

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/272686175>

Tehnici analitice performante pentru caracterizarea calitatii apei (I)

Article · January 2012

CITATIONS

0

READS

172

1 author:



[Gabriela Geanina Vasile](#)

National Research and Development Instit...

46 PUBLICATIONS 47 CITATIONS

SEE PROFILE

CRISTINA DINU, ANDREI NICULAE, VASILE IANCU,
GABRIELA VASILE, MARCELA NICULESCU
INSTITUTUL NATIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE
PENTRU ECOLOGIE INDUSTRIALA ECOIND

TEHNICI ANALITICE PERFORMANTE PENTRU CARACTERIZAREA CALITATII APEI (I)

♦ **Abstract.** .In the paper are presented some methods used for characterization of water quality, in terms of organic pollutants and volatile metallic elements.

The working conditions for the quantification of toxic As, Se, Sb, Hg from drinking water using the modern technique based on flow injection – hydride generation combined with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (FIAS-ICP-EOS) are shown.

Determinations of several pharmaceutical compounds (analgesic, anti-inflammatory, anti-epileptic and stimulant classes) from wastewater (influent / effluent of Wastewater Treatment Plants) were performed by high performance liquid chromatography with UV detection (HPLC).

To analyze volatile organic compounds, two methods were developed using GC-MS equipment - a screening method to identify the sample compounds with the MS in full scan mode and a quantitative method with the MS in SIM mode, using specific ion for each compound.

The paper contains the characteristic parameters of the methods, such as: detection limit, quantification limit, precision, recovery which were evaluated with Certified Reference Materials / Reference Materials.

Keywords:

As, Se, Sb, Hg

pharmaceutical compounds

VOCs

water

methods

industriale si miniere, levigatele datorate utilizarii ingrasamintelor in agricultura, depunerile atmosferice pot afecta semnificativ resursele de apa, atat de suprafata cat si subterane.

In consecinta, in apa pot fi detectati diversi poluanti cum ar fi: elemente metalice, compusi organici toxici, pesticide, produse farmaceutice si diversi alti micropoluanti organici, alaturi de microorganismele patogene, care au ca rezultat degradarea calitatii apei.

Elementele metalice din probe de apa sunt determinate uzual prin spectrometrie UV-VIS, spectrometrie de absorbtie atomica in flacara si/sau in cuptor de grafit, prin ICP-EOS, ICP-MS. Tehnici mai putin utilizate si mai costisitoare de detectie sunt TXRF, LC-MS, HPLC-ICP-MS. Metalele volatile, cum ar fi : As, Se, Sb, Hg, Sn pot fi controlate prin tehnica generarii de hidruri cuplata fie la AAS, fie la ICP-EOS sau ICP-MS. In cazul echipamentelor de tip ICP (EOS si MS) nu exista metode standardizate pentru determinarea metalelor volatile din probe de apa.

Compusii farmaceutici (analgezice, antibiotice, hormoni, metaboliti) reprezinta un grup de substante chimice emergente in mediu datorita utilizarii intense in medicina umana si veterinara. Acesti compusi ca atare sau ca produci de degradare pot patrunde in

1. INTRODUCERE

Apele de suprafata si apele subterane sunt principalele surse de apa bruta utilizate pentru potabilizare. Calitatea buna a acestor surse este importanta pentru furnizarea unei ape potabile adecvate consumului uman. Determinarea elementelor toxice in urme in apa potabila este in prezent o problema de real interes datorita rolului apei in metabolismul uman si implicit a consecintelor ingestiei acestor elemente pentru sanatatea omului.

Deversarile efluentilor statilor de epurare, evacuarile de ape uzate netratate sau cu diferite nivele de impurificare din activitatile

TEHNICI ANALITICE PERFORMANTE PENTRU CARACTERIZAREA CALITATII APEI (I)

mediu, în principal prin efluenții stațiilor de tratare a apei uzate, precum și prin utilizarea nămolurilor biologice în agricultură.

Din aceste motive, EPA a inclus în lista indicatorilor analizați din apă potabilă compuși din categoria compușilor farmaceutici, urmând ca și la nivelul UE o parte din acești compuși să fie incluși în lista substanțelor prioritare.

Substanțele farmaceutice au fost detectate în ape uzate, dar și în apele de suprafață la nivel de concentrații cuprinse între ng/L-μg/L. Cele mai studiate clase de compuși farmaceutici în mediu sunt antibioticele, urmate de hormoni steroidieni, substanțele anaglice / nesteroidale și medicamentele antiinflamatoare.

În ultimii ani s-au dezvoltat pe plan internațional o serie de metode analitice capabile să determine medicamente și metaboliți ai acestora în probe de mediu la nivele de concentrație de ordinul ng/L utilizând proceduri moderne, precum: extracția în fază solidă, derivatizări chimice, detecție și confirmare structurală prin GC-MS, GC-MS² sau LC-MS², LC-DAD.

În cazul analizării compușilor organici volatili din probe de apă, utilizarea metodelor standardizate ISO, EPA, DIN, se dovedește a fi uneori insuficientă datorită complexității matricei probei ce urmează a fi analizată. Din acest motiv, utilizarea echipamentelor gaz cromatografice prevăzute cu detectori neselectivi (FID, TCD) sau selectivi (ECD, NPD, FPD) implică obligatoriu purificarea extractelor probelor ce urmează a fi analizate pentru a împiedica interferența cu alți compuși prezenți în matricea probei.

Analiza compușilor volatili din apă se efectuează în general utilizând tehnica de injectare headspace. Folosind această tehnică, purificarea probei este imposibilă necesitând un detector selectiv – pentru a elimina influența matricei dar și neselectiv – pentru detecția compușilor de interes.

Legislația în vigoare referitoare la calitatea apei (apă potabilă, apă de suprafață, apă uzată) impune concentrații maxim admise scăzute atât pentru poluanți organici cât și pentru metale, ceea ce implică utilizarea unor metode de determinare performante, care să permită detecția și cuantificarea la nivel de urme. Dacă ne referim la calitatea apei potabile, Legea 458 (r1) din 08.07.2002 republicată la data de 15.12.2011, impune valori maxim admise ale parametrilor chimici (compuși organici, metale), precum și caracteristicile de performanță ale metodelor utilizate pentru determinarea acestora (limita de detecție, acuratețe, precizie), date prezentate în tabelul 1.

Tabel 1. Caracteristici de performanță impuse metodelor de determinare pentru unii poluanți incluși în Legea 458 (r1)/2012 privind calitatea apei potabile

Element determinat	Pretratarea probelor
As	5 mL 5% (g/v) iodura de potasiu și 5% (g/v) acid ascorbic, 45 minute la temperatura camerei.
Se	2 mL HCl concentrat, încălzit pe baie de apă la 90°C timp de 20 minute.
Sb	5 mL 5% (g/v) iodura de potasiu și 5% (g/v) acid ascorbic, reducerea are loc imediat.
Hg	0,5 mL 5% K ₂ Cr ₂ O ₇ ; 0,5 mL H ₂ SO ₄ 98%; 0,5 mL HNO ₃ 65%; 0,5 mL KMnO ₄ (5%); 1 mL K ₂ S ₂ O ₈ (4%) încălzit în baie ultrasonica la 50°C timp de o ora.

Cel mai restrictiv normativ din legislația românească în ceea ce privește calitatea apelor de suprafață și a evacuarilor de ape uzate este Hotărârea de Guvern nr. 1038/2010 privind modificarea și completarea HG nr. 351/2005 – Programul de eliminare treptată a evacuarilor, emisiilor și pierderilor de substanțe periculoase.

Normativul specifică criteriile minime de performanță pentru metodele de analiză utilizate, stabilite la valoarea standardelor de calitate a mediului aplicabile: *limita de cuantificare (maxim 30% CMA), incertitudine de măsurare (maxim 50% CMA, k=2), acuratețe și precizie (≤ 2xLOD ± 50%)*. Aceste cerințe legislative impun laboratoarelor de încercări implementarea unor metode / tehnici analitice performante cu posibilitate de detecție a poluanților la nivel de urme (ng/L, μg/L).

În acest articol sunt prezentate câteva metode de determinare a compușilor organici persistenti și a unor elemente metalice volatile utilizând tehnici analitice performante care permit determinarea acestora la nivel de urme, din diferite categorii de ape.

2. ELEMENTE METALICE VOLATILE DIN APA POTABILA (AS, SE, SB, HG) UTILIZAND TEHNICA FIAS-ICP-EOS

Tehnica generării de hidruri presupune o reacție dintre o probă acidifiată și un agent reductor, care în cele mai multe cazuri este borohidru de sodiu. Această reacție generează hidruri volatile, hidruri care sunt transportate la o celulă de cuarț prin intermediul unui gaz purtător și ionizate în plasma unui spectrometru de emisii optice, unde se realizează determinarea concentrației de metal volatil.

Pentru generarea de hidruri metalice se folosesc două tipuri de soluții: *soluția "carrier" (acid clorhidric ultrapur) și soluția reductoare (borohidru de sodiu în hidroxid de sodiu)*. Toți reactivii analitici utilizați trebuie să fie de calitate suprapură, soluțiile fiind proaspăt preparate.

2.1. Pregătire probe

Pretratarea probelor de apă pentru determinarea metalelor volatile As, Se, Sb și Hg este prezentată în tabelul 2, fiind precizate tipurile de soluții utilizate precum și condițiile de lucru, care au fost stabilite prin studii experimentale, procesând informații din literatura de specialitate, precum și din datele furnizate de producătorul de echipament [1]. La fiecare set de probe s-a preparat câte o probă blank care a urmat aceeași procedură analitică.

2.2. Condiții operare echipament

Determinarea concentrațiilor de metale volatile s-a realizat cu un echipament tip spectrometru ICP –EOS OPTIMA 5300 DV (fig.1), producător Perkin Elmer, dotat cu doi detectori (UV și VIS) și cu determinare simultană a elementelor. Citirea plamei se realizează atât axial cât și radial în cadrul aceleiași metode. Sistemul este cuplat cu generator de hidruri în flux tip FIAS 400 Perkin El-

**TEHNICI ANALITICE PERFORMANTE
PENTRU CARACTERIZAREA CALITATII APEI (I)**

Tabel 2. Pretratarea metalelor pentru determinarea prin ICP-OES

Parametru chimic	U.M.	CMA	Limita de detectie	Acuratete	Precizie
Arsen	µg/L	10	1	1	1
Benzen	µg/L	1,0	0,25	0,25	0,25
1,2 dicloroetan	µg/L	3,0	0,75	0,75	0,75
Mercur	µg/L	1,0	0,1	0,1	0,1
Seleniu	µg/L	10	1	1	1
Stibiu	µg/L	5,0	1,25	1,25	1,25
Tricloroetan	µg/L	5,0	1,25	1,25	1,25
Tetracloroetena	µg/L	5,0	1,25	1,25	1,25
Trihalometani		100	25	25	25
Cloroform		25	6,25	6,25	6,25
Bromoform	µg/L	25	6,25	6,25	6,25
Dibromclorometan		25	6,25	6,25	6,25
Bromdiclorometan		25	6,25	6,25	6,25

mer.

In tabelul 3 sunt prezentati parametrii de operare ai spectrometrului. Parametrii de operare ai plamei precum si cei ai sistemului de injectie in flux continuu sunt diferiti in functie de echipamentul utilizat.



Fig.1. Spectrometru de emisie optica cu plasma cuplata inductiv.

2.3. Parametrii de performanta ai metodelor

Pentru a stabili parametrii de performanta ai metodelor au fost realizate teste de liniaritate, teste de omogenitate a dispersiilor, limita de detectie, limita de cuantificare, repetabilitate, precizie intermediara si recuperare conform standardului SR ISO 5725/1-6 si a datelor de literatura [2,3].

Domeniul de lucru pentru determinarea metalelor volatile prin FIAS-ICP-OES este liniar intre 2-20 µg/L, pentru As, Se, Sb si intre 2-18 µg/L pentru Hg.

Testele de omogenitate a dispersiilor arata ca valorile PG obtinute sunt mai mici decat valorile factorului F (Fischer-Snedecor), iar coeficientul de variatie (CV%) obtinut pentru fiecare metoda

testata (Hg-0,84%; As-1,39%; Se-1,89%; Sb-1,25%) este mai mic de 3%, incadrandu-se in categoria metodelor performante de analiza. Parametrii de performanta ai metodelor sunt prezentati in tabelul 4.

In figurile 2-5 se prezinta configuratia picurilor la lungimile de unda specifice. Metoda integreaza inaltimea picului pentru fiecare solutie standard si proceseaza datele in vederea obtinerii curbei de calibrare.

Tabel 3. Parametrii pentru spectrometru ICP-EOS

Parametrii spectrometrului		
As Wa wavelength: 193,696nm	Replicates	3 times
Se Wavelength: 196,026 nm	Purge Gas Flow	normal
Sb Wavelength: 206,836nm	Transient Read Delay	0,0 s
Hg Wavelength: 194,168 nm	Integration time:	0,0 5 s
	Transient Read Time	15,0 s

Interpretarea statistica a datelor experimentale indica faptul ca metodele propuse si validate (tehnica FIAS-ICP-OES) pentru determinarea metalelor volatile As, Se, Sb, Hg din apa potabila sunt specifice, selective, liniare, precise, exacte, prezentand limite de detectie si de cuantificare adecvate scopului urmarit.

**3. DETERMINAREA COMPUSILOR FARMCEUTICI
DIN APE PRIN HPLC**

In literatura de specialitate sunt recomandate o serie de metode analitice pentru determinarea analgezicelor/antiinflamatoarelor din variate matrici apoase. Determinarea concentratiilor de compusi farmaceutici activi din aceste medii analitice se efectueaza prin izolarea analitilor de interes prin extractie in faza solida urmata de analiza prin cromatografia de lichide cu detectie UV sau MS.

Determinarea compusilor farmaceutici din clasa analgezice/antiinflamatoare, antiepileptice si stimulente s-a realizat prin tehnica cromatografiei de lichide de inalta performanta cu detector UV. Compusii farmaceutici selectati au fost: ibuprofen, naproxen, diclofenac, ketoprofen, cafeina, carbamazepina, acetaminofen, indometacin (fig. 6).

Tabel 4. Limita de detectie, limita de cuantificare, acuratete, precizie pentru As, Se, Sb, Hg

Parametru	As	Se	Sb	Hg
	193,696 nm	197,197 nm	206,836 nm	λ=194,168 nm
LOD (µg/L)	0,12	0,10	0,20	0,10
LOQ (µg/L)	0,40	0,34	0,80	0,38
Acuratete (µg/L)	0,15	0,46	0,20	0,08
Precizie (µg/L)	0,83	0,95	0,67	0,08

3.1. Pregatire probe

Experimentele privind izolarea antiinflamatoarelor in medii lipsite de interferente precum si recuperarea cantitativa a acestora din probe de apa prin extractie SPE s-au realizat cu ajutorul unui sistem de extractie in faza solida Macherey-Nagel prevazut cu o pompa cu vid reglabil, cu capacitatea 10 pozitii pentru cartuse.

TEHNICI ANALITICE PERFORMANTE PENTRU CARACTERIZAREA CALITATII APEI (I)

S-au utilizat cartuse de extractie: Oasis HLB (60 mg/3 mL), Waters (USA); Supelclean ENVI-18 (1000 mg/6 mL), Supelco si Li-Chrolut-EN (200 mg/3mL), Merck, confectionate din polipropilena continand ca material adsorbant octadecilsilice modificata pentru analiti polari.

3.2. Conditii operare echipament

S-a utilizat un sistem HPLC Agilent 1100 alcătuit din pompa cuaternara, degazor cu membrana, autosampler, termostat, coloana cromatografica LiChrosphere® 100 RP-18 C18 (12,5 cm x 4 mm, d_p 5 μ m), detector UV-VIS.

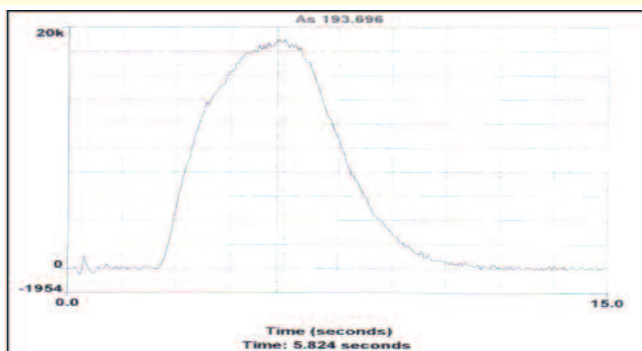


Fig. 2. Configuratia picului As .

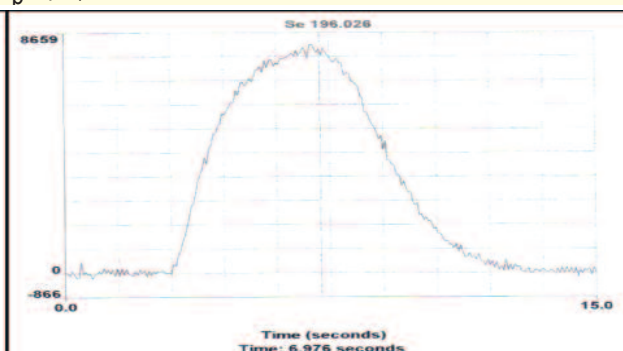


Fig. 3. Configuratia picului Se.

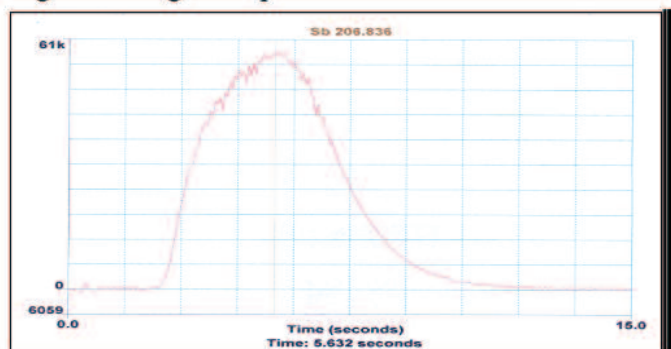


Fig. 4. Configuratia picului Sb.

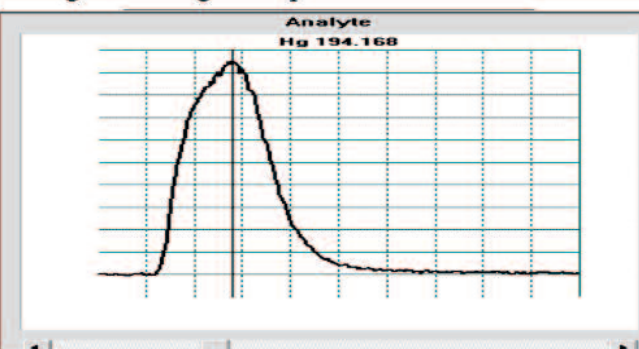


Fig.5. Configuratia picului Hg.

Condițiile de pretratare a probei de apă prin extracție în faza solidă selectate în urma experimentelor efectuate sunt următoarele:

- ◆ *conditionare cartus: 3 mL acetat de etil, 3 mL metanol si 3 mL apa pentru uz HPLC acidulata (pH=2) cu un debit de 5 mL/min, reglat cu ajutorul pompei de vid;*
- ◆ *trecerea probei apa (1000 mL) prin cartus cu un debit de 10 mL/min. sub vacuum;*
- ◆ *spalare cartus cu 5 mL apa HPLC cu un debit de 5 mL/min sub vacuum;*
- ◆ *uscare faza adsorbanta sub un curent slab de aer timp de 30 min.;*
- ◆ *elutia analitului cu 3 mL acetat de etil cu un debit de 1mL/min. sub vacuum;;*
- ◆ *concentrare si uscare eluat si reconstituire la un volum de 1 mL cu metanol;*
- ◆ *injectare in coloana cromatografica.*

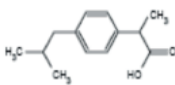
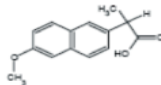

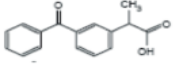
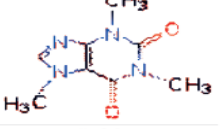
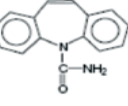
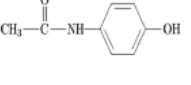
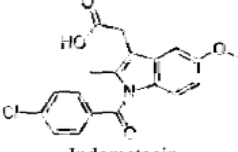
 Ibuprofen M=230,26	 Naproxen M=206,29	 Diclofenac M=296,16
 Ketoprofen M=254,28	 Cafeina M=194,19	 Carbamazepina M=236,27
 Acetaminofen M=151.69	 Indometacin M=357.78	

Fig. 6 .Exemple de compusi analgezici determinati in efluentii statiilor de epurare.

TEHNICI ANALITICE PERFORMANTE PENTRU CARACTERIZAREA CALITATII APEI (I)

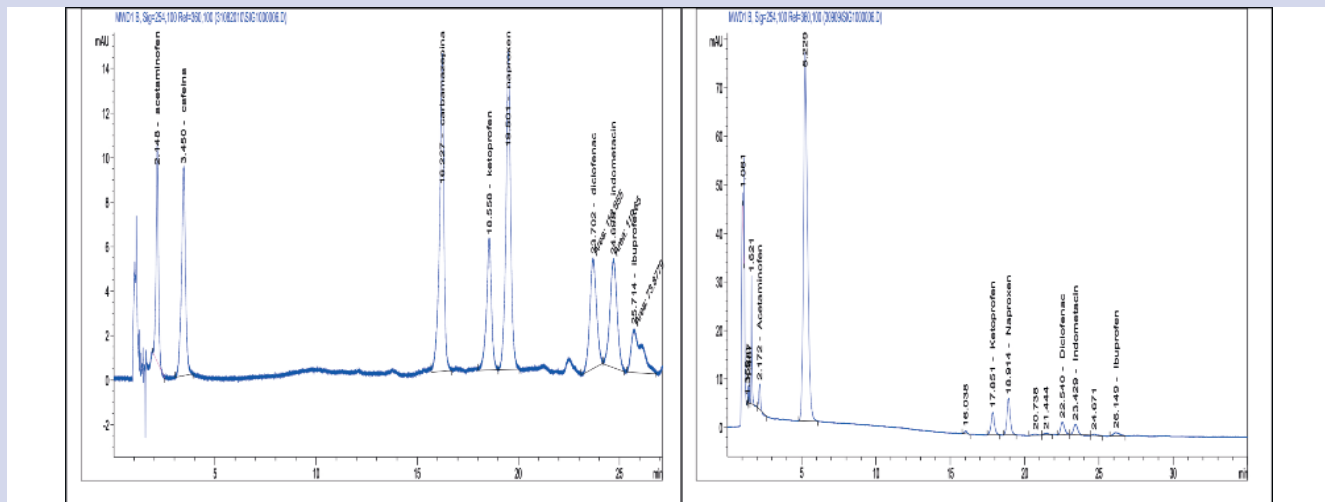


Fig.7. Cromatogramele unei solutii etalon si al unei probe de apa uzata cu continut de produse farmaceutice.

Condițiile optime de separare cromatografică și detecție care au fost stabilite în urma studiului dependenței retenției cromatografice de structura compusului sunt următoarele:

- coloana: *LiChrosphere® 100 RP-18 C18, 5 m, lungime 125 mm, d.i. 4 mm;*
- Temperatura coloanei: *25°C ; Volum injectat: 20 µl ;*
- Faza mobilă: *acCN: 50 mM dihidrogenofosfat de potasiu în apă (pH=4,6);*
- Debit fază mobilă: *1 ml/min;*
- Detecție UV: *λ 254nm.*

În figura 7 este prezentată separarea simultană a analitilor de interes în condițiile cromatografice menționate mai sus.

3.3 Parametrii de performanță ai metodelor

Rezultatele obținute la evaluarea și estimarea parametrilor de performanță ai metodei HPLC-UV dezvoltate în laborator pentru determinarea unor analgezice/antiinflamatoare din matrici apoase sunt prezentate în tabelul 5.

Tabel 5. Parametrii de performanță pentru determinarea compusilor farmaceutici prin metode HPLC

Compus (domeniu de lucru)	LOD µg/L	LOQ µg/L	Repetabilitate (RSD) (n=4)	Reproductibilitate (RSD) (n=4)
Acetaminofen (0.42–4.16 µg/mL)	0.08	0.30	4.46	8.10
Ketoprofen (0.38–3.92 µg/mL)	0.08	0.30	6.91	14.67
Naproxen (0.14–3.66 µg/mL)	0.04	0.14	8.96	9.45
Diclofenac (0.39–3.97 µg/mL)	0.12	0.40	8.33	11.76
Indometacin (0.41–4.13 µg/mL)	0.06	0.20	6.75	10.12
Ibuprofen (0.37–3.71 µg/mL)	0.16	0.50	7.14	12.56
Cafeina (0.42–3.85 µg/mL)	0.09	0.27	6.19	10.4
Carbamazepina (0.41–4.5 µg/mL)	0.11	0.34	7.3	9.4

Rezultatele studiilor și experimentelor efectuate au condus la valori ale limitelor de detecție (LOD) ale analitilor individuali cuprinse între 0,04 µg/L și 0,16 µg/L precum și valori ale recuperării > 72 %, ceea ce ilustrează faptul că metoda dezvoltată în laborator, bazată pe extracția în fază solidă (SPE) urmată de analiză prin HPLC-MWD, permite determinarea simultană a unor compuși farmaceutici activi (cafeina, carbamazepina, acetaminofen, ketoprofen, naproxen, indometacin, diclofenac și ibuprofen) în influenții și efluenții stațiilor de tratare a apelor reziduale.

CONTINUARE ÎN ROMAQUA NR. 1/2013

BIBLIOGRAFIE

- [1] Perkin Elmer, Inc., Flow Injection Mercury/Hydride Analyses. Recommended Analytical Condition and General Information, 2000, USA;
- [2] Hibbert, D. B., Quality Assurance for the Analytical Chemistry Laboratory, Oxford, University Press, 2007;
- [3] Tanase, I. Gh., Radu, G.L., Pana, A., Buleandra, M., Analytical method validation, Printech Press, Bucharest, 2007;
- [4] Methods for Environmental Trace Analysis, John R. Dean, 2003;
- [5] Analytical Chemistry third ed., Ulrich J.Krull, Michael Thompson, 2001;
- [6] Mass Spectrometry – Principles and Applications, third ed., Edmond Hoffman, Vincent Stroobant, 2007.