

ANEXA Nr. 1

La Ordinul Nr. 6199/2020 (M.O. nr. 13/2021)

**Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru
Ecologie Industrială – ECOIND**
CUI 3268360

**EXTRAS DIN REGISTRUL DE EVIDENȚĂ
A REZULTATELOR ACTIVITĂȚILOR DE CERCETARE-DEZVOLTARE
ANUL 2025 – REZULTATE CD FINALE**

INCD ECOIND**Fisa de evidenta a rezultatelor activitatilor de cercetare-dezvoltare**

Nr. A 5.2.2

Anul: 2025

Avizat – Consiliul Științific,

Sef departament/laborator/compartiment/sucursala

Dep/lab/suc DCP-AINS

Centrul de cost AINS-C-NUC-TRANS5

A. Date generale

Denumirea proiectului	Metode/metodologii pentru identificarea structurala, confirmare chimica si cuantificare analitica a contaminantilor emergenti antropici in diverse componente de mediu in conformitate cu noile directive europene de mediu, cod PN 23 22 01 01, ECOTRANS, Faza 5.2, Activitatea 5.2.2, perioada de derulare a proiectului 03.01.2025 – 12.06.2025			Categoria de proiect	Proiect Nucleu
Contract de finanțare	Nr. 3N/ 2022, AA 8/2025	Data începere	03.01.2023	Plan / Program / Competiție	Program Nucleu, ENVIRON-RES
		Data finalizare	09.12.2026		
Valoarea totală a proiectului (include și alte surse) / DCP-AINS / anul 2025	2889924.81 lei, din care: 1267683.62 lei / faza nr. 5.2 din care: 422548.62 lei/rezultat 5.2.2			Valoarea contractului de finanțare (buget de stat) / INCD ECOIND / anul 2025	9427588,81lei / 2025
Rezultatul cercetării aparține	INCD-ECOIND				Conform art nr. 4 din contractul nr. 3N/2022

B. Date specifice

1. Denumirea rezultatului	Metoda cantitativa pentru detectia si cuantificarea haloacetaldehidelor din ape supuse potabilizarii utilizand tehnica GC-MS	
2. Categoria rezultatului*	Rezultat final	Caracteristici ale rezultatului final / intermediar

Pentru dezvoltarea și validarea metodei de determinare a acetaldehidelor halogenate din probe de apă potabilizată s-au utilizat GC-MS/MS Thermo TSQ 8000 Evo – cromatograf de gaze, GC 1310, cuplat cu spectrometru de masă cu triplu quadrupoli dispusi în tandem, utilizat pentru identificarea și cuantificarea compusilor și un sistem de extracție în fază solidă compatibil cu autosampler robotizat Triplus RSH. Ca MRC-uri s-au utilizat cloral hidrat 1000 mg/L în metanol; dicloroacetaldehidă hidrat 100mg și dibromocloroacetaldehidă 50mg. Identificarea timpilor de retenție s-a realizat prin analiza unei soluții concentrate. Cromatograma full scan pentru aldehidele studiate este prezentată în figura 1.

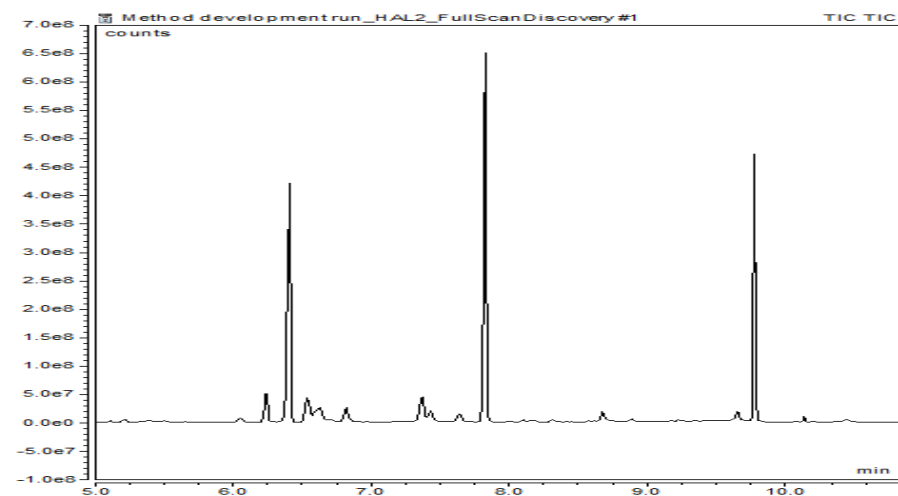


Fig. 1. Cromatograma full scan pentru aldehidele studiate

Pentru extracție a fost utilizată o fibră SPME tip DVB/CAR/PDMS (divinilbenzen/carboxen/polidimetilsiloxan). Testările au fost realizate utilizând probe sintetice conținând 100 $\mu\text{g/L}$ HAL în apă ultrapură, evaluând diferite condiții de temperatură și timp de expunere. Condițiile optime de extracție stabilite în urma testelor experimentale sunt: volum de probă de 10 mL, saturate cu 2 g NaCl; timp de incubare: 30 min; temperatură de incubare: 50°C; viteză de agitare: 500 rpm.

În scopul evaluării linearității răspunsului analitic funcție de concentrație, au fost pregătite probe cu conținut de HAL între 1 și 15 $\mu\text{g/L}$ în apă ultrapură.

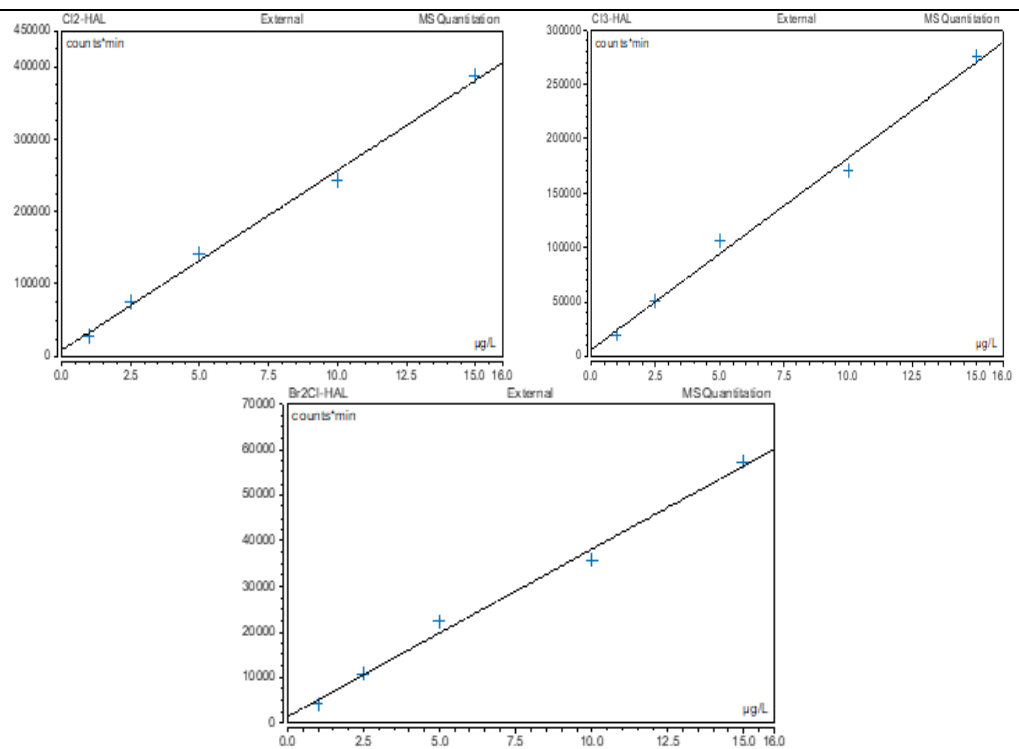


Fig. 2. Curbe de calibrare pentru dicloroacetaldehida, tricloroacetaldehida si clorodibromoacetaldehida ini intervalul de concentratii 1-15 $\mu\text{g/L}$

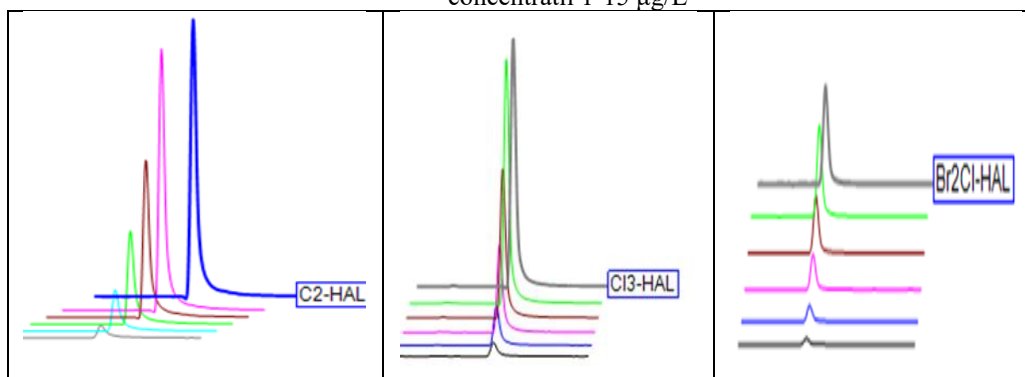


Fig. 3. Semnalul analitic pentru dicloroacetaldehida, tricloroacetaldehida si clorodibromoacetaldehida ini intervalul de concentratii 1-15 $\mu\text{g/L}$

	<p>Evaluarea performantei analitice s-a realizat utilizand 6 solutii sintetice aditionate cu cate 1 µg/L din fiecare compus studiat. In urma testarilor au fost stabilite limite de cuantificare intre 200 si 300 ng/L (Tabelul 1).</p> <p style="text-align: center;">Tabelul 1. Performantele analitice pentru analiza haloacetaldehidelor</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>Compus</th> <th>Ecuatie</th> <th>R²</th> <th>LOD (3s)</th> <th>LOQ(10s)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Dicloroacetaldehida</td> <td>24818x²+8483</td> <td>0.9975</td> <td>66ng/L</td> <td>220 ng/L</td> </tr> <tr> <td>Tricloroacetaldehida</td> <td>17635+ 6418</td> <td>0.9962</td> <td>54ng/L</td> <td>180 ng/L</td> </tr> <tr> <td>Dibromocloroacetaldehida</td> <td>3669x²+1433</td> <td>0.9962</td> <td>107ng/L</td> <td>357 ng/L</td> </tr> </tbody> </table> <p>Datele obtinute la evaluarea parametrilor de performanta indica faptul ca metoda dezvoltata corespunde unei metode adecvate pentru cuantificarea acetaldehidelor halogenate din probe de apa potabilizata.</p>	Compus	Ecuatie	R ²	LOD (3s)	LOQ(10s)	Dicloroacetaldehida	24818x ² +8483	0.9975	66ng/L	220 ng/L	Tricloroacetaldehida	17635+ 6418	0.9962	54ng/L	180 ng/L	Dibromocloroacetaldehida	3669x ² +1433	0.9962	107ng/L	357 ng/L
Compus	Ecuatie	R ²	LOD (3s)	LOQ(10s)																	
Dicloroacetaldehida	24818x ² +8483	0.9975	66ng/L	220 ng/L																	
Tricloroacetaldehida	17635+ 6418	0.9962	54ng/L	180 ng/L																	
Dibromocloroacetaldehida	3669x ² +1433	0.9962	107ng/L	357 ng/L																	
2.1.	Documentații, studii, lucrări [X]																				
2.4.	Procedee, metode [X]																				
3. Nivel de maturitate tehnologică (TRL) - TRL 4 - Validarea componentelor și/sau a ansamblului în condiții de laborator																					
4. Domeniul de Cercetare																					
4.3. Mediu																					
4.4. Sănătate																					
4.5. Agricultură, securitatea și siguranța alimentară																					
5. Domenii de aplicabilitate ⁶ 7 2 ; _ _ ; _ _																					
6. Caracterul inovativ ^{6.5} .	Serviciu nou[X]																				
Rezultatul este final si consta intr-o metoda analitica cantitativa simultana pentru detectia haloacetaldehidelor prin SPME-GC-MS/MS din probe de apa potabilizata.																					

Responsabil de proiect

Dr. ing. Gabriela-Geanina VASILE

INCD ECOIND**Fisa de evidenta a rezultatelor activitatilor de cercetare-dezvoltare**

Nr. A 5.2.1

Anul: 2025

Avizat – Consiliul Științific,

Sef departament/laborator/compartiment/sucursala

Dep/lab/suc DCP-AINS

Centrul de cost AINS-C-NUC-TRANS5

A. Date generale

Denumirea proiectului	Metode/metodologii pentru identificarea structurala, confirmare chimica si cuantificare analitica a contaminantilor emergenti antropici in diverse componente de mediu in conformitate cu noile directive europene de mediu, cod PN 23 22 01 01, ECOTRANS, Faza 5.2, Activitatea 5.2.1, perioada de derulare a proiectului 03.01.2025 – 12.06.2025			Categoria de proiect	Proiect Nucleu
Contract de finanțare	Nr. 3N/ 2022, AA 8/2025	Data începere	03.01.2023	Plan / Program / Competiție	Program Nucleu, ENVIRON-RES
		Data finalizare	09.12.2026		
Valoarea totală a proiectului (include și alte surse) / DCP-AINS / anul 2025	2889924.81 lei, din care: 1267683.62 lei / faza nr. 5.2 din care: 845135 lei/rezultat 5.2.1			Valoarea contractului de finanțare (buget de stat) / INCD ECOIND / anul 2025	9427588,81 lei / 2025
Rezultatul cercetării aparține	INCD-ECOIND				Conform art nr. 4 din contractul nr. 3N/2022

B. Date specifice

1. Denumirea rezultatului	Metoda cantitativa pentru detectia si cuantificarea speciilor de As din sediment utilizand tehnica HPLC-ICP-MS	
2. Categoria rezultatului*	Rezultat final	Caracteristici ale rezultatului final / intermediar
	Calitatea sedimentului normata prin Ordin 161/2006 prevede o concentratie maxim admisa de 29 mg/kg As total. In studiile realizate in Romania s-au raportat valori situate sub limita maxim admisa in zone cum ar fi: valori medii de 12.5 mg/kg in sedimentul recoltat in lacul Tasaul (Marea Neagra); concentratii medii situate intre 11.5 si 28.2 mg/kg in raul Iza. Alte studii au raportat concentratii ridicate prezente	

in sedimentele analizate: valoare medie de 164 mg/kg As in raul Olt, valorile variind intre 10 si 240 mg/kg (2022); 160 mg/kg in raul Sasar, zona Baia-Mare, valorile variind intre 10,45 si 640 mg/kg (2024). Toate studiile au raportat continut total.

În mediul natural, formele dominante ale arsenului sunt speciile anorganice, arsenatul As(V) și arsenitul As(III), cea din urmă specie având o toxicitate mai ridicată și o mobilitate crescută comparativ cu prima.

Scopul acestei activitati a fost de a dezvolta si valida o metoda de detectie a speciilor de arsen (As (III), DMA, MMA si As (V)) din matrici solide (sediment) utilizand tehnica HPLC-ICP-MS.

Pentru determinarea celor 4 specii de arsen (**As(III), As(V), DMA, MMA**) au fost utilizate urmatoarele solutii etalon: solutie etalon As (III) – material de referinta certificat cu o concentratie de As (III) de 1000 mg/L in acid azotic 2,5%; solutie etalon As (V) – material de referinta certificat cu o concentratie de As (V) de 1000 mg/L in H₂O; soluție standard de acid dimetilarsinic – Material de referinta certificat cu o concentratie a As de 20,47 mg/kg ± 0,18 mg/kg; soluție standard de acid monometilarsonic - Material de referinta certificat cu o concentratie a As de 17,64 mg/kg ± 0,15 mg/kg.

Reactivii utilizati pentru prepararea fazei mobile au fost: carbonat de amoniu - solutie 20mM si solutie 50mM. Pentru faza mobila s-a utilizat un gradient de concentratie intre 20mM si 50 mM (tabel 1). Parametrii optimi de operare ai HPLC-ului si ICP-MS-ului sunt redati in tabelele 2 si 3.

Tabel 1. Gradient de concentratie pentru faza mobila

Timp (minute)	Coloana B (%) apa	Coloana C (%) carbonat de amoniu 50 mM	Debit (mL/min)	Presiunea maxima(bar)
0.00	60.0	40.0	1.00	600
1.00	60.0	40.0	1.00	600
2.50	0.00	100	1.00	600
20.0	0.00	100	1.00	600
20.1	60.0	40.0	1.00	600

Tabel 2. Conditii de operare ai HPLC-ului

Parametru	Valoare
Coloana:	Hamilton PRP x100, (4.1mm x 250 mm)
Debitul fazei mobile	1,0 mL/min
Temperatura coloanei	Temperatura ambientala
Volumul de proba injectat	75 µL
Timpul de analiza	25 minute
Numarul de injectii	1
Faza mobila	Gradient de concentratie intre 20mM si 50 mM

Tabel 3. Conditii de operare ai ICP-MS-ului

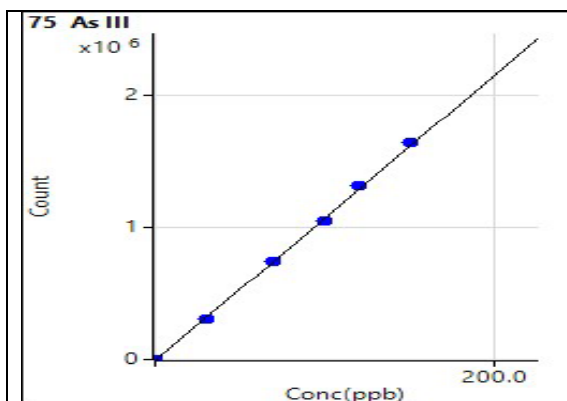
Parametru	Valoare
Puterea sursei de radio frecventa RF	1550 W
Pompa nebulizatorului	0,5 rps
Debit Ar plasma	15 L/min
Debit gaz auxiliar	1,0 L/min
Debit gaz purtator	1,1 L/min
Adancimea de prevelare	7,0 mm

Debitul He

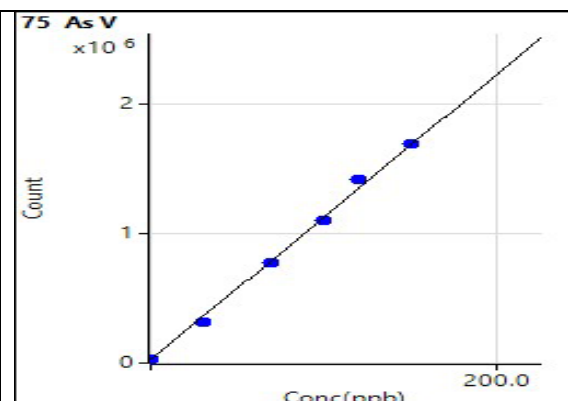
4,3 mL/min

Curba de etalonare s-a realizat in domeniul de concentratii 30-150 $\mu\text{g/L}$ (30, 70, 100, 120, 150).

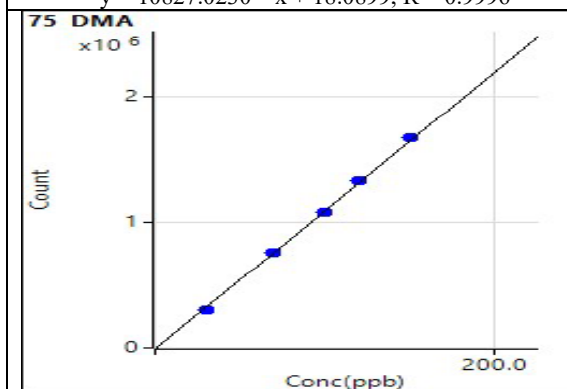
In figura 1 sunt prezentate dreptele de regresie pentru cele 4 specii ale arsenului (As (III), As (V), DMA si MMA) realizate in domeniul de calibrare cuprins intre 30 si 150 $\mu\text{g/L}$ (30, 70, 100, 120, 150). Coeficientii de determinare (R^2) s-au situat peste 0,9983 pentru toate cele patru specii determinate.



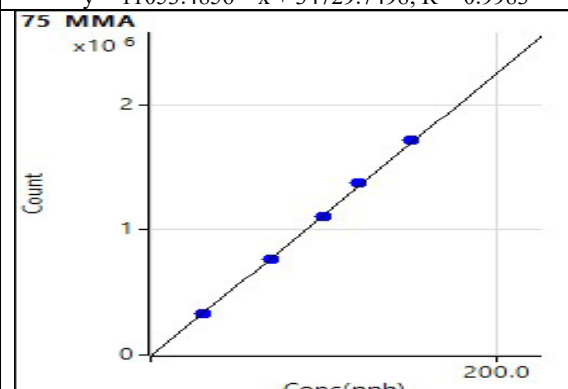
$$y = 10827.0230 * x + 18.0899, R = 0.9996$$



$$y = 11053.4856 * x + 34729.7498, R = 0.9983$$



$$y = 11059.727135 * x + 0.000000E+000, R = 0.9998$$



$$y = 11344.514991 * x + 0.000000E+000, R = 0.9996$$

Pentru determinarea repetabilitatii s-au analizat 10 probe de sediment blanc care s-au imbogatit cu o concentratie 100 $\mu\text{g/L}$ (solutie amestec etalon As (III), As (V), MMA si DMA) de catre un singur analist, in aceeasi zi, utilizand acelasi echipament si aceeasi metoda de lucru. Pentru determinarea preciziei intermediare au fost analizate 12 probe de sediment diferite imbogatite cu o concentratie 100 $\mu\text{g/L}$, in trei zile diferite, de catre 2 analisti diferiti, utilizand acelasi echipament si aceeasi metoda de lucru.

Recuperarea s-a realizat prin adaos de 200 µg/L mix peste o cantitate de 0,35g de sediment si un volum de 10 mL H₃PO₄ de concentratie 1 M. Probele au fost supuse ulterior unui program de extractie in digestorul cu microunde Ethos Up, la maxim 120°C si 1200 W. S-a estimat incertitudinea de masurare, luand in considerare precizia echipamentului, datele furnizate de producatori in certificatele materialelor de referinta ale analitilor, precizia intermediara, recuperarea, precizia balantei si a micropipetelor utilizate (Tabel 4).

Tabel 4. Parametrii de performanta determinati experimental pentru metoda HPLC-ICP-MS

Specie	LOQ, mg/kg	Randament recuperare (%)	RSD _r , %	RSD _{ri} , %	U _{ex} , %
As III	0,05	67,6	2,16	4,49	15,5
As V	0,07	91,0	0,88	3,09	14,8
DMA	0,06	65,9	1,28	6,51	16,5
MMA	0,06	90,1	1,06	4,04	15,6

Datele obtinute la evaluarea parametrilor de performanta indica faptul ca metoda dezvoltata corespunde unei metode adecvate pentru cuantificarea speciilor de As in probe de sediment.

2.1. Documentații, studii, lucrări [X]

2.4. Procedee, metode [X]

3. Nivel de maturitate tehnologică - TRL 4 - Validarea componentelor și/sau a ansamblului în condiții de laborator [X]

4. Domeniul de Cercetare

4.3. Mediu [X]

4.4. Sănătate [X]

4.5. Agricultură, securitatea și siguranța alimentară [X]

5. Domenii de aplicabilitate⁶

17112; |_|_|;|_|_|

6. Caracterul inovativ

6.5. Serviciu nou [X]

Rezultatul este final si consta intr-o metoda analitica cantitativa simultana pentru detectia speciilor As³⁺, As⁵⁺, MMA si DMA din probe de sediment prin HPLC-ICP-MS.

Responsabil de proiect

Dr. ing. Gabriela-Geanina VASILE