

RAPORT DE DEMOSTRARE

privind utilitatea metodelor eco-scală UVCV- μ CCP-OES validate pentru determinarea și specierea mercurului în probe de mediu și de alimente

Date de identificare proiect:

Denumirea proiectului: Metode eco-scală de determinare și speciere a Hg prin derivatizare UV fotoindusă și detecție cu un sistem spectrometric experimental complet miniaturizat (ECOSPEC)

Tipul proiectului: PED

Programul: P2. Creșterea competitivității economiei românești prin cercetare, dezvoltare și inovare. Subprogramul 2.1.

Cod Proiect: PN-III-P2-2.1-PED-2016-0135

Durata Proiectului: 02.01.2017 – 02.07.2018

Sursa de finanțare: Autoritatea Națională pentru Cercetare Științifică CNDI-UEFISCDI

Parteneri:

Coordonator: Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca

Partener: Institutul Național de Cercetare și Dezvoltare Optoelectronică – INCDO-INOE 2000 Filiala Institutul de Cercetări pentru Instrumentație Analitică (ICIA) Cluj-Napoca

Demonstrația a fost organizată la sediul Institutului de Cercetări pentru Instrumentație Analitică (ICIA) Cluj-Napoca în data de 15.03.2018, ora 10:00.

În vederea demonstrării utilității modelului experimental UVCV- μ CCP-AES la determinarea și specierea Hg în urme din probe de mediu și alimente au fost trimise invitații prin Fax sau e-mail (formular anexat) la următoarele facultăți și instituții:

1. Universitatea Babeș-Bolyai, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică Cluj-Napoca
2. Universitatea Babeș-Bolyai, Facultatea de Știința Mediului Cluj-Napoca
3. Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, Facultatea de Ingineria Materialelor și a Mediului

4. Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, Facultatea de Electronică, Telecomunicații și Tehnologia Informației
5. Institutul Național de Cercetare și Dezvoltare Optoelectronică – INCDO-INOE 2000 Filiala Institutul de Cercetări pentru Instrumentație Analitică (ICIA) Cluj-Napoca
6. Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Izotopice și Moleculare (INCDTIM) Cluj-Napoca
7. Administrația Bazinală de Apă Someș-Tisa Cluj-Napoca
8. Compania de Apă Someș S.A. Cluj-Napoca
9. Consiliul Județean Cluj – Direcția Urbanism și Amenajarea Teritoriului – Compartimentul Mediu

Pe lângă reprezentanții partenerilor de proiect au fost prezenți cadre didactice de la Universitatea Babeș-Bolyai, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Facultatea de Știința Mediului, Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, precum și reprezentanți din partea Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Izotopice și Moleculare (INCDTIM), Administrația Bazinală de Apă Someș-Tisa Cluj-Napoca, Compania de Apă Someș S.A. Cluj-Napoca și Consiliul Județean Cluj. (Lista cu participanții și semnăturile anexată).

Cu această ocazie a fost desemnată o comisie de validare demonstrație formată din:

Președinte comisie

Prof. Dr. Tiberiu Frențiu, director de proiect

Membrii Comisiei:

1. Prof. Dr. Dorin Petreuş, Universitatea Tehnică Cluj-Napoca
2. Prof. Dr. Alexandru Ozunu, Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca
3. Prof. Dr. Valer Micle, Universitatea Tehnică Cluj-Napoca
4. Dr. Chim. Raluca Hațegan, Consiliul Județean Cluj-Napoca
5. C.S. I Dr. Cecilia Roman, ICIA Cluj-Napoca, reprezentat partener în proiect

Partea I. Prezentarea proiectului și stadiul de realizare

Ședința de demonstrare a început cu prezentarea proiectului de către directorul de proiect, Prof. Dr. Habil. Tiberiu Frențiu. A fost prezentată sursa de finanțare, persoanele cheie din partea coordonatorului și partenerului de proiect, încadrarea proiectului în domeniu, obiectivele, rezultatele așteptate și obținute, respectiv modul de diseminare al acestora. S-a prezentat obiectivul general a proiectului, și anume dezvoltarea și validarea de metode analitice de înaltă

sensibilitate, excelent verzi pentru determinarea mercurului total și specierea sa sub formă de specii anorganice (Hg^{2+}) și organice (CH_3^+). Acest scop a avut patru obiective specifice: 1. Stabilirea condițiilor optime pentru integrarea componentelor și operarea sistemului experimental miniaturizat de laborator la nivel TRL4; 2. Evaluarea performanțelor analitice a metodelor de laborator eco-scală pentru determinarea și specierea Hg ca Hg^{2+} și CH_3Hg^+ prin UVCV- μCCP -OES folosind instrumentația miniaturizată; 3. Dezvoltarea și validarea noilor metode eco-scală de laborator la nivel TRL4 utilizând UVCV- μCCP -OES pentru analiza probelor de mediu și alimente, și compararea cu cerințele legislației Europene și metode clasice (CV-AFS, TD-AAS și CV-ICP-OES); 4. Demonstrarea utilității metodelor eco-scală UVCV- μCCP -OES validate pentru determinarea și specierea mercurului în probe de mediu și alimente; elaborare proceduri standard de operare. Primele trei au constituit obiectivele primei etape a proiectului (2017, 12 luni), pe când a patra este obiectivul etapei a doua (2018, 6 luni).

S-a prezentat în primul rând modelul experimental (TRL4) UVCV- μCCP -OES cu/fără preconcentrare pe filament de aur și elementele componente folosite la determinarea mercurului sub diferite specii. A fost subliniat că preconcentrarea analiților este esențială mai ales în cazul probelor de apă și alimente (legume, fructe) cu conținut scăzut de mercur, datorită faptului că prin preconcentrare limita de detecție a metodei scade foarte mult, de la $3,5 \text{ ng mL}^{-1}$ la $0,1 \text{ ng mL}^{-1}$.

Prima metodă dezvoltată în cadrul proiectului a fost determinarea CH_3Hg^+ printr-un procedeu elaborat de Comisia Europeană pentru determinarea acestei specii prin spectrometria de absorbție atomică cu desorbție termică (TDAAS) și aplicată pe instrumentația miniaturizată. S-a descris procedura simplă bazată pe dubla extracție lichid-lichid prin care analitul este separat de matrice și este extras în final într-o soluție apoasă de L-cisteină. S-au prezentat în continuare condițiile de lucru optimizate (concentrația acidului formic, timpul de iradiere, debitul de Ar și înălțimea de observare), rezultatele validării și evaluării performanțelor analitice (limita de detecție, limita de determinare, precizia, acuratețea, raportul semnal-zgomot, coeficientul de corelație), respectiv rezultatele obținute în comparație cu metoda TDAAS și legislația în vigoare. Rezultatele obținute în urma validării satisfac cerințele legislației europene, respectiv rezultatele obținute pentru probe au fost comparabile cu cele obținute cu TDAAS.

În continuare s-a prezentat metoda excelent verde de determinare a Hg total prin extracție cu acid formic în baia de ultrasunete, derivatizare fotoindusă și detecție prin emisie atomică utilizând sistemul experimental miniaturizat prezentat anterior. S-a arătat că și de data aceasta performanțele analitice obținute au fost comparabile cu metodele clasice de determinare a mercurului total (SnCl_2 -CV-AFS, SnCl_2 -CV-ICP-OES), respectiv cu metoda dezvoltată în anii precedenți pentru determinarea Hg total cu SnCl_2 și instrumentație miniaturizată de plasmă cuplată capacitiv (SnCl_2 -CV- μCCP -OES). Astfel, s-a obținut o limită de detecție de $3,5 \text{ ng mL}^{-1}$ în proba lichidă pentru metoda fără preconcentrare și $0,1 \text{ ng mL}^{-1}$ pentru metoda cu preconcentrare pe filament de aur. Rezultatele obținute în urma validării metodei cu materiale certificate, respectiv prin compararea rezultatelor obținute pentru probe reale cu metodele clasice de analiză au demonstrat o corelație foarte bună cu acestea.

Au fost prezentate în continuare două metode de speciere pe Hg^{2+} și CH_3Hg^+ . Prima metodă a presupus determinarea metilmercurului și mercurului total, iar prin diferență obținerea concentrației pentru mercurul anorganic. Procedura implică determinarea metilmercurului folosind extracția lichid-lichid amintită anterior, și determinarea mercurului total din probe mineralizate cu HNO_3 și H_2O_2 și măsurate folosind $\text{SnCl}_2\text{-CV-}\mu\text{CCP-OES}$. A doua metodă a constat în determinarea atât a mercurului total cât și cea a mercurului anorganic din probe extrase cu acid formic utilizând metoda $\text{UV/VIS-PVG-}\mu\text{CCP-OES}$. S-a evidențiat faptul că această metodă de speciere îndeplinește multe din cerințele chimiei analitice verzi, cel mai important fiind eliminarea reactivilor de derivatizare toxici și instabili, metoda este printre puținele metode verzi de determinare a mercurului.

S-a menționat în continuare faptul că în etapa a II-a (2018, 6 luni) se are în vedere implementarea noilor metode eco-scală $\text{UV-PVG-}\mu\text{CCP-OES}$ pe probe reale de alimente și mediu, de asemenea va fi demonstrată utilitatea și capacitățile analitice a echipamentului și vor fi elaborate proceduri standard de operare pentru specierea mercurului.

În final, directorul de proiect, Prof. Dr. Tiberiu Frențiu, a arătat că rezultatele au fost publicate în 3 articole ISI cu suma factorilor de impact 8,681, 2 articole în volumul Proceedings of the 44th International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering, respectiv au fost prezentate prin patru postere la două conferințe internaționale, o prezentare orală și au fost trimise spre publicație încă 2 articole. Astfel, rezultatele propuse în proiect au fost depășite.

După prezentare au avut loc discuții între directorul de proiect, Prof. Dr. Tiberiu Frențiu și participanți. Doamna C.S. I Dr. Cecilia Roman, Prof. Dr. Petreuş Dorin și Prof. Dr. Alexandru Ozunu au apreciat rezultatele obținute. În continuare doamna Cecilia Roman a evidențiat că deși cercetările privind determinarea mercurului din alimente decurg de foarte mult timp, totuși este de mare actualitate datorită efectului foarte toxic al acestuia asupra organismului uman, în special asupra sistemului nervos. Printre altele, doamna Dr. Cecilia Roman a mai apreciat faptul că în cadrul proiectului au fost implicați mulți studenți, rezultatele fiind incluse în lucrări de licență și disertație, respectiv studenții sunt autori pe lucrările științifice, ceea ce le conferă în viitor un ajutor în găsirea unui loc de muncă în domeniul cercetării.

Partea II. Demonstrații practice

În partea a 2-a a întâlnirii a fost demonstrată utilitatea modelului experimental $\text{UVCV-}\mu\text{CCP-OES}$ prin specierea mercurului pe Hg total și metilmercur din două materiale certificate (pește și apă). Proba de pește, cu scopul determinării Hg total, a fost extrasă cu acid formic în baia de ultrasunete, iar metilmercurul printr-o dublă extracție lichid-lichid, conform procedurilor descrise la prezentarea proiectului de către Prof. Dr. Habil. Frențiu Tiberiu. Demonstrația practică a fost realizată de Drd. Covaci Enikő, membră în cadrul proiectului din partea Coordonatorului UBB.

Utilitatea modelului experimental UVCV- μ CCP-OES pentru determinarea Hg total și CH_3Hg^+

Experimentele au fost realizate cu montajul prezentat în Figura 1. Utilitatea modelului experimental a fost demonstrată pe două probe certificate: file de pește (BCR-463) și apă reziduală (ERM-CA713). Din proba de pește s-a făcut specierea mercurului pe Hg total și metilmercur, iar din proba de apă s-a determinat mercurul total. Soluțiile utilizate și condițiile de lucru cu modelul experimental sunt centralizate în Tabelul 1.

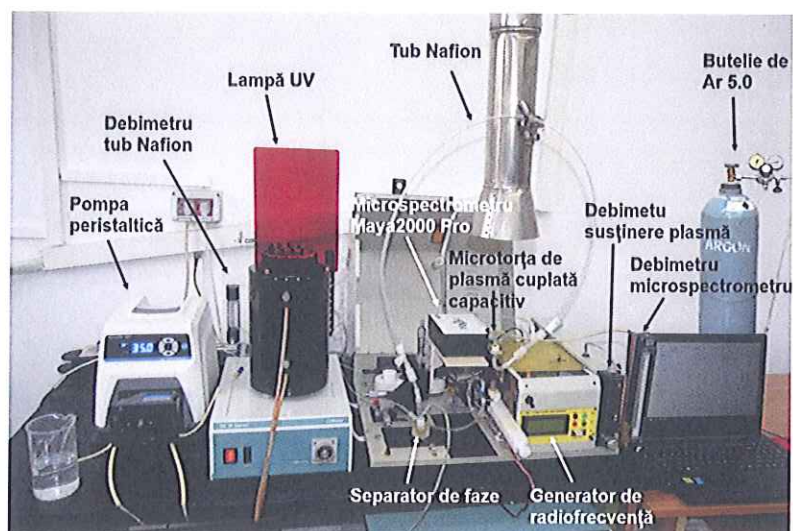


Fig. 1. Montajul experimental UVCV- μ CCP-OES

Tabel 1. Soluțiile utilizate la specierea Hg pe mercur total și metilmercur, respectiv condițiile de operare folosite pentru modelul experimental UVCV- μ CCP-AES

Soluțiile folosite la generarea vaporilor reci					
Soluții	Concentrații	Debit (mL min ⁻¹)	Timpul de iradiere (s)	Turație pompă (rot min ⁻¹)	Tub pompă peristaltică
Blanc	0,6 M HCOOH	10	5	70	Masterflex 06508-14
Etaloane	0 – 1 ng mL ⁻¹ Hg în mediu de 0,6 M HCOOH	10	5	70	Masterflex 06508-14
Probă	adusă în mediu de 0,6 M HCOOH	10	5	70	Masterflex 06508-14
Parametri instrumentali folosiți la operarea microplasmiei					
Putere		15 W			

Debit Ar susținere plasmă	100 mL min ⁻¹
Debit Ar Tub Nafion Perma Pure MD-050-48	50 mL min ⁻¹
Înălțimea de vizare	1,8 mm
Timpul de integrare	1 s
Lungime de undă Hg	253,652 nm

Determinările cantitative s-au realizat prin metoda calibrării externe. La început s-a arătat spectrul de fond a plasmei (Fig. 2) și creșterea liniei de mercur față de blanc (0,6 M HCOOH) în urma introducerii unui etalon de mercur 1 ng mL⁻¹ cu și fără corecție de fond (Fig.3, Fig. 4), după care s-a trasat curba de calibrare și s-a determinat CH₃Hg⁺ și Hg total din probele menționate anterior.

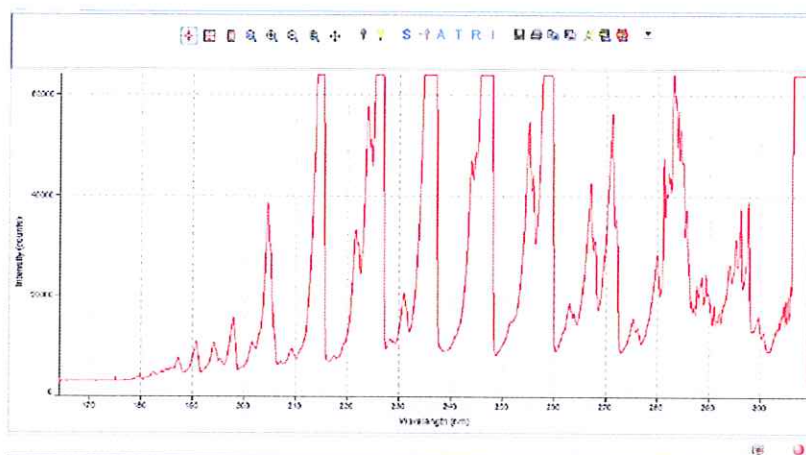


Fig. 2. Spectrul de fond a plasmei

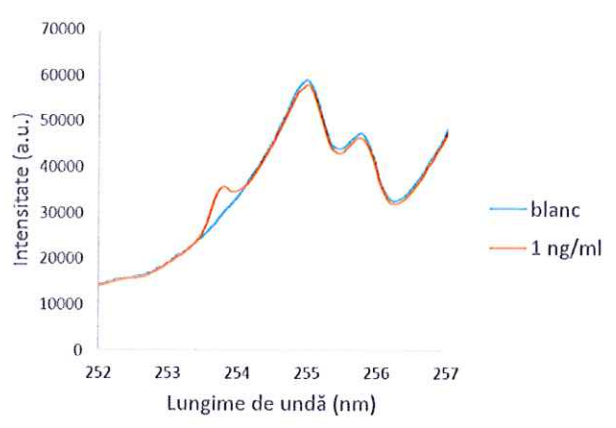


Fig 3. Spectrul de emisie a blancului și al unui etalon de 1 ng mL⁻¹ Hg²⁺ fără corecție de fond

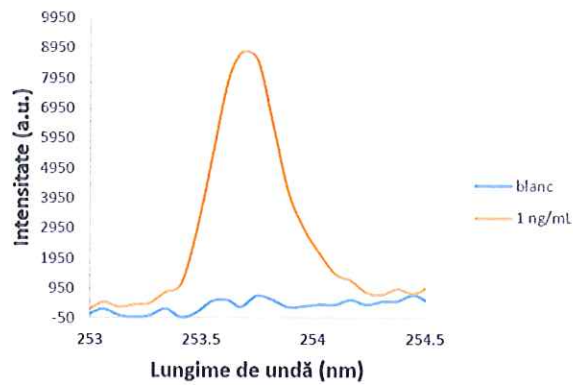


Fig 4. Spectrul de emisie a blancului și al unui etalon de $1 \text{ ng mL}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$ cu corecție de fond

Trasarea curbei de calibrare s-a realizat prin introducerea blancului și realizarea corecției de fond, iar semnalul obținut la linia de emisie a mercurului ($253,652 \text{ nm}$) a constituit primul punct pe curba de calibrare. După introducerea blancului au fost introduse restul etaloanelor în ordinea creșterii concentrațiilor. Coeficientul de determinare (R^2) obținut ($0,9996$) a demonstrat o liniaritate foarte bună (Fig. 5). Semnalele Hg sunt prezentate în Fig. 6.

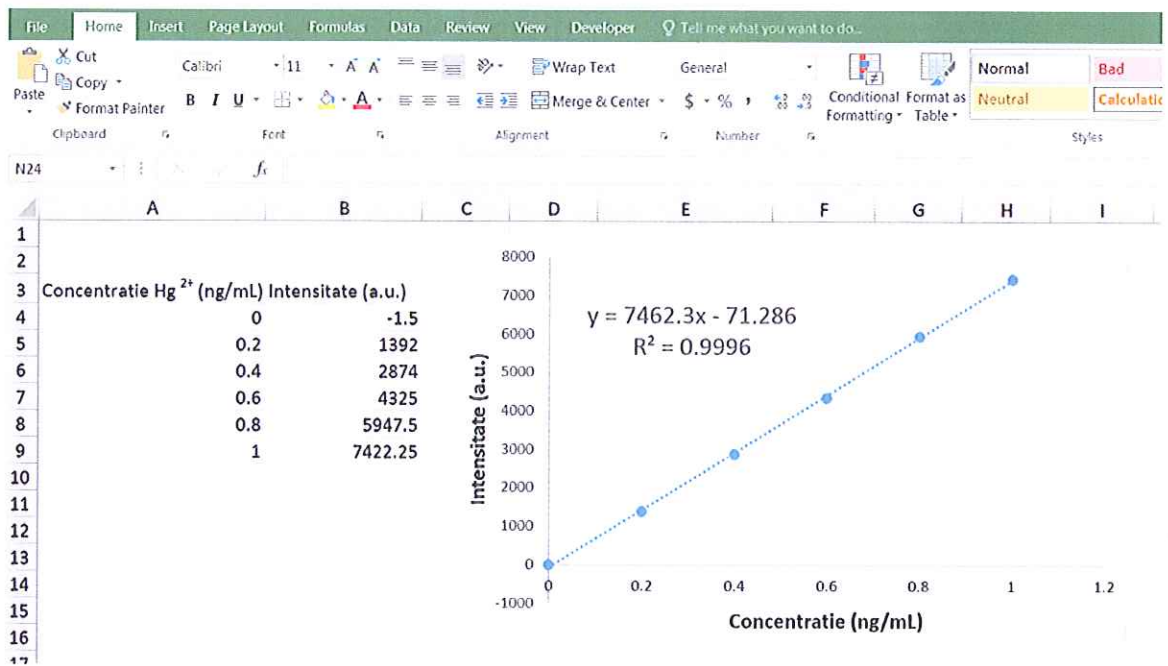


Fig. 5. Curba de calibrare a Hg

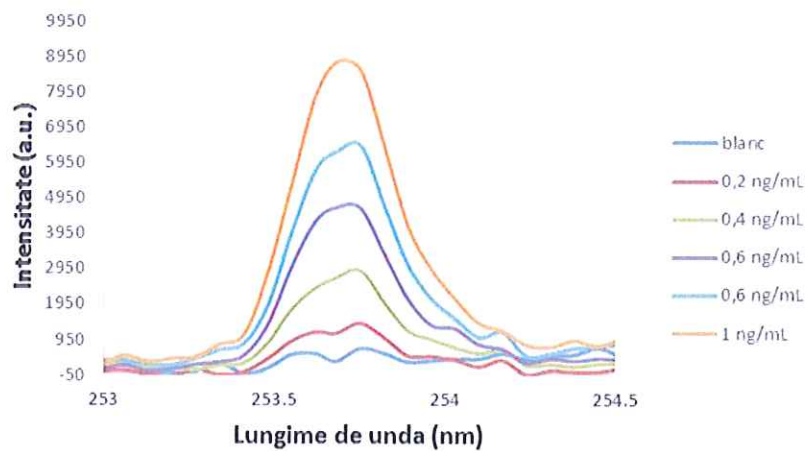


Fig. 6. Semnalele de emisie obținute pentru blanc și etaloane la linia de emisie a mercurului (253,652 nm)

Spectrul obținut pentru proba de pește BCR-463 și de apă sunt redată în Figurile 7-9. Rezultatele obținute au fost calculate cu un interval de încredere de 95% și au demonstrat grade de regăsire foarte bune (Tabelul 2).

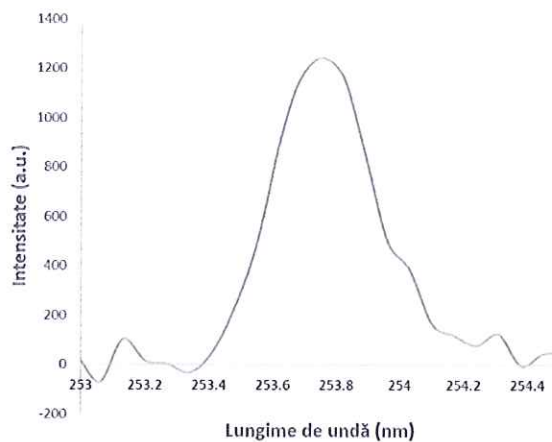


Fig.6. Spectrul de emisie a Hg total în proba BCR-463



Fig.7. Spectrul de emisie a Hg total în proba de apă ERM-CA713

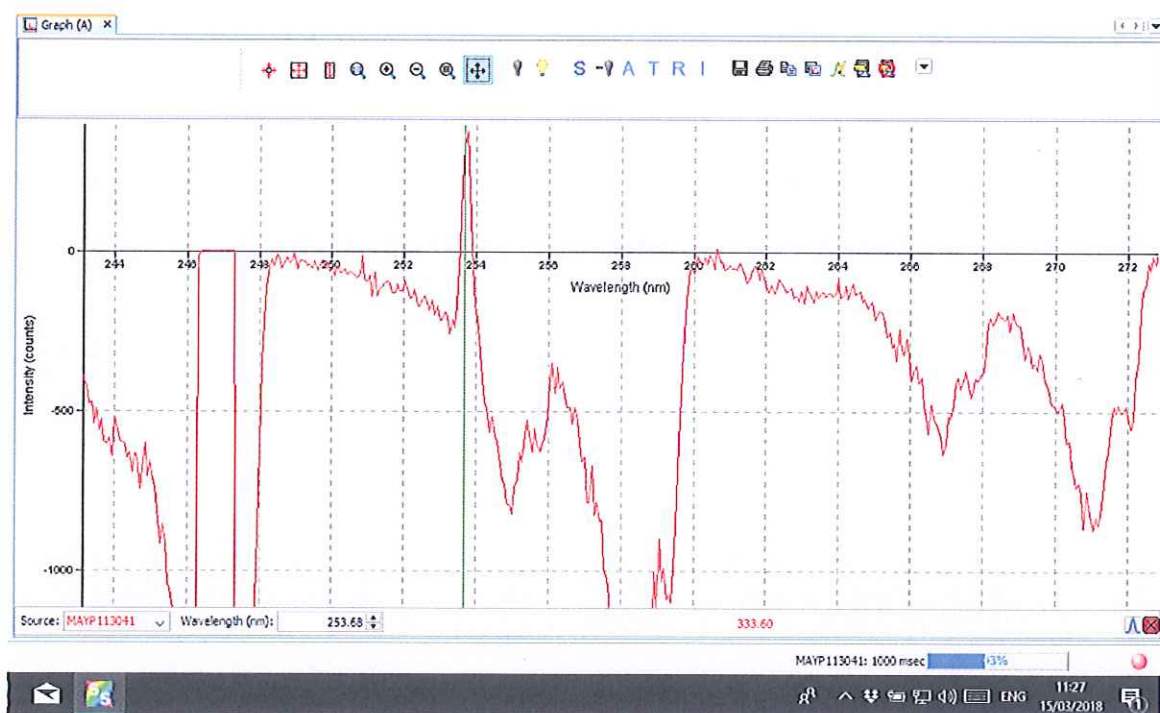


Fig. 8. Spectrul de emisie a CH_3Hg^+ în proba BCR-463

Tabel 2 . Rezultatele analizelor în probe CRM

Probă/Analit	Valoare certificată (mg kg ⁻¹)	Valoare găsită (mg kg ⁻¹)	Gradul de regăsire (%)
BCR-463 File de ton/Hg total	2,85±0,16	2,82±0,17	99±6
BCR-463 File de ton/CH ₃ Hg ⁺	3,04±0,16	3,11±0,19	102±6
ERM-713 Apă reziduală/Hg total	1,84±0,11	1,76±0,13	96±7

Pe durata experimentelor cu echipamentul miniaturizat UVCV- μ CCP-OES a funcționat corespunzător, semnalele au avut o repetabilitate bună, plasma a fost stabilă. Pe timpul demonstrației participanții au apreciat funcționalitatea modelului experimental și performanțele analitice obținute, respectiv utilizarea metodelor analitice eco-scală.

Concluzii.





1. Au fost prezentate cele 4 metode eco-scală dezvoltate pentru determinarea Hg cu instrumentație miniaturizată: 1. Determinarea CH₃Hg⁺ din alimente de origine marină; 2. Determinarea Hg total din alimente; 3. Specierea mercurului pe Hg²⁺ și CH₃Hg⁺ bazată pe diferența de reactivitate; 4. Specierea Hg în alimente de origine marină prin UV/VIS- μ CCP-OES.
2. A fost demonstrată utilitatea modelului experimental UVCV- μ CCP-OES pentru specierea Hg²⁺ și CH₃Hg⁺ din probe de pește
3. A fost demonstrată utilitatea modelului experimental UVCV- μ CCP-OES pentru determinarea Hg total din probe de apă
4. Curba de calibrare realizată în timpul demonstrației a avut coeficientul de determinare 0,9996, dovedind o liniaritate foarte bună
5. Rezultatele specierii de mercur au demonstrat precizii (RSD) în domeniul 5-13 % și grade medii de regăsire în domeniul 96-102 %.
6. Metodele de speciere a Hg bazate pe UVCV- μ CCP-OES prezintă o serie de avantaje, precum consum redus de Ar, putere mică pentru generarea plasmei, eliminarea utilizării reactivilor toxici de derivatizare, etc.
7. Utilizarea unor soluții de Hg²⁺ pentru etalonare, ceea ce conferă metodei cu HCOOH rezultate bune pe scala eco.
8. Membrii comisiei au validat raportul de demonstrare.

Președinte comisie

Prof. Dr. Tiberiu Frențiu, director de proiect



Membrii Comisiei:

1. Prof. Dr. Dorin Petreuş, Universitatea Tehnică Cluj-Napoca 
2. Prof. Dr. Alexandru Ozunu, Universitatea Babeş-Bolyai Cluj-Napoca 
3. Prof. Dr. Valer Micle, Universitatea Tehnică Cluj-Napoca 
4. Dr. Chim. Raluca Hațegan, Consiliul Județean Cluj-Napoca 
5. C.S. I Dr. Cecilia Roman, ICIA Cluj-Napoca, reprezentat partener în proiect 

Încheiat azi, 15.03.2018



Invitație

METODE ANALITICE ECO-SCALA DE DETERMINARE ȘI SPECIERE A HG PRIN DERIVATIZARE UV FOTOINDUSA ȘI DETECȚIE CU UN SISTEM SPECTROMETRIC EXPERIMENTAL COMPLET MINIATURIZAT (ECOSPEC)

Stimată Doamnă/Stimate Domn, **Parteneriatul proiectului ECOSPEC** realizat prin colaborarea dintre *Universitatea Babeș-Bolyai, INCDO-INOE2000 filiala ICIA Cluj-Napoca* are plăcerea de a vă invita să participați la **ședința de demonstrare a utilității** modelului experimental pentru determinarea și specierea mercurului din probe alimentare și probe de mediu folosind metode ECO-SCALA bazate pe generarea fotoindusă a vaporilor de mercur și detecția cu un sistem analitic miniaturizat bazat pe microtorță de plasmă de mică putere. Evenimentul va avea loc joi, **15 martie 2018, ora 09:30, la INCDO INOE2000 filiala ICIA Cluj-Napoca, sala 103**. Evenimentul se adresează firmelor ce utilizează instrumente analitice în activitatea ce o desfășoară, universităților, institutelor de cercetare și agențiilor de mediu.

Ședința de demonstrare organizată la Cluj-Napoca își propune să vă ofere, cu ajutorul soluțiilor tehnice noi implementate, alternative pentru măsurarea și detectarea urmelor de mercur în probe de alimente și probe de mediu, eficientizarea costurilor de operare, optimizarea consumului de materiale și creșterea productivității.

Agenda evenimentului:

- **9³⁰-10⁰⁰ – Înregistrarea participanților**
- **10⁰⁰ – 11⁰⁰ – Prezentarea proiectului**
- **11⁰⁰- 11³⁰ – Prezentarea echipamentului UV-PVG-μCCP-AES**
- **11³⁰ – 12⁰⁰ – Pauză de cafea**
- **12⁰⁰ – 12³⁰ – Demonstrație cu UV-PVG-μCCP-AES**
- **12³⁰ - 13⁰⁰ – Discuții libere**

Vă rugăm să confirmați participarea dvs. la eveniment telefonic/fax la nr. 0264420667 sau printr-un email la kkeenniikkoo@yahoo.com până la data de 15 martie 2018, ora 15:00. Participarea la acest eveniment nu implică niciun cost din partea dumneavoastră.

Director de proiect,
Prof. univ. dr. Tiberiu Frențiu



TABEL NOMINAL

cu participanții la

"Ședința de demonstrație privind utilitatea metodelor eco-scală UVCV-μCCP-OES validate pentru determinarea și specierea mercurului în probe de mediu și alimente"

Nr. Crt.	Nume participant	Reprezentant instituție/companie	Telefon	Adresa e-mail	Semnătură
1	TRAI EMIL BOGDANU	CASA. SOMEȘ	0751411446	brilliant@bored.com@yahoo.com	Stik
2	FRATEGAN RALUCA	CONSILIUL JUDECLUJ	0757104559	roluca.ker@yandex.ru	Stik
3	ȘENIȚĂ MARIN	ICIT CLUJ-NAPOCA	0742858243	marin.senita@icia.ro	Stik
4	COBZA C SIMONA	FCC CLUJ-NAPOCA	0744.77.388.	codulco.cobza@yolote.com	Stik
5	MICLE VALER	Univ. Tehnică Cluj-N.	0741-160.316	valer.micle@univ.utej.ro	Stik
6	COZA CRISTINA	CAS SOMEȘ	0746 141 910	cozacriscina@yahoo.com	Stik
7	RUS ADNA	CAS SOMEȘ	0747957695	ana.marin@yolote.com	Stik
8	OMOTA MARIANA	CAS SOMEȘ.	0126354612	omota.maria@yolote.com	Stik
9	KALITĂRIESCU RASU	USR FSIM	0744659615	rasu.mihai@yolote.com	Stik
10	FETER IOANA	INCARTIM CLUJ.	0745366788	ioana.feter@yolote.com	Stik

11	OLIVIAN MARINCAS	INCOTIM CLUJ	0726695188	marincas-oli@yahoo.com	oli
12	ROBA CARMEN	UBB	0728261055	carmen.roba@webde.ro	
13	Petres Sorina	UTCCLUJ	0744529112	dai@petres.ro	
14	MOSNEAG CLAUDIA	COMPANIA DE APA ROMANIA	0742205994	claudiamosneag@petres.ro	
15	OZANU ALEXANDRA	UBB	0744768761	alexandru.ozan@yahoo.com	
16	Felice Alexandru	ASPA Somen Tisa	0743156501	alexandru.felice@dot.ro	
17	Helga Aurelia	CHAS SA	0746198320	helga@chasa.ro	
18	Munteanu Nubert	UBB	0730340730	nubert@igmail.com	
19	Borasi Eugenia	UCRUR	0745852348	eborasi@ch.ro	
20	Pakau Remigita	UBB	0742068239	remigita.pakau@yahoo.com	

21. BUIER REGINA
 22. FELICIA KATALIN
 23. VIZI XENIA
 24. HADU KRISTIA
 25. Stali Alexandru
 26. Coraci Emiso
 27. ANGYUS SIMION BOGDAN
 28. BABUTAN IULIA
- 07522594777 reginabui@gmail.com Bucuresti
 0742974545 felicia.katalin94@gmail.com Bucuresti
 07536858774 xenia.vizi@yahoo.com Bucuresti
 0752110501 haidu-kristia@yahoo.com Bucuresti
 0758284771 stali_alexandru@yahoo.com Bucuresti
 0751696180 keeeniikka@yahoo.com Bucuresti
 0745613916 BOGDAN.ANGYUS@GMAIL.COM Bucuresti
 0748456369 babutan.iulia@yahoo.com Bucuresti
- (Handwritten signatures and names are present in the right margin, including 'oli', 'carmen.roba', 'dai', 'claudiamosneag', 'alexandru.ozan', 'felice', 'helga', 'nubert', 'eborasi', 'remigita.pakau', 'regina', 'felicia.katalin', 'xenia.vizi', 'haidu-kristia', 'stali_alexandru', 'keeeniikka', 'BOGDAN.ANGYUS', and 'babutan.iulia'.)*