

# Metodă analitică performantă de extracție și determinare a formelor mobile ale cadmiului din soluri antropizate

GABRIELA VASILE<sup>1</sup>, LILIANA CRUCERU<sup>1</sup>, JANA PETRE, ION Gh. TĂNASE<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Ecologie Industrială, INCD - ECOIND, <sup>2</sup>os. Panduri, Nr. 90-92, 050663, București, Romania

<sup>2</sup> Universitatea București, Facultatea de Chimie, <sup>2</sup>os. Panduri, Nr. 90-92, 050663, București, Romania

*This paper proposes a good chemical method for extraction and determination of exchangeable forms of Cadmium from polluted soils. For the extraction method was used a buffer solution at pH= 7.3 containing a mixture of 0.1 mol/L TEA, 0.01 mol/L CaCl<sub>2</sub>, 0.005 mol/L DTPA (SR ISO 14870/2001). The report between soil and buffer solution is 1:10, enough to extract all mobile forms of Cd. This mixture extracts not only mobile forms of Cd, but also exchangeable forms of other elements (Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) and for this reason it was necessary to improve the report between soil and solution. For the determination of Cd was used the flame atomic absorption spectrometry standard method (SR ISO 8288/2001) which was adapted for the extraction of the mobile form of Cd with solution TEA, DTPA and CaCl<sub>2</sub>. The performance characteristics established during the „in-house” validation of the method indicates that the method is able to give good information about mobility of Cd from antropic soils and it was validated.*

*Keywords: mobile forms, Cd, soils, FAAS, “in-house” validation*

Ca rezultat al dezvoltării industriale accelerate din ultimele decenii, în mai multe zone ale lumii, expunerea populației la nivele ridicate de metale toxice, a avut ca efect producerea unor boli grave asupra persoanelor mai sensibile, cele mai afectate organe fiind rinichii (Cd) și sistemul nervos central în timpul dezvoltării fătului și a copilului (Pb și Hg). [1]

Creșterea concentrațiilor de Cd în solurile poluate din imediata vecinătate a unor unități industriale (minerit, metalurgie), se datorează și migrării poluantului din bătăturile sau haldele de deșeurii, depunerilor atmosferice ale materiilor în suspensie rezultate din arderea combustibilului fosil, incinerarea deșeurilor municipale. Condițiile climatice drastice din ultimii ani (ploi acide, procesul global de încălzire al planetei, inundații) au permis migrarea Cd în interiorul solului către pânza freatică poluând zonele limitrofe bătăturilor.

Astfel, a apărut necesitatea estimării mobilității cadmiului din astfel de soluri antropizate în cadrul studiilor de monitorizare a factorilor de mediu. Deoarece majoritatea cercetărilor realizate în țara noastră au vizat biodisponibilitatea metalelor din soluri de folosință agricolă, metoda utilizată pentru extracția cadmiului mobil din sol [2], se aplică acestui tip de sol nepoluat. Astfel, metoda utilizează un raport de extracție sol/soluție de 1:2 (m/v), ineficient pentru extracția formelor mobile ale metalelor din soluri puternic poluate. În principiu, procentul de extracție variază în funcție de pH-ul solului, structura geomorfologică a solului și de concentrația totală de metale. De exemplu, procentul de extracție din solurile cu pH neutru sau bazic este mai ridicat decât din soluri cu pH acid datorită mobilității mai scăzute a speciilor metalice [3].

În prima fază a cercetărilor s-au întreprins studii analitice complexe care să permită selectarea unei metode optime de extracție [3]. S-au comparat rezultatele experimentale obținute prin aplicarea unor metode de extracție recomandate în literatura de specialitate (extracție cu 1M MgCl<sub>2</sub> la un pH de 7 ± 0,2 și un raport sol/soluție de 1:10) [4] și a unor metode standardizate la nivel european și internațional [2, 5-7].

Soluțiile de extracție utilizate (amestecuri de săruri, acizi slabi, complexanți organici etc) nu sunt specifice pentru un anumit element, acestea extrăgând formele mobile ale mai multor elemente (ex. Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, etc). De aceea, este foarte important ca extracția să fie completă, astfel încât rezultatul analitic să fie corect.

Concluziile cercetărilor efectuate pe probe de soluri poluate, recoltate din zone miniere, soluri cu pH-uri atât acide cât și bazice și structura argiloasă au evidențiat faptul că metoda standardizată [2], care utilizează un raport de extracție de 1:2 nu asigură extracția completă a formelor mobile ale elementelor metalice într-o singură etapă de extracție. Metoda [7] care utilizează un raport între sol și soluția de extracție de 1:10 (m/v) asigură un raport suficient pentru a extrage cantități ridicate de metale mobile din soluri puternic poluate.

Folosirea metodei standardizate SR ISO 14870/01 (amestec de DTPA, TEA și CaCl<sub>2</sub> într-o soluție tamponată de pH=7,3) [2] la extracția formelor mobile ale elementelor metalice din solurile poluate se poate realiza prin aplicarea extracțiilor chimice succesive cu soluție de extracție tamponată proaspătă la un raport de extracție de 1 :2 (m/v) conform unei metode indicate în literatura de specialitate [8] (se fac mai multe extracții succesive până se constată că poluantul nu se mai găsește în soluția de extracție) sau prin mărirea raportului de extracție.

Experimentele analitice au continuat și au vizat stabilirea unui raport optim de extracție care să permită utilizarea metodei [2] aflată în vigoare în legislația națională [9]. Rezultatele cumulate ale extracțiilor succesive s-au comparat cu cele obținute prin utilizarea unei singure extracții, dar la un raport de extracție mai ridicat (1 :5, 1 :7, 1 :10, 1 :12). Valorile obținute în urma efectuării a 5 extracții chimice succesive sunt comparabile cu cele obținute la aplicarea într-o singură extracție chimică a raportului de extracție de 1 :10 (m/v). Un raport de extracție mai mare nu aduce modificări semnificative ale concentrațiilor formelor mobile, de aceea raportul de extracție de 1:10 este suficient de acoperitor pentru solurile puternic antropizate.

\* Tel.: (+40) 021 4103178 / 139

Parametru	Valoare	Parametru	Valoare
Abatere standard	100,54%	Bias	0,54%
Coeficient de variație (RSD)	1,54%	Domeniul de lucru	0,1 – 2,5 mg Cd /L
Repetabilitate	1,56 %	Precizie intermediară	1,59 %
Ecuatia dreptei	$y = 0,00547 + 0,10865 x$	Panta curbei de etalonare	$b = 0,10865$ unități absorbantă / $\text{mgL}^{-1}$
Coeficient de corelație	0,9992	Intersecția cu axa Y	0,00547
Limita de detecție	0,0078 mg/L	Limita de cuantificare	0,106 mg/L
Recuperare	Analist I: % Recuperare = 100,9 – 105 % Analist II: % Recuperare = 99,6 – 104,3 % Analist III: % Recuperare = 103 – 104,4 %		

**Tabelul 1**  
PARAMETRII DE PERFORMANȚĂ AI  
METODEI DE EXTRACȚIE A  
DETERMINARE A Cd DIN SOLURI  
ANTROPIZATE

În concluzie, folosirea unei singure faze de extracție reprezintă un avantaj major, deoarece extracția chimică succesivă necesită o perioadă de timp mai îndelungată pentru obținerea rezultatelor, de cel puțin 2 h pentru fiecare extracție [9].

Cercetările întreprinse au continuat cu validarea metodei dezvoltate în laborator pentru extracția și determinarea formelor mobile ale Cd.

Măsurările chimice de mediu sunt realizate cu scopul de a verifica conformitatea factorilor de mediu cu legislația, respectiv evaluarea poluării induse în mediu de activitățile industriale poluatoare. Costurile prelevărilor și ale analizelor sunt mari, dar implicațiile sociale și economice ale analizelor de mediu lipsite de exactitate pot fi mult mai grave, deoarece greșelile pot duce la erori nedetectate și implicit la identificarea incorectă a concentrațiilor impurificatorilor analizați.

Validarea unei metode stabilește prin studii sistematice de laborator că o metodă este adecvată cu scopul, caracteristicile de performanță ale acesteia fiind capabile să producă rezultate în acord cu cerințele problemei analitice.

Validarea unei metode analitice presupune evaluarea unor caracteristici de performanță ale metodei, cum ar fi: precizia (repetabilitate și reproductibilitate), exactitatea, sensibilitatea, specificitatea, domeniul (intervalul) de răspuns liniar, robustețea.

Lucrarea propune și validează o metodă de extracție a formelor mobile ale Cd printr-o procedură de extracție chimică simplă, standardizată [2], la care s-a modificat raportul de extracție în scopul asigurării eficienței extracției elementelor din soluri puternic antropizate. Determinarea cantitativă se realizează prin spectrometrie de absorbție în flacără [10] adaptată la soluția tamponată de extracție (amestec de DTPA, TEA și  $\text{CaCl}_2$ ). Metoda s-a supus unei proceduri de validare

## Partea experimentală

### Aparatură

Spectrometru de absorbție atomică ATI UNICAM tip 929, shaker.

### Reactivi chimici

Soluții Merck de etalonare de 1 g Cd / L pentru, acid clorhidric 37% (p.a. Merck), acid dietilentriamino-pentaacetic (DTPA) (p.a. Merck), clorură de calciu (p.a.

Merck), trietanolamină (p.a. Merck), soluția de extracție:  $c_{\text{TEA}} = 0,1$  mol/L,  $c_{\text{CaCl}_2} = 0,01$  mol/L,  $c_{\text{DTPA}} = 0,005$  mol/L,  $\text{pH} = 7,3 \pm 0,2$ .

### Mod de lucru

S-a folosit fracțiunea de e<sup>o</sup>antioane de sol, pretratate conform [11] care a trecut prin sita cu orificiu de 2 mm. O parte separată din e<sup>o</sup>antion este utilizată pentru a determina conținutul de apă [12].

Folosind o spatulă de material plastic s-au cântărit 5,00 g din e<sup>o</sup>antionul de probă și au fost transferate într-un recipient ciferă iod de 100 mL. S-a adăugat 50,0 mL de soluție de extracție cu ajutorul unui cilindru gradat. Recipientul închis etan<sup>o</sup> s-a agitat timp de 2 ore la  $(20 \pm 2)$  °C și la 40 rotații / min la un agitator. O porțiune din extract s-a decantat într-o fiolă de centrifugă și s-a centrifugat timp de 10 min la 3000 rot/min. S-a filtrat supernatantul folosind un filtru cu membrană cu porozitate de 0,45 μm. După separarea fazelor, extractul a fost colectat într-un flacon de polietilenă și s-a analizat în maxim 48 h. La fiecare serie de analize s-au executat extracții pentru proba martor, folosind același procedeu.

S-au realizat 10 soluții de etalonare pe domeniul 0,25-2,5 mg Cd/L în care s-a pus aceeași cantitate de soluție de extracție ca și în probele de sol și s-a aplicat aceeași procedură de extracție. Aceste soluții au fost utilizate la stabilirea domeniului de liniaritate și la calculul parametrilor de performanță ai metodei.

De asemenea, s-au preparat câte 10 soluții de etalonare pentru concentrațiile de 0,5 mg/L și 2,5 mg/L și s-au înregistrat valorile absorbției.

Pentru evaluarea unor parametri de performanță (abatere standard, coeficient de variație, repetabilitate) a fost necesar să se prepare alte 10 soluții dintr-o probă de concentrație cunoscută (2 mg Cd/L), utilizând un material de referință corespunzător.

Calculul preciziei intermediare a necesitat prepararea a câte 10 probe de concentrație cunoscută (2 mg Cd/L) de către 2 analiști diferiți, la un interval de o zi, măsurarea făcându-se cu același echipament și metodă de lucru.

Pentru determinarea limitei de detecție, a limitei de cuantificare și pentru stabilirea valorii inferioare a domeniului de lucru s-au preparat 5 probe blanc fortificate cu concentrația de 0,08 mg Cd/L și s-au determinat absorbțiile.

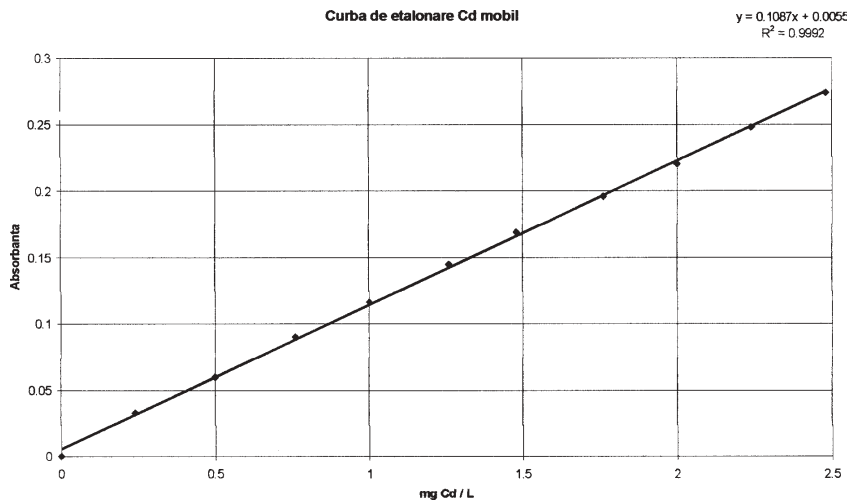


Fig. 1. Curba de etalonare pentru determinarea Cd mobil după extracție cu soluție tamponată de DTPA, TEA și  $\text{CaCl}_2$

Pentru stabilirea recuperării, trei analiști au extras în paralel Cd mobil dintr-o probă de sol poluată. Aceștia au adăugat în probă conținuturi cunoscute de Cd (0,4; 0,6; 0,8; 1,0 mg Cd/L) și au determinat apoi concentrațiile înregistrate.

### Rezultate și discuții

Rezultatele studiilor și experimentărilor sistematice de laborator, efectuate pentru validarea “in-house” a metodei elaborate a arătat faptul ca metoda este adecvată scopului și atinge parametrii de performanță necesari.

Valorile caracteristicilor de performanță estimate prin calcul statistic sunt prezentate în tabelul 1, într-o manieră centralizată.

Coefficientul de corelație al curbei de etalonare are o valoare foarte bună ( $R^2=0,9992$ ). Compararea valorii calculate PG (1,795) cu valoarea tabelată a testului F (9,9; 0,99) = 5,35 indică o diferență aleatoare între dispersiile examinate. Dispersiile sunt omogene, de aceea funcția de etalonare este liniară.

Domeniul de lucru este liniar în intervalul 0,1 ÷ 2,5 mg Cd/L, ceea ce permite analizarea unui spectru larg de concentrații, utilizând chiar procedura de diluare a probelor dacă este necesar.

Valoarea de 1,54% a coeficientului de variație se situează sub intervalul de valori recomandat (7 ÷ 11%) pentru un domeniu de concentrații cuprins între 1 și 10 mg Cd/L, astfel încât metoda spectrometrică testată este performantă.

Studiile de repetabilitate realizate de același analist, cu același echipament, într-o perioadă de timp scurtă, au demonstrat competența analistului și condițiile de lucru bune ale echipamentului. De asemenea, experimentele efectuate pentru calcularea preciziei intermediare, când s-a utilizat același echipament, dar analizele au fost realizate de alt analist, au dus la obținerea unor rezultate bune, chiar dacă s-a observat o diferență indusă de abilitatea de lucru a fiecărui analist.

Conform datelor de literatură [13], pentru o concentrație de aproximativ 1 mg Cd/L., recuperarea trebuie să se situeze între 80 - 110 %. După cum se observă în tabelul 1, toate valorile înregistrate se situează în acest interval.

În figura 1 este prezentată curba de etalonare folosită la determinarea cadmiului mobil din soluri poluate.

### Concluzii

Metoda de extracție și determinare a cadmiului în soluție tamponată de DTPA, TEA și  $\text{CaCl}_2$  din soluri poluate prezintă

parametrii de performanță deosebiți, care se încadrează în domeniile de valori pentru acest tip de metodă, astfel încât metoda a fost validată. Aplicarea acestei metode de extracție și de determinare prin spectrometrie de absorbție atomică va duce la obținerea unor rezultate exacte, repetabile, reproductibile.

### Bibliografie

1. BERNARD, A. M., Contaminated Soils, Paris, Ed. INRA, 1997, p 21
2. \*\*\* SR ISO 14870/01 : Calitatea solului - Extractia microelementelor in solutie de DTPA
3. VASILE, G., CRUCERU, L., PETRE, J., IANCU, V., MITRAN, R., Analytical investigation concerning the methodology for extraction of exchangeable forms of heavy metals from different types of soils, 905/02.09.2005, articol acceptat spre publicare in Journal of Environmental Protection and Ecology (JEPA), Jurnalul oficial al Asociatiei Balcanice de Mediu
4. TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C., BISSON, M., Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, Anal. Chem., 51, 844-851, 1979
5. \*\*\* ONORM L 1094-2/1994 - Chemical analyses of soil: Extraction of mobile elements using ammonium acetate
6. \*\*\* DIN 19730/1997 - Extraction of mobile form of microelements using ammonium nitrate
7. \*\*\* NF X 31-120/1992 - Determination of Cd, Cu, Mg and Zn from soils using a buffer solution, mixture of EDTA and ammonium acetate;
8. COFINO, W.P., Mikrochim. Acta 123, 151, 1996
9. VASILE, G., CRUCERU, L., Optimized method used for the extraction of mobile species of heavy metals from polluted soils, 1001/20.03.2006, acceptata spre publicare in Journal of Environmental Protection and Ecology (JEPA), Jurnalul oficial al Asociatiei Balcanice de Mediu, B.EN.A.;
10. \*\*\* SR ISO 11047/98: Calitatea solului - Determinarea cadmiului, cromului, cobaltului, cuprului, plumbului, manganului, nichelului și zincului din sol prin extracție cu apa regala - Metoda de spectrometrie atomica in flacara;
- 11.\*\*\* SR ISO 11464: Calitatea solului: Pretratarea probelor pentru analize fizico-chimice;
12. \*\*\* SR ISO 11465: Calitatea solului: Determinarea conținutului de substanță uscată-metoda gravimetrică;
- 13.TAVERNIES, I., DE LOOSE, M., VAN BOCKSTAELE, E., Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance, Trends in Analytical Chemistry, 23, nr. 8, 2004, p 535

Întriat în redacție: 26.09.2006