretation of Proficiency Testing (PT) Schemes (3rd ed. 2021). (https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/EPT_2021_P1_EN.pdf, accesat 13 Februarie 2025)
99. E. Hansen, N. H. Nilsson, D. Lithner and C. Lassen, Institutul Tehnologic Danez, Vejle, Danemarca, 2013 (https://www.byggemiljo.no/wp-content/uploads/2014/10/72_ta3017.pdf, Accesat: 15 decembrie 2022).
100. A. Turner and M. Filella, Environ. Int., 2021, 156, 106622
101. R. Prajapati, K. Kohli, S. K. Maity and B. K. Sharma, Molecules, 2021, 26, 3175.
102. M. K. Eriksen, K. Pivnenko, M. E. Olsson and T. F. Astrup, Waste Manag., 2018, 79, 595–606.
103. S. L. Zhang, J. Q. Wang, X. Liu, F. J. Qu, X. H. Wang, X. R. Wang, Y. Li and Y. K. Sun, TRAC Trends Anal. Chem., 2019, 111, 62–72.
104. E. Liwarska-Bizukojc, Sci. Total Environ., 2021, 795, 148889.
105. S. Tang, P. P. Sun, S. J. Ma, W. Jin and Y. P. Zhao, J. Hazard. Mater., 2023, 442, 130037.
106. C. W. Dunnett, J. Am. Stat. Assoc., 1955, 50, 1096–1121.
107. Commission Regulation (EU) No 10/2011, Off. J. Eur. Union, 2011, L12, 1–89. Versiunea consolidată actuală la 31 august 2023.
108. European Parliament și Council, Directive 94/62/EC, Off. J. Eur. Commun., 1994, L365, 10–23.
109. Commission Regulation (EU) 2020/1245, Off. J. Eur. Union, 2020, L288, 1–17.
110. European Parliament și Council, Directive 2009/48/EC, Off. J. Eur. Union, 2009, L170, 1–37.
111. Commission Regulation (EU) Directive 2002/95/EC, Off. J. Eur. Union, 2003, L37, 19–23.

Mulțumiri

Doresc să îmi exprim recunoștința profundă față de toți cei care m-au susținut, îndrumat și încurajat pe parcursul realizării experimentelor științifice și a elaborării tezei de doctorat.

Mulțumesc pentru bursa oferită de Universitatea Eötvös Loránd (ELTE), Budapesta, Ungaria, prin intermediul Institutului Universitar Maghiar din Cluj-Napoca (Kolozsvári Magyar Egyetemi Intézet – KMEI), în cadrul proiectului, „Pentru cetățeni maghiari, în țara de origine”, nr. proiect 202021_szf_tan_tam_erdely/5788/69, 2020-2021. Mulțumesc de asemenea, pentru bursa primită în cadrul proiectului “Optimization of chemical vapor generation conditions for multielemental determination by high resolution continuum source atomic absorption spectrometry”, sub finanțarea WORLD FEDERATION OF SCIENTISTS (WFS), Geneva, Elveția, prin National Scholarship Program, 2021-2022.

Exprim întreaga mea recunoștință față de coordonatorul tezei de doctorat, Prof. Univ. Dr. Ing. Tiberiu Frențiu, pentru îndrumarea științifică, răbdarea cu care m-a ghidat, sprijinul și încurajarea constantă, acordate în realizarea acestei teze de doctorat. Apreciez nu doar cunoștințele și expertiza pe care le-a împărtășit, ci și modelul de rigoare științifică pe care l-am învățat sub îndrumarea sa. Îi mulțumesc pentru încrederea acordată!

Sincere mulțumiri membrilor comisiei de îndrumare: Conf. Dr. Michaela Lucia Ponta, Prof. Dr. Habil. Ing. Claudia Valentina Cimpoiu, Lect. Univ. Dr. Dorina Casoni și Lect. Univ. Dr. Norbert Thomas Muntean, pentru cunoștințele profesionale și abilitățile experimentale împărtășite, precum și pentru sfaturile oferite în timpul susținerii referatelor de cercetare și presusținerii tezei.

Mulțumesc, de asemenea, domnului Conf. Univ. Dr. Habil. Augustin-Cătălin Moț, care a acceptat să fie președintele comisiei pentru susținerea publică a tezei de doctorat, respectiv referenților Prof. Univ. Dr. Romeo-Iulian Olariu (Universitatea Alexandru Ioan Cuza, Iași), CSI Dr. Erika Andrea Levei (INCDO-INOE 2000, Filiala Institutul de Cercetări pentru Instrumentație Analitică ICIA, Cluj-Napoca) și Conf. Univ. Dr. Anamaria Delia Hosu (Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca), pentru verificarea tezei de doctorat și pentru contribuția lor la îmbunătățirea acesteia.

Nu în ultimul rând, mulțumesc profesorilor și colegilor de la Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Cluj-Napoca, pentru sprijinul acordat și contribuția lor la formarea mea profesională. În mod special, îi evidențiez pe Lect. Univ. Dr. Norbert Thomas Muntean și Lect. Univ. Dr. Enikő Covaci.

Dedic această teză familiei mele. În mod deosebit, mulțumesc părinților mei, Szeredai Ildikó și Szeredai Ferenc, pentru sprijinul lor necondiționat, și doresc să îmi exprim recunoștința profundă și dragostea față de ei. Sunt recunoscătoare fraților mei, și surorii mele, care au fost mereu aproape.

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

Nr.	Articol	Factor de impact	Factor relativ de influență
1	B. D. Szeredai , T. Frentiu, M. Ponta, N. Muntean and E. Covaci High-resolution continuum source quartz tube/flame atomic absorption spectrometry method with broad applicability for the comprehensive assessment of selected toxic elements content in recyclable (bio)plastic materials <i>Spectrochim. Acta, Part B</i> , 2024, 218 , 106995.	3,2 (Q1) (Locul 9)	0,555 (Q2) (Locul 3)
2	B. D. Szeredai , T. Frentiu, N. Muntean, A-I. Dudu and E. Covaci High-resolution continuum source quartz tube atomic absorption spectrometry for the determination of As, Sb, Bi, Hg, Se and Te in food and environmental matrices after chemical vapor generation <i>J. Anal. At. Spectrom.</i> , 2025, doi.org/10.1039/D4JA00468I	3,1 (Q1) (Locul 8)	0,638 (Q1) (Locul 10)

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

Nr.	Conferințe internaționale	Mod de diseminare
1	B. D. Szeredai , T. Frentiu, N. Muntean Multielementális (As, Bi, Sb, Se, Te, Hg) hidridgeneráláson alapuló meghatározás kidolgozása folytonos fényforrásos atomspektroszkóp segítségével Optimization of chemical vapor generation conditions for multi-elemental determination by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry <i>28th International Conference on Chemistry</i> , 27 – 29.10.2022, Oradea	Prezentare orală