

Monitorizarea concentrațiilor speciilor metalice mobile din soluri și sedimente antropizate.  
Trasabilitatea măsurărilor analitice de metale mobile în soluri și sedimente.

**UNIVERSITATEA BUCUREȘTI**  
**FACULTATEA DE CHIMIE**  
**SCOALA DOCTORALA IN CHIMIE**

**MONITORIZAREA CONCENTRAȚIILOR SPECIILOR  
METALICE MOBILE DIN SOLURI ȘI SEDIMENTE  
ANTROPIZATE.  
TRASABILITATEA MĂSURĂRILOR ANALITICE DE  
METALE MOBILE ÎN SOLURI ȘI SEDIMENTE.**

**REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT**

**CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC,**  
**Prof. Dr. Ion Gh. Tănase**

**DOCTORAND,**  
**Cs. III. ing. Gabriela Geanina Vasile**

**2009**

Măsurările chimice de mediu sunt realizate cu scopul de a verifica conformitatea factorilor de mediu cu legislația, adică evaluarea poluării induse în mediu, pentru reducerea contaminării sau pentru furnizarea datelor pe baza cărora managerii de mediu pot lua decizii de îndepărtare a deșeurilor sau de reecologizare a arealelor poluate.

Obiectivele de calitate pentru mediu referitoare la metale în soluri se bazează pe concentrațiile totale. În legislația din România, precum și în alte țări din UE, pragul de alertă și de intervenție se raportează la conținutul total de metal din sol. Concentrația de metal total nu reprezintă valoarea totală adevărată (unele metale pot fi legate în structura solului și nu pot fi de obicei extrase), ci se referă la fracția de metale din sol care este îndepărtată din sol cu extractanți puternici cum ar fi: acidul azotic, clorhidric și percloric. Această fracție include nu numai fracția schimbabilă de ioni, ci și acele metale care sunt legate mai puternic de faza solidă a solului și nu sunt disponibile în mod normal pentru preluare de către organismele solului. Receptori precum plantele și microbiota sunt expuse la metale precum: Cd, Cu, Ni, Pb și Zn prin intermediul soluției solului. Este important de menționat faptul că valoarea totală de metal nu reflectă în mod necesar nivelele de încărcare ale metalelor în soluția solului.

Astfel, se demonstrează faptul că obiectivele de calitate ale mediului ar trebui să se bazeze pe concentrația de metale în soluția de sol decât pe concentrația totală de metale. În cazul microbiotei, conținutul de ioni metalici liberi în soluția de sol poate fi cel mai important parametru, cunoscut fiind faptul că în general, metalele complexate sunt mai puțin toxice pentru microorganisme decât ioni liberi. Transportul metalelor din sol către ecosistemul de apă subterană este dependent de prezența acestora în faza de soluție.

Este cunoscut faptul că eliberarea de metale în mediul acvatic poate cauza efecte nocive asupra mediului. După pătrunderea în compoziția apei de suprafață, cele mai multe metale se asociază cu particulele solide și ca rezultat al staționării, se acumulează în sedimentul apei receptoare, de unde se pot remobiliza în anumite condiții, afectând flora și fauna acvatică.

Conform normativelor Comunității Europene, Directiva 67/548/EEC, metalele și compușii acestora cu diferite stări de valență trebuie analizați și monitorizați, datorită proprietăților toxice care pot genera prin ingerare, inhalare sau penetrare cutanată în cantități reduse afecțiuni cronice / acute ale sănătății sau chiar moartea.

Determinarea fracției metalice mobile din probe solide de mediu poluate (sol, sediment, nămol biologic) nu constituie încă o constantă în studii de mediu din România, evaluările care conțin astfel de informații sunt extrem de puține, în comparație cu cele realizate la nivel mondial. O cauză a acestei situații nu este numai lipsa unei legislații care să includă în listele elementelor normate și acest tip de determinări și deci o obligativitate a evaluării elementelor toxice mobile, ci și lipsa unor instrumente adecvate care să permită o evaluare și o monitorizare corectă a acestei fracții metalice mobile.

Studiile pedologice, care se referă la sol agricol, dispun de instrumentele necesare evaluării fracției metalice mobile, dar aceste instrumente sunt valabile pentru cantități scăzute de elemente metalice mobile și totale. Metoda standardizată SR ISO 14870/2002, singura metodă standardizată aplicată în România, permite determinarea fracției metalice mobile a elementelor Cu, Fe, Mn, Zn, dar și a unor elemente toxice cum ar fi Cd, Ni și Pb, metale accesibile plantelor. Acest standard recomandă ca solurile pe care să se aplice procedura de extracție să aibă, în general, pH mai mare de 6. De asemenea, standardul menționează faptul că în cazul unor cantități ridicate de metale mobile, metoda de extracție nu este eficientă datorită capacității scăzute de tamponare a soluției de extracție. Deci, pentru solurile cu pH acid și / sau cu cantități ridicate de metale, această metodă nu poate fi aplicată.

Evaluarea fracției metalice mobile permite obținerea unor informații deosebit de utile despre posibilitatea formelor metalice mobile de a migra către pânza freatică, apele de suprafață și de a pătrunde în lanțul trofic, afectând în cele din urmă sănătatea umană. De aceea, obținerea acestor informații nu trebuie să se limiteze doar la solurile agricole, ci și la soluri cu folosință mai puțin sensibilă, soluri puternic poluate cu metale de diferite activități industriale, cum ar fi minerit, metalurgie, construcții de mașini, etc. Pânza freatică și rezervoarele de apă subterană nu sunt localizate numai sub terenurile cu folosință sensibilă, terenuri de tip agricol sau rezidențial, acestea se găsesc situate sub scoarța terestră, iar prezența unor soluri poluate cu metale a căror mobilitate este ridicată produce poluarea apei subterane pe un areal care nu se limitează doar la zona afectată.

În cazul construirii unor halde de depozitare deșeurilor metalice, cunoașterea condițiilor inițiale, specifice amplasamentului, prin evaluarea fracției metalice mobile, permit luarea unor decizii mult mai corecte legate de locație și de modalitatea de construcție a acesteia, astfel încât impactul poluator ulterior să fie nesemnificativ.

Ca un exemplu concludent privind importanța locației de amplasare a unei halde, este cazul înregistrat în zona Baia Mare, unde o haldă de deșeurilor miniere a fost amplasată pe un teren cu pH acid, ceea ce a favorizat migrarea fracției metalice mobile către pânza freatică, apele de suprafață din zonă și vegetație, efectele poluării cu Cd, Pb, Zn și Cu fiind evidente în vegetația din zona limitrofă haldei (masă lemnoasă afectată, frunze pătate).

În ceea ce privește probele de sediment, nu există standarde specifice pentru determinări de elemente metalice, standardele de sol fiind aplicate și în cazul acestor tipuri de probe. Singurele standarde specifice pentru sedimente sunt cele de prelevare.

Această teză și-a propus să pună la dispoziția evaluatorilor de mediu instrumente analitice adecvate pentru evaluarea fracției metalice mobile din soluri poluate cu cantități ridicate de metale, incluzând și soluri cu pH acid pentru care standardul național SR ISO 14870/2002 nu constituie o metodă adecvată. Astfel, se propune modificarea raportului de extracție dintre sol și soluția tamponată de DTPA, TEA și  $\text{CaCl}_2$ , specifică standardului SR ISO 14870/2002, de la 1:2 la 1:10 și în acest fel, extinderea aplicabilității standardului la probe de sol poluate cu metale și cu pH acid, datorită creșterii capacității de tamponare prin asigurarea unei cantități superioare de soluție de extracție.

Cercetările întreprinse includ și sedimente poluate, colectate din albia râurilor și de pe fundul lacurilor, tipuri de probe pentru care se propune ca metodă de extracție a fracției metalice mobile, metoda standardizată NFX 31-120/1992. Această metodă este aplicabilă solurilor agricole. Astfel, studiile de validare au urmărit extinderea aplicabilității acestei metode la alte tipuri de matrici, cum ar fi: probe de soluri din areale industriale, probe cu încărcare metalică ridicată, probe de nămol biologic (probe utilizate fie ca amelioratori în agricultură datorită îmbogățirii cu humus și azot a calității solului, fie prin depozitare în halde pe sol, atunci când calitatea nămolului nu permite utilizarea sa ca ameliorator) și probe de sediment poluate cu metale.

Datorită toxicității lor, s-au selectat trei metale și anume Cd, Ni și Pb, aceste metale fiind incluse în listele indicatorilor ce trebuie atent monitorizați în legislația internă și internațională. Astfel, în Hotărârea de Guvern nr 351/2005 se stabilește cadrul legal necesar prevenirii poluării resurselor de ape interioare de suprafață, ape maritime teritoriale, ape litorale și ape subterane cu grupele de substanțe periculoase din lista I, lista II și cu substanțele prioritare / prioritare periculoase. Metalele Cd, Ni și Pb se găsesc nominalizate, astfel: lista I (Cd și compușii săi), lista II (Ni, Pb) și substanțele prioritare periculoase (Cd, Ni, Pb).

În Ordinul 756/97 sunt stabilite valorile de referință pentru urmele de elemente chimice în sol, fiind incluse valorile normale, limitele de alertă și intervenție pentru terenuri cu folosință sensibilă și mai puțin sensibilă. Acest normativ include printre compușii care trebuie monitorizați și elementele metalice cadmiu, nichel și plumb.

Normativul privind clasificarea calității apelor de suprafață în vederea stabilirii stării ecologice a corpurilor de apă (ORDIN MMGA nr. 161), aflat în vigoare din luna iunie 2006, include și condițiile de calitate pentru sedimente din apele de suprafață și impune concentrații maxim admise pentru cadmiu, nichel și plumb.

De asemenea, analizarea și monitorizarea acestor compuși ai elementelor metalice cadmiu, nichel, plumb este impusă și prin alte normativele aplicabile în țara noastră, cum ar fi Hotărârea de Guvern nr. 352/2005 privind condițiile de descărcare în mediul acvatic a apelor uzate.

**Trasabilitatea** este unul din principalele instrumente necesare pentru comparabilitatea rezultatelor măsurărilor. Vocabularul internațional al termenilor de bază și generali în metrologie VIM introduce o definiție a conceptului de trasabilitate, astfel fiind o „proprietate a rezultatului unei măsurări sau a valorii unui standard (etalon) de a putea fi raportat la referințe stabilite, de obicei standarde naționale sau internaționale, prin intermediul unui lanț neîntrerupt de comparații, toate având incertitudini determinate”. Aceasta reprezintă de fapt aplicarea în practică a conceptelor metrologice generale în măsurările chimice și implică necesitatea unui efort la nivel național și internațional pentru furnizarea pe scară largă a standardelor de referință acceptate, iar la nivelul laboratoarelor individuale trebuie demonstrată legătura cu aceste standarde. În această definiție se pot distinge trei elemente cheie pentru aplicațiile chimice de mediu: referințe stabilite, lanț neîntrerupt de comparații și incertitudini stabilite.

Referințele stabilite la care se face referire în definiția VIM sunt: metodele de referință primare, materialele de referință, materialele de referință certificate (MRC) și unitățile de măsură SI. Sistemul de unități de măsură SI sugerează molul ca unitate de măsură pentru cantitatea de substanță, deși kilogramul, o altă unitate fundamentală SI, a fost folosită în acest sens. Trasabilitatea rezultatelor măsurării la unitățile de măsură ale Sistemului Internațional de Unități de Măsură (SI), la materiale de referință (MR) și la materiale de referință certificate (MRC) bine definite și caracterizate, la metode / proceduri de măsurare specifice, este condiția de bază a uniformității măsurărilor analitice pentru intercompararea rezultatelor și asigurarea recunoșterii reciproce.

Lanțul neîntrerupt de comparații înseamnă că nu există pierderi de informații în timpul procedurii analitice, cum ar fi recuperare incompletă sau contaminare. Realizarea acestei cerințe este mai mult sau mai puțin dificil în funcție de procedura analitică aplicată.

Astfel, pentru o tehnică ce implică mai multe trepte analitice successive (extracție, separare, detecție, etc) această cerință este mai greu de îndeplinit, pe când o procedură care presupune măsurare directă (ex. senzori), este mai ușor de realizat, dar pot apare alte dificultăți, cum ar fi lipsa de sensibilitate sau selectivitate.

Incertitudinea unei măsurări este bazată pe trasabilitate și pe incertitudinea tuturor referințelor stabilite care contribuie la această măsurare. Cu alte cuvinte, incertitudinea componentelor trebuie estimată la fiecare treaptă a procesului analitic. Astfel, cu cât lanțul de comparație este mai scurt, cu atât mai bună este incertitudinea rezultatului final.

În figura 1. este prezentată schema lanțului de trasabilitate în chimia analitică.

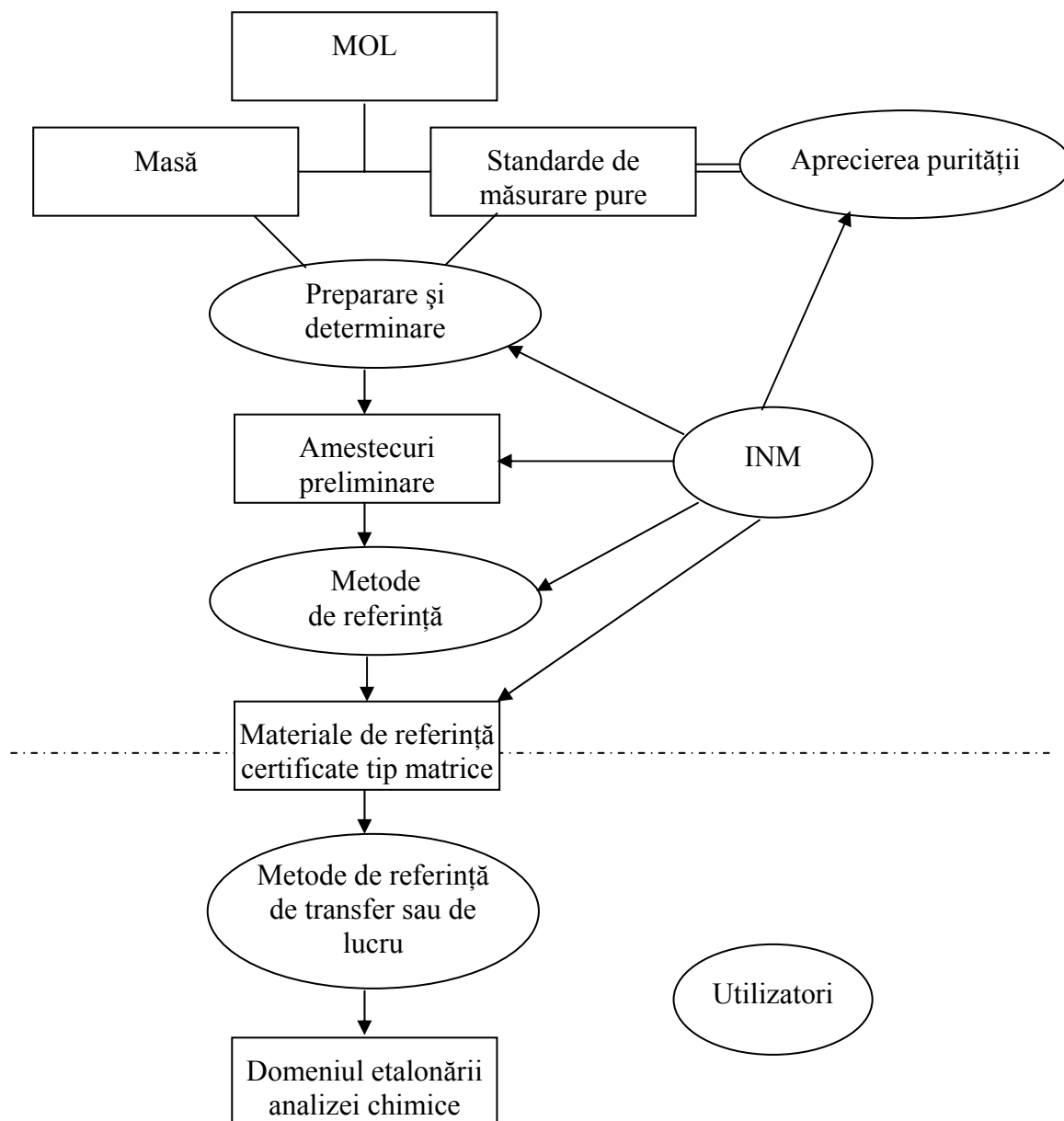


Figura 1. Reprezentarea schematică a lanțului de trasabilitate în chimia analitică

În datele de literatură există informații privind stabilirea lanțului trasabilității pentru diferite grupe de compuși din diferite matrici de mediu, cum ar fi: metale din apa de mare, metale totale din probe de sol, compuși organometalici din nămol de port, compuși organostanici în sediment. Aceste scheme cuprind date despre metodele și materialele de referință existente pentru a asigura calitatea măsurărilor.

În cazul solurilor, s-au dezvoltat ghiduri care conțin informații despre modul de colectarea a datelor, norme utilizate la prelevarea probelor, studii analitice (metode utilizate pentru extracție conținut total, mobil, proceduri secvențiale) și care constituie referință pentru studii regionale în domeniul protecției solului și a apei subterane și de suprafață. Informațiile furnizate constituie un cadru de lucru, nu sunt exhaustive, nu oferă o bază solidă pentru asigurarea trasabilității în măsurări de mediu, în acest caz sol.

În figura 2 sunt reprezentate în formă schematică metodele și materialele de referință existente pentru determinarea fracției metalice mobile din soluri poluate cu metale.

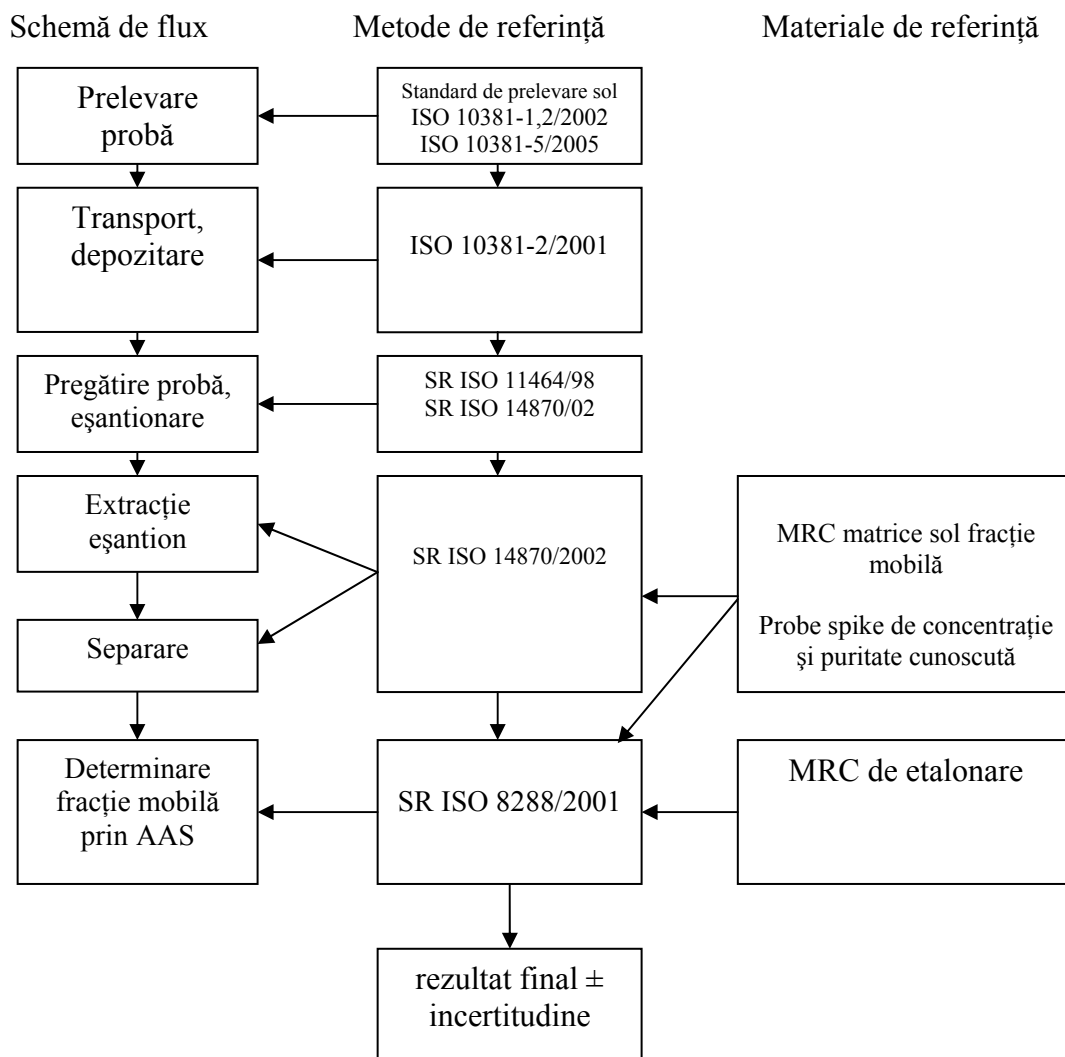


Figura 2. Schema lanțului trasabilității pentru determinarea fracției metalice mobile din soluri poluate

În teză, în studiile realizate s-a utilizat granulația mai mică de 151  $\mu\text{m}$  în locul celei de 2 mm recomandată de SR ISO 14870/2002 din două considerente. Unul dintre acestea este că la granulația de 151  $\mu\text{m}$  se obține o omogenitate mult mai bună, care permite scăderea abaterii standard a repetabilității. De asemenea, se asigură comparabilitatea rezultatelor cu fracția totală de metale extrase pentru că ambele vor fi evaluate din aceeași fracție.

Standardele prezentate în figura 2 referitoare la recoltare, transport, depozitare, eșantionare, sunt aplicate pentru determinarea fracției metalice totale (mai puțin standardul SR ISO 14870/2002 – extracție fracție metalică mobilă și SR ISO 8288/2001 – determinare elemente metalice utilizând spectrometria de absorbție atomică cu atomizare în flacără din probe de apă).

Aceste standarde se pot utiliza și în cazul fracției metalice mobile dacă sunt respectate condițiile optime care să asigure conservarea fracției metalice mobile: uscare în spații aerate, fără expunere directă la lumina solară; depozitare în locuri întunecate și la temperaturi mai joase de 15°C; omogenizarea atentă a probei, ținând seama de faptul că mărimea particulelor este importantă pentru asigurarea comparabilității măsurărilor din probe de sol.

În ceea ce privește MRC-urile tip matrice care aplică metoda de extracție SR ISO 14870/02, există, dar elementele testate (Cd, Ni și Pb) nu sunt între cele certificate. Există însă MRC-uri tip matrice pentru elementele Cd, Ni și Pb dar fracția mobilă este extrasă cu alte

metode. Utilizarea acestor MRC-uri pentru evaluarea recuperării sau pentru verificarea performanțelor metodei propuse în studiul de certificare al materialului este limitată de necesitatea ca matricea a cărei concentrații se evaluează să aibă aceeași structură cu matricea MRC-ul.

În figura 3. este o schemă a lanțului de trasabilitate pentru evaluarea fracției metalice mobile din sedimente poluate. După cum se observă, pentru stabilirea referințelor în cazul sedimentelor există mai multe etape în care referințele sunt date de literatură. Standardul de prelevare oferă informații despre modul de prelevare, instrumente, frecvență cât și granulația recomandată pentru evaluări de poluanți și anume, fracția mai mică de 63 μm. În datele de literatură se dau indicații privind modul de recoltare și transport sediment pentru conservare fracție metalică mobilă. Acesta trebuie recoltat și depozitat fără goluri de aer în recipiente de sticlă sau de plastic și transportat în cutii frigorifice la maxim 4°C.

Datele de literatură dau informații de modul de pregătire a probei pentru extracția fracției metalice mobile din sedimente. Dacă sedimentul este recoltat din zonă anaerobă, fracția dorită se poate obține din sediment după uscare prin înghețare, sitare umedă a sedimentului cu apa de suprafață cu care acesta este în contact sau uscare în spațiu închis tip glove-box într-un curent de argon.

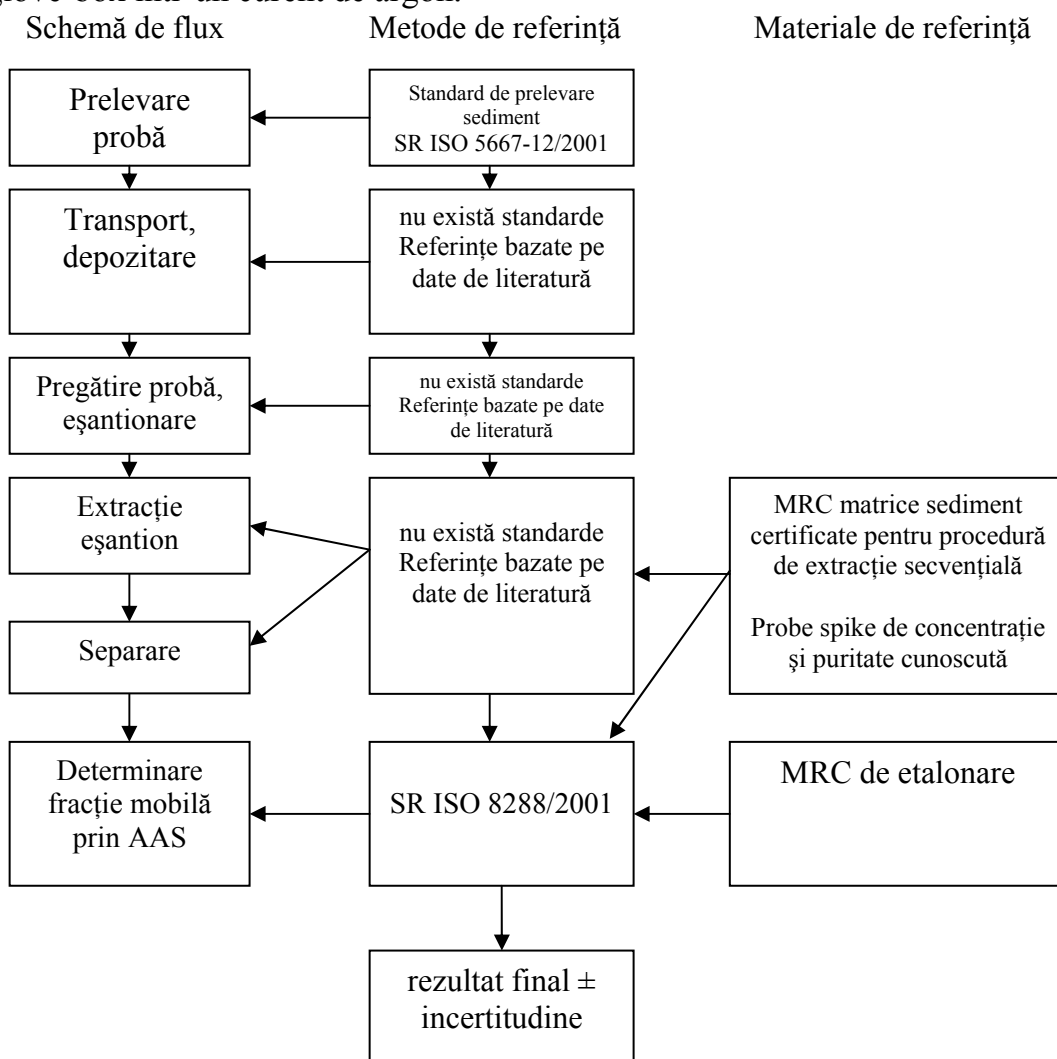


Figura 3. Reprezentarea schematică a lanțului trasabilității pentru determinarea fracției metalice mobile din sedimente poluate

Este general acceptat faptul că granulația de nisip fină în suspensie și particulele din partea inferioară a sedimentului (argilă și măr cu mărimea particulelor mai mică de 63  $\mu\text{m}$ ) acumulează cea mai mare concentrație a contaminanților în comparație cu particulele aspre (mărimea particulelor > 63  $\mu\text{m}$ ). Particulele de granulație foarte fină manifestă proprietăți potrivite pentru diferite reacții de adsorbție fizico-chimice și schimb ionic ale poluanților, spre deosebire de particulele dure. În plus, granulația fină de sediment susține o mare parte a comunității bentice prin furnizarea de hrană, datorită asocierii materiei organice din sediment cu particulele de granulație fină. De aceea, evaluarea calității sedimentului trebuie să se realizeze pe probe de sediment de granulație fină în zonele din cursul râului în care se acumulează în permanență sedimente.

În teză s-a testat ca soluție tehnică extracția fracției de 63  $\mu\text{m}$  din sediment umed utilizând un sistem vibratoriu de sitare umedă.

Într-un studiu de monitorizare a calității sedimentului din Dunăre, probe recoltate de la 5-6 m adâncime, s-a constatat că pentru Cu, Fe și Mn uscarea la aer produce o creștere a fracției mobile, în timp ce pentru Pb, Ni și Zn uscarea la aer nu a influențat fracția mobilă. De aceea, este importantă aplicarea uneia din cele trei soluții propuse de literatura de specialitate pentru tipurile de sedimente de adâncime, prelevate din lacuri și ape de suprafață cu adâncime relativ ridicată și conținut scăzut de oxigen dizolvat.

Pentru etapa de extracție se pot utiliza fie MRC-uri tip matrice care prezintă procedura de extracție împreună cu valoarea certificată, fie se pot adapta standarde de extracție a fracției metalice mobile din soluri prin extinderea aplicabilității și la alte tipuri de matrici, în acest caz sedimente. În timp ce utilizarea MRC-urilor tip matrice limitează aplicabilitatea la matrici similare cu cea a MRC-ului certificat, dezvoltarea unei metode permite aplicabilitatea pe o gamă mai mare de sedimente.

În teză se propune utilizarea standardului NFX 31-120/1992 pentru extracția fracției metalice mobile din sedimente. În etapa de determinare poate fi utilizată metoda standardizată SR ISO 8288/01 după adaptare la soluțiile de extracție folosite.

Obiectivele tezei au fost în număr de două și anume:

I. **Stabilirea trasabilității rezultatelor măsurărilor de metale în formă mobilă din matrici solide de mediu poluate** (soluri cu diferite pH-uri și structură argiloasă; sedimente de râu, pârâu, lac de mică și mare adâncime; nămoluri biologice recoltate din stații de epurare a apelor uzate orășenești cât și a apelor uzate industriale) cu sub obiectivele:

1. Definierea măsurandului și a incertitudinii asociate, motivarea selectării analiților și definierea acestora;
2. Alegerea unor metode de extracție potrivite pentru determinarea analiților aflați în fracție mobilă: teste pe soluri poluate, soluri cu diferite pH-uri, sedimente poluate de râu/lac și nămoluri biologice recoltate din stații de epurare ape industriale și orășenești; identificarea principalelor mărimi de influență asupra fracției metalice în procedura de extracție;
3. Selectarea materialelor de referință certificate: MRC-uri pentru trasarea curbelor de etalonare și MRC-uri tip matrice pentru extracția fracției metalice mobile și a conținutului total extras cu amestec de apă regală; teste pe MRC-uri tip matrice;
4. Validarea metodelor de extracție și determinare a formelor metalice mobile ale Cd, Ni și Pb din probe solide de mediu: matrici de soluri, sedimente și nămoluri biologice puternic poluate cu metalele studiate; validarea include

teste de robustețe realizate pentru etapa de extracție a fracției metalice mobile (influența mărimilor asupra procedurii de extracție);

5. Dezvoltarea bugetului incertitudinii de măsurare: utilizarea datelor obținute în studiile de validare (exactitate – recuperare, precizie instrument, precizie intermediară, robustețe) combinate cu informațiile producătorilor pentru sticlărie și alte echipamente utilizate în testele experimentale (balanță analitică, termobalanță);

## II. Monitorizarea fracției metalice mobile din matrici solide de mediu:

- monitorizarea fracției metalice mobile în perioadă aprilie – octombrie a anilor 2004 – 2008 pe sedimente recoltate din Delta Dunării (Uzlina și Murighiol, locații situate pe bratul Sf. Gheorghe), sedimente uscate la aer;
- studiu comparativ al fracției metalice mobile din sedimente uscate la aer și din sedimente umede recoltate în 2008.

Partea teoretică include considerații teoretice privind mobilitatea elementelor metalice în probe solide de mediu și evidențierea principalilor factori ce influențează legarea sau mobilizarea fracției metalice mobile din soluri și sedimente.

### I.1. Definirea măsurandului și motivarea selectării analitelor

„Măsurandul” este o proprietate fizică măsurabilă așa cum este masa, volumul sau concentrația. Este foarte important ca mărimea ce urmează a fi măsurată să fie definită clar și neambiguu. Măsurandul trebuie să aibă exprimate unitățile de măsură și trebuie luată în considerare incertitudinea de măsurare la un nivel acceptabil. Unitatea de măsură corespunzătoare măsurărilor chimice este unitatea de măsură pentru cantitatea de substanță, molul („cantitatea de substanță a unui sistem ce conține atâtea unități elementare câți atomi sunt în 0,012 kg  $^{12}\text{C}$ ”). În principiu, toate rezultatele măsurărilor chimice trebuie să fie trasabile la mol. În practică, deoarece nu există standard pentru un mol de  $^{12}\text{C}$ , este necesar kilogramul pentru a defini molul.

În măsurile realizate în testele experimentale s-au determinat concentrațiile de Cd, Ni și Pb din soluții extrase prin aplicarea procedurilor de extracție asupra unor matrici solide de mediu și s-au utilizat unități de mg/L, în concordanță cu exprimarea concentrațiilor MRC-urilor de etalonare folosite. Rezultatele finale ale măsurărilor au fost raportate în mg/kg, în același mod cu ale unitățile de măsură prezentate în certificatele MRC-urilor tip matrice folosite în teste. Valorile de concentrații totale extrase au fost comparate cu limitele impuse prin legislație, în care mărimea este exprimată tot în mg/kg.

Metoda de determinare cantitativă a elementelor metalice Cd, Ni, Pb prin spectrometrie de absorbție atomică cu atomizare în flacără (amestec combustibil aer-acetilenă) are la bază măsurarea cantității de lumină adsorbită de analitul aflat în proba analizată prin utilizarea unei surse specifice de lumină, lampă cu catod cavitărilor confecționat din elementul analizat și la o lungime de undă specifică acestuia. Aceste surse de linii discrete nu numai că furnizează cea mai mare sensibilitate, dar fac și ca tehnica de absorbție atomică să fie o tehnică analitică foarte specifică.

### I.2. Alegerea unor metode de extracție potrivite pentru determinarea analitelor aflați în fracție mobilă

S-au selectat pentru testele experimentale: 2 probe de sol din incinta unei unități constructoare de piese de schimb pentru mașini, cu pH bazic și conținuturi ridicate de Ni și Pb (tabel 1); 4 probe de sol recoltate din imediata apropiere a unei halde de depozitare deșeuri

miniere situată în zona Baia Mare, cu pH acid și conținuturi foarte ridicate de Pb și Cd (tabel 2); 4 probe de soluri argiloase (adâncime 5 cm) recoltate dintr-o zonă industrială, soluri cu pH-uri neutre și conținuturi ridicate de Cd, Ni și Pb (tabel 3); 2 sedimente de râu recoltate din zona minieră Baia Mare, sedimente ce prezintă concentrații ridicate de Cd și Pb (tabel 4); 8 sedimente de lac, colectate din tăurile artificiale aflate în zona Roșia Montană, sedimente cu conținuturi de Ni (tabel 5, 6); 2 nămoluri biologice, unul recoltat dintr-o stație de epurare ape uzate orășenești, iar celălalt dintr-o stație de epurare ape uzate industriale cu concentrații ridicate de Cd, Ni și Pb (tabel 7).

Pentru determinarea concentrației de metale “totale”, probele solide de mediu au fost uscate la aer, cernute prin sita cu dimensiunea ochiurilor de 150 μm (63 μm pentru sedimente) și mineralizate într-un cuptor cu microunde tip Milestone cu un amestec de HNO<sub>3</sub> și HCl în proporție de 1:3 (apă regală).

Tabel 1. Conținutul total de metale din probe cu pH bazic recoltate din incinta unei unități constructoare de piese de schimb pentru mașini

Parametru	U.M.	C1 (0–10 cm)	C2 (0–10 cm)	Încadrarea valorilor cf. Ordinului 756/97 Folosință mai puțin sensibilă
Cu	mg/kg s.u.	<b>654±14</b>	<b>879±19</b>	C1, C2 > *PI
Cr total	mg/kg s.u.	<b>4201±184</b>	<b>3092±121</b>	C1, C2 > PI
Ni	mg/kg s.u.	<b>383±12</b>	<b>282±9</b>	C1, C2 > **PA
Pb	mg/kg s.u.	54±3	162±8	C1, C2 < PA
Zn	mg/kg s.u.	607±28	645±30	C1, C2 < PA
Cd	mg/kg s.u.	< 0,5	< 0,5	C1, C2 < ***VN
pH	Unit pH	8,02	8,35	-

\*PI = prag de intervenție, \*\* PA = prag de alertă, \*\*\*VN = valoare normală

Tabel 2. Conținutul total de metale din probe cu pH acid recoltate din zona sudică și sud-vestică a unei halde de depozitare deșeurii miniere

Metal	U.M	Sa1 (0–10 cm)	Sa2 (30–40 cm)	Sb1 (0–10 cm)	Sb2 (30–40 cm)	Încadrarea valorilor cf. Ordinului 756/97 Folosință mai puțin sensibilă
Cu	mg/kg s.u.	<b>371±7,8</b>	<b>334±7</b>	<b>490±10</b>	<b>569±12</b>	Sa1, Sa2 > PA
Cd	mg/kg s.u.	<b>37,6±0,8</b>	2,8±0,06	1,5±0,03	<b>17,4±0,38</b>	Sa1 > PI, Sa2 < PA
Pb	mg/kg s.u.	<b>3642±180</b>	<b>3506±174</b>	<b>4538±224</b>	<b>5693±282</b>	Sa1, Sa2 > PI
Ni	mg/kg s.u.	< 2	< 2	< 2	< 2	Sa1, Sa2 < VN
Cr total	mg/kg s.u.	20,5±0,8	11,6±0,45	5,8±0,23	5,9±0,23	Sa1, Sa2 < VN
Zn	mg/kg s.u.	<b>806±38</b>	<b>720±34</b>	<b>781±37</b>	<b>2136±100</b>	Sa1, Sa2 > PA
pH	Unit pH	4,77	4,65	4,41	4,59	-

Valorile concentrațiilor totale de elemente metalice în sol au fost comparate cu valorile de referință pentru urme de elemente chimice în sol, valori normate de Ordinul 756/97. În tabelele 1 – 3 sunt prezentate și valorile altor metale determinate în probe (Cr, Cu, Zn), deoarece metodele de extracție a formelor mobile nu au selectivitate pentru un anumit metal, acestea extrăgând mai multe elemente. Concentrațiile ridicate de alte metale în formă mobilă decât cele de interes pot afecta randamentul procesului de extracție al elementului dorit.

Poluarea indusă în mediu de activitatea de depozitare a acestor deșeuri miniere este puternică, iar pH-ul acid natural al zonei de amplasament favorizează efectele adverse asupra mediului, prin reacții de mobilizarea a elementelor metalice.

Tabel 3. Conținutul total de metale din probe cu pH neutru

Indicator	U.M	S1 (0–5 cm)	S2 (0–5 cm)	S3 (0–5 cm)	S4 (0–5 cm)	Încadrarea valorilor cf. Ordin 756/97 (folosință mai puțin sensibilă)
Cd	mg/kg s.u.	<b>54,3±1,2</b>	<b>12,8±0,3</b>	<b>18,6±0,4</b>	<b>7,9±0,17</b>	S1, S2, S3 > PI S4 > PA
Pb	mg/kg s.u.	<b>294±15</b>	244±12	130±6,5	175±9	S1 > PA
Ni	mg/kg s.u.	258±8	<b>332±14</b>	113±5	<b>315±13</b>	S1, S2, S4 > PA
C organic	%	2,31	2,68	1,29	2,63	-
N Kjeldahl	mg/kg s.u.	2243	2584	2163	2531	-
pH	Unit pH	6,67	7,1	7,35	7,27	-

Concentrațiile de Cd total sunt de aproximativ 2 - 5 ori mai ridicate în solurile S1, S2 și S3 decât valoarea pragului de alertă pentru folosință mai puțin sensibilă și reprezintă principala sursă potențială de poluare indusă în mediu de aceste soluri. Concentrațiile ridicate de metale totale ale Cr și Ni nu se regăsesc în fracția mobilă, aceste elemente fiind legate de compuși cu stabilitate ridicată, nedisponibili pentru plante și pânză freatică.

Testele experimentale pe sedimente au inclus mai multe tipuri de sedimente. Conținuturile de metale totale dizolvate în apă regală au fost normate față de limitele maxim admise din Ordinul Ministerului Mediului și Gospodăririi Apelor 161/2006, care cuprinde Normativul privind clasificarea calității apelor de suprafață și a sedimentelor.

Table 4. Conținutul total de metale din sedimente din apă de suprafață poluate de o unitate minieră

Parametru	U.M	Sr1 Săsar	Sr2 Racoș	Ordinul MMGA 161/2006 Limite maxim admise
Cd	mg/kg s.u.	<b>10,8±0,24</b>	<b>1,20±0,03</b>	0.8
Cu	mg/kg s.u.	<b>432±9</b>	<b>391±8</b>	40
Cr total	mg/kg s.u.	19,1±0,7	28,6±1,1	100
Ni	mg/kg s.u.	< 2	< 2	35
Pb	mg/kg s.u.	<b>708±35</b>	<b>643±31</b>	85
Zn	mg/kg s.u.	<b>1972±92</b>	<b>607±28</b>	150

Normativul 161/2006 transpune Directiva Europeană 2000/60/EC și introduce două categorii de condiții chimice pentru sistemul acvatic format din apă de suprafață, sediment, biota. Aceste condiții sunt: condiții chimice bune (toți indicatorii se situează în limitele impuse de standardele de calitate) și condiții chimice proaste (parametrii depășesc limitele impuse de standardele de calitate). De aceea, calitatea sedimentului influențează întregul sistem acvatic. Prelevarea sedimentelor s-a realizat în acord cu ghidul specific pentru recoltarea sedimentelor.

Sedimentele prezintă concentrații foarte ridicate de Cd (Sr1), Cu, Pb și Zn, valori situate cu mult peste limita maximă admisă pentru calitatea sedimentului (aproximativ de 10 ori mai mult Cu, de 15 ori mai mult Cd în Sr1, de 7- 8 ori cantități mai mari de Pb, între 4 și 12 ori mai mult Zn), sistemul apă de suprafață – biota – sediment fiind puternic perturbat de această poluare.

Table 5. Conținutul total de metale din sedimente de lac L1 – L4

Parametru	U.M.	L1 10,5m tăul Mare	L2 2m tăul Țapului	L3 3,2m tăul Corna	L4 2,1m tăul Cartuș	Val maxim cf. Ordin 161/2006
Cd	mg/kg s.u.	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0.8
Cu	mg/kg s.u.	<b>244±5,2</b>	<b>42,1±0,9</b>	<b>63,8±1,4</b>	<b>131±2,8</b>	40
Cr total	mg/kg s.u.	33,2±1,3	33,2±1,3	15,9±0,6	11,1±0,4	100
Ni	mg/kg s.u.	35±1,1	15±0,5	12,1±0,4	<b>37±1,2</b>	35
Pb	mg/kg s.u.	47,6±2,3	23,4±1,1	25,2±1,2	29,2±1,4	85
Zn	mg/kg s.u.	<b>154±7</b>	92,5±4,3	106±4,9	<b>423±20</b>	150

Table 6. Conținutul total de metale din sedimente de lac L5 – L8

Parametru	U.M.	L5 5,8m tăul Brazilor	L6 3,5m tăul Țarina	L7 6m tăul Anghel	L8 1,5m tăul Găuri	Val maxim cf. Ordin 161/2006
Cd	mg/kg s.u.	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0.8
Cu	mg/kg s.u.	<b>181±3,9</b>	<b>61,4±1,3</b>	<b>69,1±1,5</b>	<b>48,2±1</b>	40
Cr total	mg/kg s.u.	10,8±0,4	25,7±1	13,5±0,5	13,9±0,5	100
Ni	mg/kg s.u.	30,3±0,9	18,7±0,6	6,2±0,2	19,8±0,6	35
Pb	mg/kg s.u.	41,2±2,0	35,1±1,7	50,7±2,5	47±2,3	85
Zn	mg/kg s.u.	<b>453±21</b>	131±6,5	120±5,6	<b>217±10</b>	150

Nămolurile de la tratarea apelor uzate sunt produse în cantitate mare în stațiile de epurare a apelor municipale / industriale și eliberează materiale cum ar fi: composturi, nămoluri biologice pentru îmbunătățirea solurilor. Compoziția nămolului biologic depinde într-o mare măsură de originea reziduului tratat (apă uzată menajeră sau rezultată din activități industriale). Utilizarea acestor nămoluri ca fertilizatori în agricultură este corelată cu caracteristici cum ar fi conținut de materie organică și nutrienți.

Nămolurile biologice folosite la tratarea apelor uzate în stații de epurare pot fi folosite în agricultură ca îngrășăminte, cu condiția să îndeplinească cerințele Ordinului 708/2004, care reglementează normele tehnice privind protecția mediului și în special a solurilor.

Tabel 7. Conținutul total de metale din două nămoluri biologice

Element	U.M.	Valoare medie		Limită maxim admisă cf. Ordin 708/2004
		N1	N2	
Cd	mg/Kg s.u.	<b>20,9 ± 0,85</b>	6,6 ± 0,3	10
Cr	mg/Kg s.u.	195 ± 8	<b>826 ± 30</b>	500
Cu	mg/Kg s.u.	427 ± 13	174 ± 6	500
Ni	mg/Kg s.u.	<b>187 ± 9</b>	63 ± 3	100
Pb	mg/Kg s.u.	134 ± 6	<b>335 ± 15</b>	300
Zn	mg/Kg s.u.	<b>4628 ± 200</b>	1731 ± 77	2 000

Nămolurile biologice sunt rezultate dintr-o stație de epurare a apelor industriale (N1, tratarea apelor industriale poluate cu produse petroliere de la Rafinăria Năvodari) și orășenești (N2, tratarea apelor uzate într-o stația de epurare orășenească).

Nămolurile biologice folosite la tratarea apelor uzate în stații de epurare pot fi folosite în agricultură ca îngrășăminte, cu condiția să îndeplinească cerințele Ordinului 708/2004, care reglementează normele tehnice privind protecția mediului și în special a solurilor.

Proba de nămol N1 conține de 2 ori mai mult Cd, de 1,8 ori mai mult Ni și de 2,3 ori mai mult Zn decât este admis pentru ca nămolul să poată fi utilizat ca ameliorator în agricultură.

Proba de nămol biologic N2 conține Cr (1,6 ori mai mult) și Pb peste limita maxim admisă, poluare datorată cu siguranță deversărilor de ape uzate industriale de la unitățile aflate pe raza de acțiune a stației de epurare.

#### Fracția metalică mobilă

Indiferent de metoda de extracție aplicată și de proba de mediu supusă testelor, a fost aplicată aceeași procedură de lucru.

Se folosește fracțiunea de eșantioane de sol / sediment / nămol, pretratate conform SR ISO 11464. Probele utilizate în testele experimentale sunt uscate la aer, mojarate și sitate prin sita de cernere cu dimensiunea ochiurilor de 150 μm (sol / nămol) și 63 μm (sediment).

Folosind o spatulă de material plastic, se cântărește un eșantion de probă (x g) și se transferă într-un recipient ciferă iod de 100 ml. O parte separată din eșantion este utilizată pentru a determina conținutul de apă. Se adaugă V ml de soluție de extracție (volum de extracție diferit pentru fiecare metodă, tabel 8) cu ajutorul unei pipete. Se închide recipientul etanș și se agită timp de 2 ore la (20 ± 2) °C la un agitator rotativ tip shaker.

Extractul se decantează într-o fiolă de centrifugă și se centrifugează timp de 10 minute la 3000 g. Se filtrează supernatantul folosind un filtru cu membrană, cu porozitate de 0,45 μm.

Extractul trebuie colectat într-un flacon de polietilenă și analizat în maxim 48 ore. La fiecare serie de analize se execută extracții pentru martor, folosind același procedeu, dar fără probă solidă de mediu.

În figura 2 se prezintă schema de flux utilizată pentru extracția speciilor metalice mobile cu metodele selectate (tabel 8).

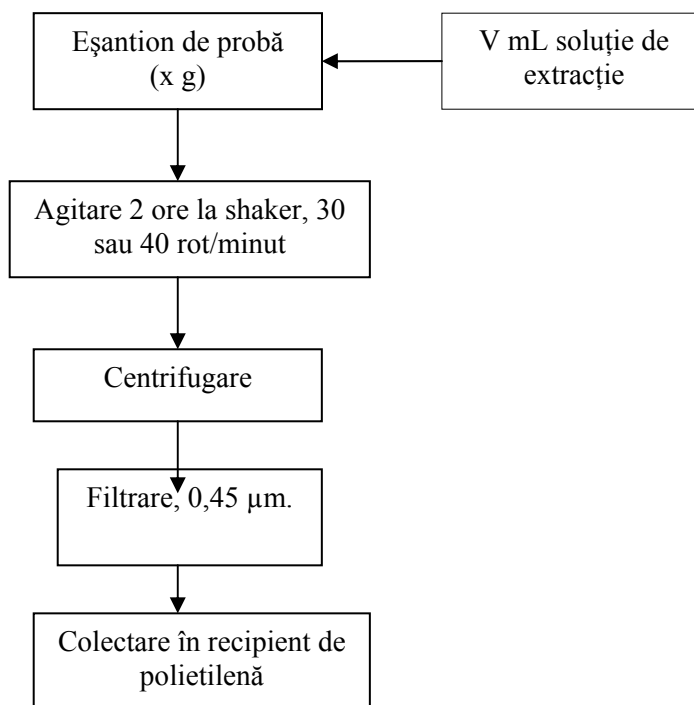


Figura 2. Schemă de flux pentru extracție chimică simplă

Tabel 8. Metode de extracție utilizate pentru fracția metalică mobilă din probe solide de mediu

Nr	Metodă	Soluție de extracție	Condiții de extracție	Tip de matrice
1	SR ISO 14870/2002	0,005 M DTPA, 0,1 M TEA, 0,01 M CaCl <sub>2</sub> , pH = 7,3± 0,02	Raport solid : soluție = 1:10, 2 ore la 30 rpm	Sol, sediment, nămol
2	NF X 31 – 120/1992	0,01 M EDTA, 1 M NH <sub>4</sub> OAc, pH = 7,0 ± 0,02	Raport solid : soluție = 1:10, 2 ore la 40 rpm	Sol, sediment, nămol
3	Standard ONORM L 1094- 2/1994	1 M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> , pH = 7 ± 0,02,	raport sol / soluție = 1:10, 2 ore la 40 rpm	sol
4	Standard DIN 19730/1997 / ONORM L 1094- 1/1994	1 M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , pH = 7 ± 0,02	raport sol / soluție = 1:2,5, 2 ore la 40 rpm	sol
5	Metodă BCR pentru sedimente de lac	0,11 M CH <sub>3</sub> COOH, pH = 2,8	Raport sediment : soluție = 1:40, 16 ore la 30 rpm	sediment
6	Raport EUR 17127 EN	0,05 M EDTA, pH=7,0 ±0,05	Raport nămol : soluție =1:10, 1 oră la 30 rpm	nămol biologic
7	Raport EUR 17127 EN	0,43 M acetic acid, pH=2,5	Raport nămol : soluție =1:40, 16 ore la 40 rpm	nămol biologic

Monitorizarea concentrațiilor speciilor metalice mobile din soluri și sedimente antropizate.  
Trasabilitatea măsurărilor analitice de metale mobile în soluri și sedimente.

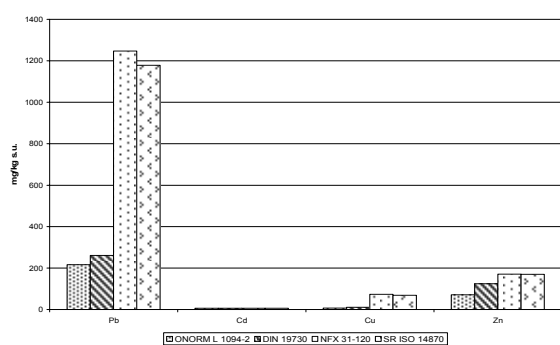


Figura 3. Teste de extracție chimică simplă și secvențială (SR ISO 14870) Sa1 (0-10 cm)

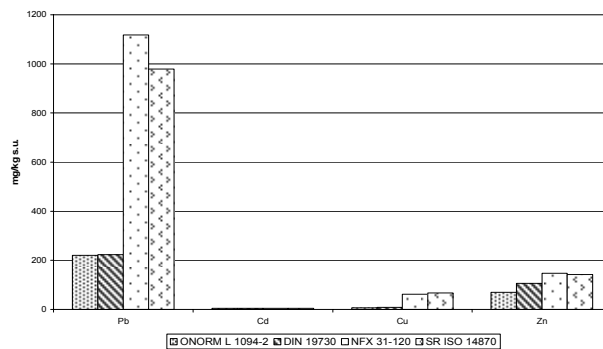


Figura 4. Teste de extracție chimică simplă și secvențială (SR ISO 14870) Sa2 (30-40 cm)

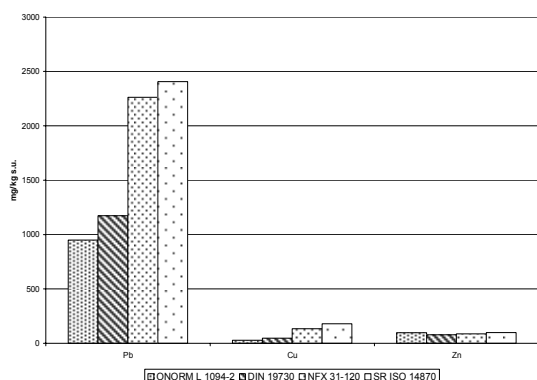


Figura 5. Teste de extracție chimică simplă și secvențială (SR ISO 14870) Sb1 (0-10 cm)

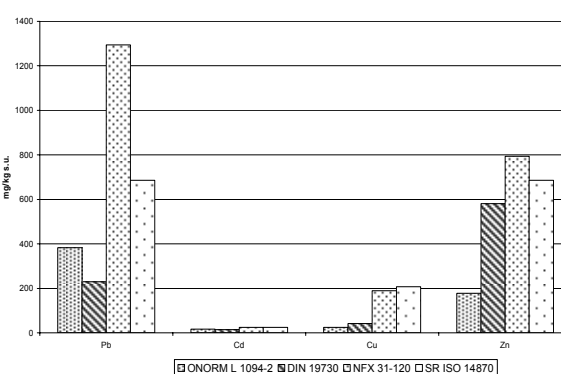


Figura 6. Teste de extracție chimică simplă și secvențială (SR ISO 14870) Sb2 (30-40 cm)

În figurile 3 și 4 sunt prezentate grafic concentrațiile de metale în formă mobilă extrase din solul Sa1 și Sa2 utilizând cele patru metode de extracție selectate pentru matrice solidă tip sol (tabel 8). Metoda SR ISO 14870/2002 a fost aplicată în 5 extracții succesive pe un același eșantion de probă. Valorile obținute prin cumulara celor 5 trepte de extracție au fost comparate cu valorile înregistrate prin aplicarea procedurii de extracție cu celelalte trei metode de extracție standardizate.

Observația ce decurge din datele experimentale este că metoda NFX 31-120/1992 asigură o informare bună asupra tendinței de mobilizare a metalelor utilizând doar o extracție chimică simplă, raportul de extracție fiind suficient pentru a extrage cantitățile ridicate de metale aflate în stare mobilă.

De asemenea, metoda SR ISO 14870/2002 poate fi aplicată fie într-o extracție secvențială în cinci pași, fie prin mărirea raportului de extracție astfel încât să se poată complexa concentrațiile ridicate de metale în formă mobilă.

Aceleași teste de extracție au fost aplicate solurilor Sb1 și Sb2 (figurile 5, 6). Și în acest caz observațiile sunt similare, cu excepția faptului că pe adâncimea 30-40 cm nu au fost suficiente 5 trepte de extracție secvențială, cantitățile mobile depășind capacitatea de complexare a soluției de extracție cu DTPA, TEA și CaCl<sub>2</sub>.

Testele pe probele cu pH slab bazic au evidențiat cantități scăzute de metale în formă mobilă. Cele mai ridicate concentrații de metale mobile au fost obținute în cazul cuprului, celelalte elemente fiind slab disponibile.

Tabel 9. Concentrațiile de metale în formă mobilă și procentele de mobilitate din soluri cu pH slab bazic și structură argiloasă

Element	U.M.	C1 (0-10 cm)			C2 (0-10 cm)		
		Conc. totală	Frac. mobilă	% mobil	Conc. totală	Frac. mobilă	% mobil
Cu	mg/kg s.u.	654±14	22,75±0,2	3,48	874±19	128±13	14,55
Cr total	mg/kg s.u.	4201±184	< 2	0	3092±121	< 2	0
Ni	mg/kg s.u.	383±12	< 2	0	282±9	17,2±0,4	6,1
Pb	mg/kg s.u.	54±3	< 3	0	162±8	33,4±0,3	20,6
Zn	mg/kg s.u.	607±28	7,4±0,7	1,22	645±30	32,2±0,3	5

Concentrațiile de Cd total sunt de aproximativ 2 - 5 ori mai ridicate în solurile S1, S2 și S3 decât valoarea pragului de alertă pentru folosință mai puțin sensibilă și reprezintă principala sursă potențială de poluare indusă în mediu de aceste soluri.

Tabel 10. Concentrațiile de metale în formă mobilă – solurile S1 – S4

Element	U. M.	Valoare totală	Valoare mobilă / Metodă			
			SR ISO 14870/01	NF X 31 – 120/1992	DIN 19730/1997	ONORM L 1094-2/1994
<b>S1</b>						
Cd	mg/kg s.u	54,3±1,2	6,31±0,65	7,68±0,88	< 0,5	1,82±1,21
Ni	mg/kg s.u	258±8	7,52±0,77	6,3±0,69	< 2	< 2
Pb	mg/kg s.u	294±15	11,21±1,12	24,1±2,7	< 3	< 3
<b>S2</b>						
Cd	mg/kg s.u	12,8±0,3	0,52±0,06	1,51±0,17	< 0,5	0,64±0,07
Ni	mg/kg s.u	322±14	3,37±0,35	3,88±0,43	< 2	< 2
Pb	mg/kg s.u	244±12	13,60±1,44	26,50±2,94	< 3	< 3
<b>S3</b>						
Cd	mg/kg s.u	18,6±0,4	0,96±0,1	2,44±0,28	< 0,5	< 0,5
Ni	mg/kg s.u	113±5	< 2	< 2	< 2	< 2
Pb	mg/kg s.u	130±6,5	26,30±2,79	33,90±3,76	< 3	< 3
<b>S4</b>						
Cd	mg/kg s.u	7,9±0,17	0,52±0,06	0,68±0,08	< 0,5	< 0,5
Ni	mg/kg s.u	315±13	< 2	< 2	< 2	< 2
Pb	mg/kg s.u	175±9	18,50±1,94	26,10±2,90	< 3	< 3

Figurile 7 ÷ 10 prezintă datele de mobilitate obținute pentru Pb în solurile Sb1 și Sb2, iar pentru Cd mobil în solurile Sa1 și Sa2. Se poate observa că raportul de extracție de 1:10 este suficient pentru extracția speciilor metalice mobile din soluri studiate, soluri puternic poluate cu metale.

Monitorizarea concentrațiilor speciilor metalice mobile din soluri și sedimente antropizate.  
Trasabilitatea măsurărilor analitice de metale mobile în soluri și sedimente.

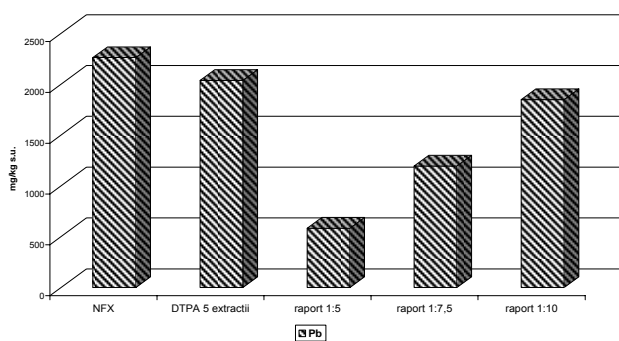


Figura 7. Concentrația de Pb mobil extras cu soluție tamponată de DTPA la diferite rapoarte de extracție din solul Sa1 (0-10 cm)

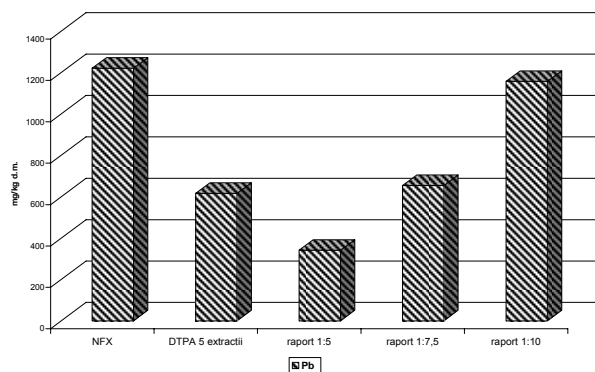


Figura 8. Concentrația de Pb mobil extras cu soluție tamponată de DTPA la diferite rapoarte de extracție din solul Sa2 (30-40 cm)

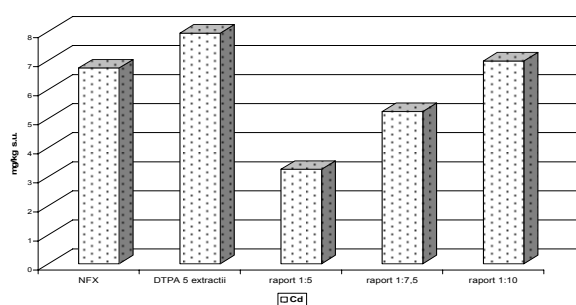


Figura 9. Concentrația de Cd mobil extras cu soluție tamponată de DTPA la diferite rapoarte de extracție din solul Sb1 (0-10 cm)

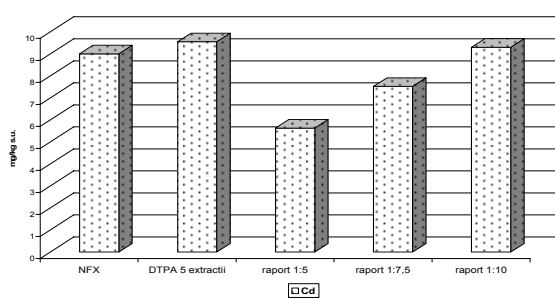


Figura 10. Concentrația de Cd mobil extras cu soluție tamponată de DTPA la diferite rapoarte de extracție din solul Sb2 (30-40 cm)

În aceste condiții, se recomandă pentru extracția fracției metalice mobile a elementelor Cd, Ni și Pb din probe de sol utilizarea următoarelor două metode de extracție chimică simplă, acestea urmând a fi validate:

- metoda standardizată NF X 31-120/1992;
- metoda standardizată SR ISO 14870/2002, cu raportul de extracție modificat de la 1:2 la 1:10.

Metodele standardizate utilizate pentru extracția fracției mobile din sedimente (tabel 8) folosesc soluții cu pH neutru, în timp ce soluția acidă de 0,11 M de acid acetic a primei trepte de extracție a schemei secvențiale propuse de BCR duce la eliberarea fracției metalice solubile în acizi slabi (carbonați), fracției schimbabile și fracției solubile în apă. Ținând seama că biodisponibilitatea este direct corelată cu solubilitatea, se poate da o ordine de creștere a impactului metalelor în mediu: fracția solubilă în apă > fracția schimbabilă > fracția carbonatică.

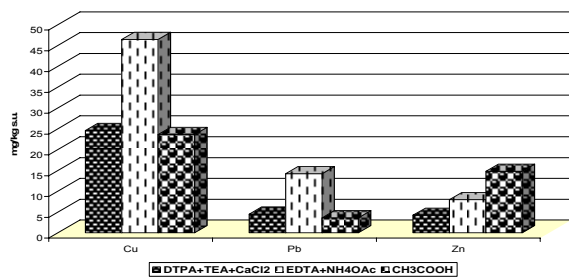


Figura 11. Frația metalică mobilă în sedimentul L1, tăul Mare

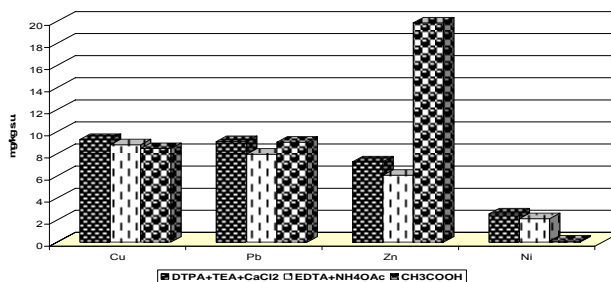


Figura 12. Frația metalică mobilă în sedimentul L2, tăul Țapului

Monitorizarea concentrațiilor speciilor metalice mobile din soluri și sedimente antropizate.  
Trasabilitatea măsurărilor analitice de metale mobile în soluri și sedimente.

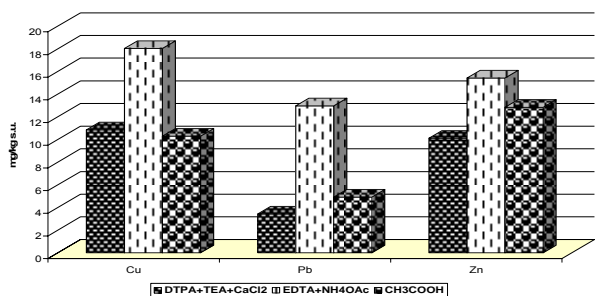


Figura 13. Fracția metalică mobilă în sedimentul L3, tăul Corna

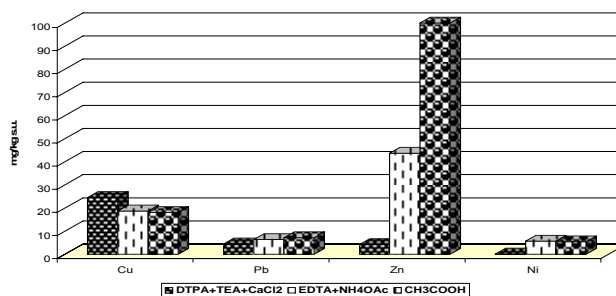


Figura 14. Fracția metalică mobilă în sedimentul L4, tăul Cartuș

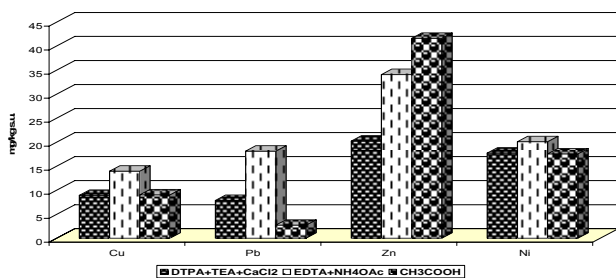


Figura 15. Fracția metalică mobilă în sedimentul L5, tăul Brazilor

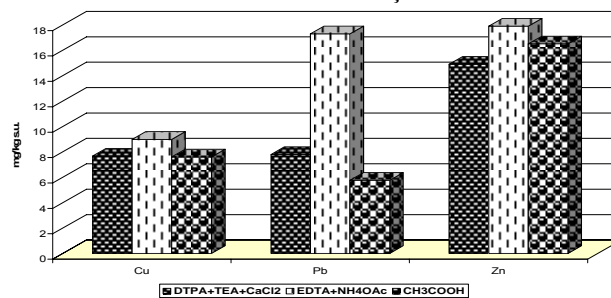


Figura 16. Fracția metalică mobilă în sedimentul L6, tăul Țarina

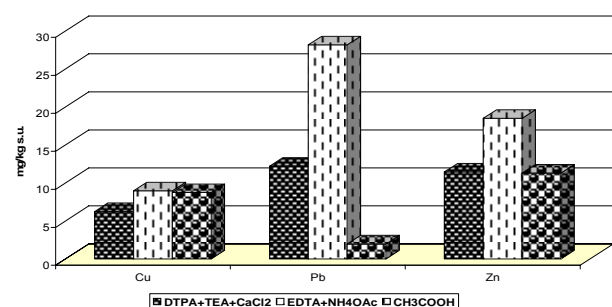


Figura 17. Fracția metalică mobilă în sedimentul L7, tăul Anghel

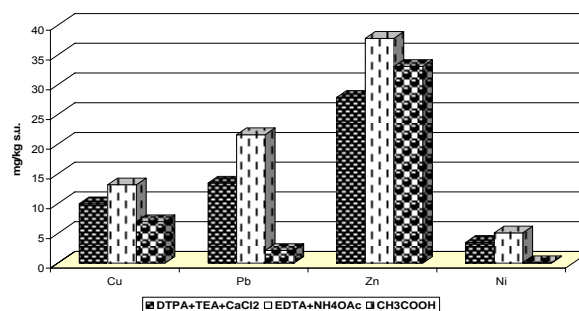


Figura 18. Fracția metalică mobilă în sedimentul L8, tăul Găuri

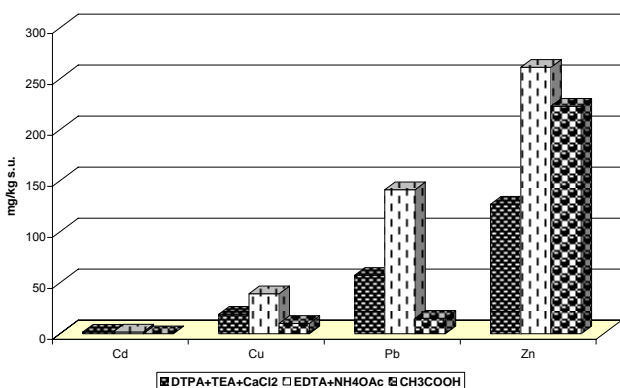


Figura 19. Fracția metalică mobilă în sedimentul Sr1, Săsar

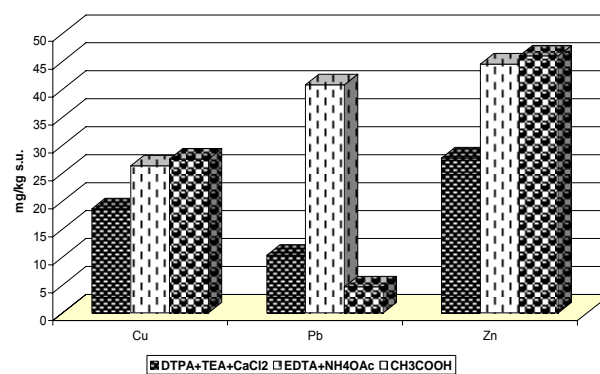


Figura 20. Fracția metalică mobilă în sedimentul Sr2, Racoș

Fracția schimbabilă corespunde acelei fracții a metalelor care este cea mai disponibilă pentru plante și poate fi eliberată prin modificarea tăriei ionice a mediului. Metoda NF X 31 – 120/1992 utilizează un complexant organic (EDTA) și soluția poate modifica tăria ionică a structurii sedimentului prin mecanisme de complexare, astfel poate elibera cantități mai

ridicate de elemente metalice decât soluția de 0,11 M de acid acetic (metoda BCR). Frația de metal legată de carbonați este sensibilă la schimbările de pH și poate deveni disponibilă când pH-ul scade. Din acest motiv, soluția de 0,11 M acid acetic (pH=2.8) poate elibera cantități mai ridicate de carbonați metalici decât celelalte două soluții cu pH neutru. Acest caz s-a înregistrat la Zn, unde au fost extrase cantități mai mari cu această soluție.

Aceste date experimentale dovedesc că metoda NF X 31 – 120/1992 (soluție de 0,01 M EDTA și 1 M NH<sub>4</sub>OAc la pH=7,0) poate fi utilizată cu succes pentru estimarea fracției metalice mobile din sedimente terestre poluate de activități umane, sedimente recoltate atât din lacuri cât și din râuri, metodă ce va fi validată „in-house”.

Pentru testele de mobilitate din probe de nămol biologic au fost selectate metodele NF X 31 – 120/1992 (0,01 M EDTA, 1 M NH<sub>4</sub>Oac, pH=7,0) și SR ISO 14870/2002 (0,005 M DTPA, 0,1 M TEA, 0,01 M CaCl<sub>2</sub>, pH = 7,3), metode care vor fi validate „in-house”.

Tabel 11 Conținutul fracției metalice mobile din nămolul N1

Element	U.M.	Concentrație totală	Frația mobilă			
			NF X 31 – 120/1-92	SR ISO 14870/02	0,05 M EDTA	0,43 M acetic acid
Cd	mg/kg s.u.	20,9±0,85	18,4±2,1	17,5±1.8	15,7±1,6	13,2±1,3
Cr	mg/kg s.u.	195±8	< 3	< 3	< 3	< 3
Cu	mg/kg s.u.	427±13	147±15	136±8	115±11	27,4±3
Ni	mg/kg s.u.	187±9	49,8±5,3	46,4±4,8	27,3±2,7	26,3±2,7
Pb	mg/kg s.u.	134±6	105±12	97,4±10,3	88±9	8,2±0,9
Zn	mg/kg s.u.	4628±200	1510±150	1374±140	1195±120	114±11

Tabel 12 Conținutul fracției metalice mobile din nămolul N2

Element	U.M.	Concentrație totală	Frația mobilă			
			NF X 31 – 120/1-92	SR ISO 14870/02	0,05 M EDTA	0,43 M acetic acid
Cd	mg/kg s.u.	6,6±0,3	3,0±0,3	2,2±0,2	2,4± 0,2	< 0,5
Cr	mg/kg s.u.	826±30	< 3	< 3	< 3	< 3
Cu	mg/kg s.u.	174±6	32,2±3	48,4±4,9	35,7±3,6	25,8±2,6
Ni	mg/kg s.u.	63±3	20,4±2,1	11,8±0,7	22,9±2,1	< 2
Pb	mg/kg s.u.	335±15	29,5±3,1	38,3±4,1	19,6±3,5	25,8±2,6
Zn	mg/kg s.u.	1791±77	473±47	405±41	397±40	38,9±3,9

Astfel, în urma testelor realizate, s-au selectat 12 matrici solide de mediu cu concentrațiile mobile diferite de Cd, Ni și Pb pentru testele de repetabilitate pe probe reale, de recuperare, studiile de precizie intermediară și testele de robustețe. Acestea sunt după cum urmează: 6 tipuri de soluri [S1, S3, S4, C1 (0-10 cm), C2 (0-10 cm), Sa1 (0-10 cm), Sb2 (30-40 cm)], 2 sedimente de apă de suprafață (Sr1, Sr2), 2 sedimente de lac (L5, L6), și 2 nămoluri biologice (N1, N2).

Identificarea principalelor mărimi de influență asupra fracției metalice în procedura de extracție

În studiile experimentale realizate în cadrul testelor de robustețe s-a urmărit variația unor condiții asociate etapei de extracție, considerându-se faptul că etapa propriu-zisă de determinare prin spectrometrie de absorbție atomică cu atomizare în flacără este o metodă a cărei robustețe a fost testată în studiile de standardizare. Astfel, o metodă analitică este robustă dacă rezultatele nu sunt foarte sensibile la variația condițiilor experimentale.

Tabel 13. Modelul factorial complet pentru testarea robusteții metodei analitice (trei factori)

Experiment	Factori			Rezultat
	A	B	C	
1	+	+	+	Y <sub>1</sub>
2	+	+	-	Y <sub>2</sub>
3	+	-	+	Y <sub>3</sub>
4	-	+	+	Y <sub>4</sub>
5	-	-	-	Y <sub>5</sub>
6	-	-	+	Y <sub>6</sub>
7	-	+	-	Y <sub>7</sub>
8	+	-	-	Y <sub>8</sub>

Pentru o tehnică de extracție a fracției metalice mobile, condițiile care pot varia pot fi: temperatura, timpul de extracție, modalitatea de agitare – viteză de rotație, pH-ul soluției, puritatea reactivilor, mărimea particulelor, raportul de extracție. Pentru testarea influenței temperaturii asupra procedurii de extracție ar fi fost necesară o incintă termostată în care să se realizeze etapa de extracție. Datorită faptului că nu a existat o soluție tehnică pentru acest tip de experiment, s-au selectat trei parametri importanți ai procedurii de extracție și anume: viteza de rotație a shakerului, timpul de agitare și raportul de extracție.

Testele de robustețe pot fi realizate utilizând modelul factorial total Youden și Steiner. Această modalitate eficientă poate fi utilizată la validarea “in-house” a metodelor.

În funcție de procedura utilizată, pentru fiecare factor se stabilește o valoare ridicată (+) și o valoare scăzută (-), variind cu maxim 10% valoarea normală a factorului. Efectul absolut (bias) al fiecărui factor de la A la C poate fi evaluat cu următoarea formulă:

$$\text{Efect}_A (\text{absolut}) = \left| \frac{\sum Y_{A+} - \sum Y_{A-}}{4} \right|$$

unde:

$\sum Y_{A+}$  = suma rezultatelor Y<sub>i</sub>, unde factorul A are valoarea ridicată (+), Y<sub>1</sub>+Y<sub>2</sub>+Y<sub>3</sub>+Y<sub>8</sub>, n=4;

$\sum Y_{A-}$  = suma rezultatelor Y<sub>i</sub>, unde factorul A are valoarea scăzută (-), Y<sub>4</sub>+Y<sub>5</sub>+Y<sub>6</sub>+Y<sub>7</sub>, n=4.

Efectul unui factor poate fi considerat semnificativ dacă depășește valoarea 1,4 multiplicată cu s<sub>cc</sub>, unde s<sub>cc</sub> este abaterea standard a procedurii originale luată din ultimul test de control, conform ecuației: Efect F > 1,4 x s<sub>cc</sub>

În cazul elaborării unei metode noi se poate utiliza valoarea preciziei intermediare:  
Efect F > 1,4 x s<sub>L</sub>

Fiecare experiment a fost realizat pe cinci probe separate, astfel încât valoarea  $Y_i$  a fiecărui experiment reprezintă valoarea medie a acestora și s-a determinat abaterea standard a valorilor concentrațiilor pentru fiecare experiment.

Se prezintă în tabelul 14. valorile modificate ale factorilor selectați pentru testarea robusteții metodei de extracție cu ambele tipuri de soluții de extracție.

Tabel 14. Valorile modificate ale factorilor din testele de robustețe

METODĂ	Factor A viteza de agitare		Factor B timp de agitare		Factor C raport de extracție	
	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)
	<b>NF X-31-120/1992</b> Condiții standard de extracție: 40 rpm, 120 minute, raport sol:soluție = 1:10	44 rpm	36 rpm	132 minute	108 minute	1:11
<b>SR ISO 14870/2002</b> Condiții standard de extracție: 30 rpm, 120 minute, raport sol:soluție = 1:10	33 rpm	27 rpm	132 minute	108 minute	1:11	1:9

### 1.3. Selectarea materialelor de referință certificate

Pentru testele experimentale întreprinse în cadrul acestei teze s-au selectat două tipuri de materiale de referință:

1. Materiale de referință certificate pentru derminarea prin spectrometrie de absorbție atomică a elementelor metalice;
2. Materiale de referință tip matrice pentru compararea rezultatelor obținute prin metodele de extracție propuse cu valorile obținute prin aplicarea metodelor utilizate la certificarea materialelor de referință certificate.

Datorită faptului că nu există MRC-uri tip matrice certificate pentru metalele Cd, Ni și Pb în formă mobilă, conținuturi extrase din probe solide de mediu poluate cu cele două metode propuse, s-a optat pentru două tipuri de MRC-uri (sediment de lac, sol amendat cu nămol biologic) produse de BCR.

Tabel 15. MRC-uri utilizate pentru determinarea prin SAA cu atomizare în flacără

Nr. crt.	Element	Tip MRC utilizat	Valoare certificată	Incertitudine
1	Cadmium	Material de referință CertiPUR, Standard pentru ICP, trasabil la NIST, producător Merck	998 mg/L	$\pm 4$ mg/L, incertitudine extinsă (K=2, pentru 95% interval de încredere)
2	Nichel	Material de referință CertiPUR, Standard pentru ICP, trasabil la NIST, producător Merck	1003 mg/L	$\pm 0,4$ %, incertitudine extinsă (K=2, pentru 95% interval de încredere)
3	Plumb	Material de referință CertiPUR, Standard pentru ICP, trasabil la NIST, producător Merck	998 mg/L	$\pm 0,3$ %, incertitudine extinsă (K=2, pentru 95% interval de încredere)

Tabel 16. MRC-uri de matrice utilizate în testele experimentale

Nr. crt.	Tip MRC / matrice	Tip metodă	Valori certificate și incertitudini de măsurare (mg/kg substanță uscată)		
			Cd	Ni	Pb
1	ISE 921, Sol forestier, producător WEPAL*	Metale totale extrase în apă regală conform SR ISO 11466-02 [13]	1,21 ± 0,05	45,7 ± 2,2	64 ± 2
2	CRM 483, Sol amendat cu nămol biologic, producător BCR	Metale extrase în 0,05 M EDTA, pH=7 ± 0,05 [14]	24,3 ± 1,3	28,7 ± 1,7	229 ± 8
		0,43 M CH <sub>3</sub> COOH, pH =2,5, [14]	18,3 ± 0,6	25,8 ± 1,0	2,11 ± 0,25
3	CRM 701, Sediment de lac, producător BCR	0,11 M CH <sub>3</sub> COOH, pH = 2,8	7,34 ± 0,35	15,4 ± 0,9	3,18 ± 0,21

\* Wageningen Evaluating Programs for Analytical Laboratories

Trebuie menționat faptul că metodele propuse spre utilizare în scopul determinării formelor mobile ale Cd, Ni și Pb folosesc soluții de extracție cu pH neutru, în timp ce soluția de extracție propusă de BCR prin Programul de Măsurări Standard și Testări al Comisiei Europene, în cadrul primei trepte a unei scheme de extracție secvențială în trei pași utilizează o soluție acidă de 0,11 M acid acetic.

Tabel 17. Rezultate comparative pentru formele metalice mobile din BCR CRM 701 – sediment de lac

Element	U.M.	Date experimentale			Valori certificate prin metoda BCR
		SR ISO 14870/99	NFX 31-120/92	Metoda BCR	
Cd	mg/kg s.u.	4,85 ± 0,24	5,16 ± 0,25	6,88 ± 0,34	7,34 ± 0,35
Ni	mg/kg s.u.	6,96 ± 0,30	9,47 ± 0,40	13,7 ± 0,6	15,4 ± 0,9
Pb	mg/kg s.u.	35,7 ± 2,0	55 ± 3	3,46 ± 0,19	3,18 ± 0,21
Cu	mg/kg s.u.	100 ± 3,1	145 ± 4,5	43,4 ± 1,5	49,3 ± 1,7
Zn	mg/kg s.u.	84 ± 4,5	171 ± 9	196 ± 10	205 ± 6

Această soluție de extracție eliberează din matricile de sediment elementele metalice schimbabile, solubile în apă și fracția solubilă în acizi slabi, reprezentată prin carbonați.

Fracția de metal schimbabil corespunde formei de metal care este cea mai disponibilă pentru preluare de către plante și poate fi eliberată prin modificarea tăriei ionice a mediului. Soluția de extracție utilizată în metoda 2 (complexant organic EDTA și acetat de amoniu) poate modifica tăria ionică în structura sedimentului utilizând mecanisme diferite (schimbare de ioni, complexare) și astfel poate elibera cantități mai ridicate de metale schimbabile decât soluția de 0,11 M acid acetic (metoda BCR).

Conținutul de metal legat de carbonați este sensibil la schimbarea de pH și poate deveni mobil când pH-ul scade. Din acest motiv, soluția de 0,11 M acid acetic poate elibera cantități mai mari de carbonați metalici decât celelalte două soluții cu pH neutru.

Testele experimentale pentru extracția formelor mobile din MRC tip matrice de sol s-au realizat pe CRM BCR 483, sol amendat cu nămol biologic.

Rezultatele experimentale obținute prin aplicarea metodelor certificate de BCR sunt prezentate în tabelele 18 și 19, comparativ cu valorile certificate ale conținuturilor de metale, conform cu raportul BCR EUR 17127.

Tabel 18. Valorile determinate și certificate de Cd, Ni și Pb mobil extras în 0,05 M EDTA din CRM 483 – sol amendat cu nămol biologic

Nr. crt.	Element	UM	Valoare determinată		Valoare certificată	
			valoare	incertitudine*	valoare	incertitudine*
1	Cd	mg/kg s.u.	22,7	0,4	24,3	1,3
2	Ni	mg/kg s.u.	27,3	0,8	28,7	1,7
3	Pb	mg/kg s.u.	205	7	229	8

Tabel 19. Valorile determinate și certificate de Cd, Ni și Pb mobil extras în 0,43 M acid acetic din CRM 483 – sol amendat cu nămol biologic

Nr crt	Element	MU	Valoare determinată		Valoare certificată	
			valoare	incertitudine*	valoare	incertitudine*
1	Cd	mg/kg s.u.	17,2	0,3	18,3	0,6
2	Ni	mg/kg s.u..	25,3	0,7	25,8	1,0
3	Pb	mg/kg s.u.	1,9	0,1	2,11	0,25

\*incertitudinea raportată în tabel este incertitudinea standard combinată, (pentru  $k = 2$ , este  $\frac{1}{2}$  din incertitudinea extinsă)

În scopul evaluării eficienței experimentelor pentru fiecare parametru, s-au calculat indicatorii de performanță Z- și ZETA-SCORE, utilizând ecuațiile:

$$Z = \frac{x - X}{\Sigma}$$

$$ZETA = \frac{x - X}{\sqrt{u_{det}^2 + u_{ref}^2}}$$

unde:

$x$  = media rezultatelor;

$X$  = valoarea certificată;

$\Sigma$  = abaterea standard a tuturor rezultatelor, inclusiv cele prezentate în Raportul BCR EUR 17127 EN;

$u_{det}$  = incertitudinea standard combinată a rezultatelor determinate;

$u_{ref}$  = incertitudinea standard combinată a valorii certificate.

Table 20. SCORURILE Z și ZETA- obținute pentru fiecare parametru

Element	Z-SCORE		ZETA-SCORE	
	EDTA 0,05 M	Acetic acid 0,43 M	EDTA 0,05 M	Acetic acid 0,43 M
Cd	-0,69	-0,98	-1,05	-1,64
Ni	-0,47	-0,32	-0,56	-0,29
Pb	-1,58	-0,56	-0,4	-0,78

În acord cu interpretarea valorilor scorurilor Z și ZETA:

$|Z, ZETA| < 2$  satisfăcător

$2 \leq |Z, ZETA| \leq 3$  discutabil, contestabil

$|Z, ZETA| > 3$  nesatisfăcător

datele obținute în tabelul 20 confirmă faptul că valorile se încadrează în intervalul satisfăcător.

În figura 21 sunt prezentate grafic datele experimentale obținute prin aplicarea testelor de extracție cu toate cele 4 metode conform informațiilor din tabelul 8 (metodele 1, 2, 6 și 7) asupra materialului de referință certificat CRM 483. Cele mai ridicate valori ale Cd, Ni și Pb mobil au fost obținute cu soluția de 0,05 M EDTA. Pentru elementele metalice Cd și Ni, metodele de extracție au furnizat concentrații mobile în același domeniu de valori, în timp ce pentru Pb diferențele sunt mari. Soluția de 0,05 M EDTA extrage cele mai ridicate cantități de Pb mobil, iar soluția de 0,43 M acid acetic extrage cele mai scăzute cantități de Pb mobil.

Eficiența de extracția a Pb mobil crește în ordinea: 0,43 M acid acetic < DTPA+TEA+CaCl<sub>2</sub> < EDTA+CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> < 0,05 M EDTA. Dacă solul/ nămolul biologic prezintă Pb legat de carbonați, atunci este posibil ca soluția de 0,43 M acid acetic să extragă mai mult decât amestecul tamponat de DTPA+TEA+CaCl<sub>2</sub>. Pentru elementul metalic Cd, toate cele patru metode pot fi utilizate cu succes pentru evaluarea mobilității acestui element din soluri poluate / nămoluri biologice. În cazul elementului Ni, soluțiile de extracție au prezentat concentrații mobile care au crescut în ordinea: EDTA+CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> < DTPA+TEA+CaCl<sub>2</sub> < 0,43 M acid acetic < 0,05 M EDTA, cu precizarea faptul că valorile se situează în același domeniu.

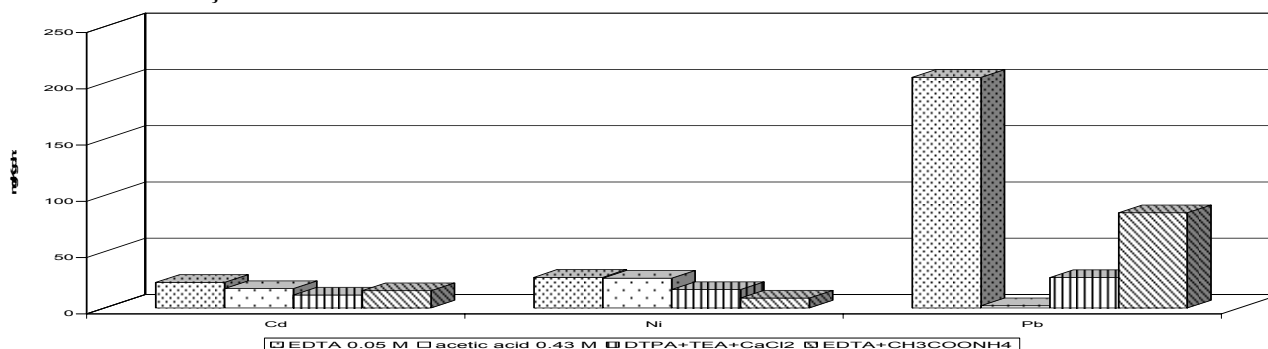


Figura 21. Evaluarea fracției metalice mobile din MRC 483 – sol amendat cu nămol biologic- utilizând patru metode de extracție diferite

Testele experimentale aplicate materialului de referință certificat BCR CRM 483 – sol amendat cu nămol biologic – au demonstrat faptul că ambele proceduri de extracție propuse au furnizat informații valoroase, comparabile cu valorile certificate pentru fracțiile schimbabile ale Cd, Ni, Pb.

#### **I.4. Validarea metodelor de extracție și determinare a formelor metalice mobile ale Cd, Ni și Pb din probe solide de mediu**

O metodă analitică trebuie validată atunci când se verifica dacă parametrii de performanță sunt adecvați pentru rezolvarea unei probleme analitice specifice, cum ar fi:

- dezvoltarea unei metode noi pentru o anumită problemă analitică;
- metodă preexistentă este revizuită și îmbunătățită sau este extinsă pentru o problemă analitică nouă;
- când controlul calității indică faptul că o metodă existentă suferă modificări în timp;
- când metoda existentă este folosită în alt laborator, de analiști diferiți sau se realizează cu echipamente diferite;
- pentru a demonstra echivalența dintre două metode, de exemplu o metodă nouă și una standardizată.

Dacă nu este disponibilă o metodă analitică ale cărei caracteristici de performanță au fost evaluate într-un proces colaborativ conform unui protocol internațional recunoscut, metoda trebuie validată „in-house”, înainte de a fi utilizată pentru obținerea de date analitice pentru client.

S-a validat metoda de extracție SR ISO 14870/2002 pentru Cd, Ni și Pb mobil extras din matrici solide de mediu (soluri industriale, nămoluri biologice) urmărindu-se extinderea aplicabilității la tipuri de matrici poluate cu metale și cu pH-uri situate atât în domeniul acid, neutru cât și bazic, prin modificarea raportului de extracție dintre soluția de tamponare și proba solidă de la 2:1 la 10:1.

Metoda de extracție NF X-31–120/1992 este aplicabilă solurilor agricole, soluri cu conținuturi scăzute de metale totale. S-a urmărit extinderea aplicabilității acestui standard de extracție la alte tipuri de matrici: soluri industriale poluate cu metale, sedimente poluate și nămoluri biologice utilizate fie ca amelioratori pentru agricultură, fie depozitate ca deșeuri.

Tabel 21. Parametrii determinați în procesul de validare

Nr. crt.	Parametru de performanță
1	Aplicabilitate (matrice și limitele concentrațiilor)
2	Selectivitate / Specificitate
3	Domeniu de lucru și liniaritate
4	Liniaritate
5	Sensibilitate
6	Limită de detecție
7	Limită de determinare (cuantificare)
8	Exactitate
9	Precizie (repetabilitate și precizie intermediară)
10	Recuperare
11	Robustețe
12	Evaluare buget de incertitudine

Pentru determinarea fracției metalice mobile a elementelor Cd, Ni și Pb s-a folosit metoda standardizată SR ISO 8288/01, care utilizează spectrometria de absorbție atomică cu atomizare în flacără, extinzându-se aplicabilitatea acesteia la tipurile de soluții de extracție selectate. În cadrul acestei etape s-au validat 6 metode de extracție și determinare, validate care a inclus parametrii de performanță prezentați în tabelul 21.

În acest rezumat se prezintă validarea metodei de extracție și determinare a fracției metalice mobile a Ni din probe solide de mediu utilizând metoda de extracție NF X-31–120/1992.

o Scop și domeniu de aplicabilitate

Metoda permite cuantificarea fracției metalice mobile a Ni extrasă din probe solide de mediu cu soluție de 0,01 M EDTA + 1 M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, matrici puternic poluate cu metale (soluri industriale, sedimente de râu, sedimente de lac, nămoluri biologice rezultate din stații de epurare a apelor uzate orășenești și industriale) în scopul evaluării impactului ecologic al acestora asupra mediului (transfer către apa de suprafață, apa subterană, plante, viețuitoare acvatice, includere în lanțul trofic și influență negativă asupra sănătății umane). Metoda utilizează spectrometria de absorbție atomică cu atomizare în flacără. Conținutul de metal mobil este exprimat în mg/kg s.u.

o Selectivitate/specificitate

Pentru corecția zgomotului de fond (background), cunoscut ca și interferență fizică, s-a folosit corecția cu lampă de deuteriu. Determinările s-au realizat la  $\lambda=232$  nm, folosind o lățime a fantei de intrare în monocromator de 0,1 nm (echipamentul THERMO M6 DUAL). Din studiile de specialitate, la această lungime de undă nu se cunosc elemente care să interfere.

Tabel 22. Parametrii optimi ai SAA cu atomizare în flacără

<b>Parametrii spectrometrului</b>			
Lungime de undă, $\lambda$	232 nm	Lățime fantă	0,1 nm
Tip de lampă	HCL	Intensitate max curent lampă	15 mA
Corecție zgomot de fond	D2-HCL	Intensitate de lucru lampă	11,25 mA
Tip sistem	dublufascicul	Timp citire	4 s
Citiri repetate	3	Timp așteptare (delay)	15 s
<b>Parametrii flăcării</b>			
Flacără	aer-acetilenă	Înălțime arzător	7 mm
Tip arzător	50 mm	Debit acetilenă	0,9 L/min
Debit nebulizator	8÷10 mL/min		

În tabelul 22 sunt prezentați parametrii optimi ai spectrometrului de absorbție atomică cu atomizare în flacără tip THERMO ELECTRON M6 DUAL, echipament utilizat pentru determinarea caracteristicilor de performanță ale metodei. În studiile de precizie intermediară, în care s-a aplicat metoda de doi analiști, la intervale diferite de timp și pe 2 echipamente, s-a utilizat și spectrometrul ATI UNICAM SOLAAR tip 929.

Table 23. Experimentele realizate pe soluții standard și probe reale de mediu

<b>Linearitate</b>	<b>LOD și LOQ</b>	<b>Test de omogenitate a dispersiilor</b>	<b>Repetabilitate, precizie, recuperare</b>
10 soluții standard solutions 1mg/L ÷ 10 mg/L 0.5 mL; 1 mL; 1.5 mL; 2 mL; 2.5 mL; 3 mL; 3.5 mL; 4 mL; 4.5 mL și 5 mL din 100 mg Ni/L la 50 mL cu soluție de extracție de 0,01 M EDTA + 1 M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> .	10 probe blanc independente măsurate o singură dată fiecare	- 10 probe independente de concentrație 1 mg Ni/L;	- 10 probe independente de concentrație 1 mg Ni/L;
		- 10 probe independente de concentrație de 10 mg Ni/L.	- 10 probe independente de concentrație 5 mg Ni/L;
			- 10 probe independente de concentrație 10 mg Ni/L;
<b>Recuperare</b>		<b>Precizie intermediară</b>	<b>Robustețe</b>
- Nămol biologic N2, cinci eșantioane fortificate la trei nivele de concentrație (2.5; 5 and 7.5 mg/L); - Soil S2, trei eșantioane fortificate la trei nivele de concentrație (2.5; 5 and 7.5 mg/L); - Sediment L5, trei eșantioane fortificate la trei nivele de concentrație (2.5; 5 and 7.5 mg/L).		Nămol biologic N2, douăsprezece experimente cu șapte probe fiecare, trei zile diferite, două echipamente și doi analiști.	Nămol biologic N2, opt experimente cu cinci probe fiecare.

Tabel 24. Ecuațiile matematice utilizate pentru evaluarea liniarității

<b>LINEARITATE</b>		
$a = \bar{y} - b\bar{x}$ , unități de absorbantă $\bar{y}$ = valoarea medie a absorbanțelor, $\bar{x}$ = valoarea medie a concentrațiilor.	$b = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$ unități de absorbantă x mg <sup>-1</sup> L, sensibilitate, panta curbei de etalonare	$S_{x01} = \frac{S_{y1}}{b}$ , mg/L, Abaterea standard a metodei
$s_{y1} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y})^2}{N - 2}}$ , mg/L, abatere standard reziduală a regresiei liniare	$V_{x01} = \frac{S_{x01}}{x} \times 100$ , %, coeficient de variație	$(1 - s_b/b) \times 100$ , %, unde $S_b = \sqrt{\frac{S_{y1}^2}{S_{xx}}}$ , $S_{xx} = \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2$ linearitate
$s_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{10} (y_{ij} - y_i)^2}{n_i - 1}$ , unde: $y_i = \frac{\sum_{j=1}^{10} y_{ij}}{n_i}$ ;		<b>Bias</b> , $\frac{x_f - x_a}{x_a} \times 100$ , % Valoarea Bias < t(99,9) = 2.82
PG = s <sup>2</sup> <sub>10</sub> / s <sup>2</sup> <sub>1</sub> dacă s <sup>2</sup> <sub>1</sub> < s <sup>2</sup> <sub>10</sub> sau PG = s <sup>2</sup> <sub>1</sub> / s <sup>2</sup> <sub>10</sub> dacă s <sup>2</sup> <sub>10</sub> < s <sup>2</sup> <sub>1</sub> . valoare PG se compară cu valoarea F Fischer-Snedecor, care este 5.35 pentru F <sub>9,9;0,99</sub> . Valoarea PG trebuie să fie mai mică decât valoare F (Test de omogenitate a dispersiilor).		

Tabel 25. Ecuațiile matematice utilizate pentru evaluarea LOD, LOQ, preciziei și recuperării

<b>PRECIZIE</b>	
Determinări, mg/L	$x_i$
Număr de determinări	$n$
Media, mg/L	$\bar{x}$
Abaterea standard a repetabilității, mg/L	$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$
Varianța	$s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$
Abaterea standard procentuală a repetabilității, RSD %	$RSD = \frac{S_r}{x} \times 100$
Repetabilitatea, mg/L	$r = 2,83 \times s_r$
Repetabilitatea pentru nivel de încredere de 95% și 9 grade de libertate, mg/L	$r = t_{5\%}^{n-1} \times s = 2,26 \times s_r$
Limita de repetabilitate, mg/L ( $t_{\infty} = 1,96$ pt un nivel de încredere de 95%)	$r = t_{\infty} \sqrt{2} s_r = 2,77 \times s_r$
Valoarea Horwitz (RSD <sub>r</sub> % calculat cu ecuația lui Horwitz modificată)	$RSD_r \% = 0,66 \times 2^{1-0,5 \log_{10} c}$
Index Horrat r	$RSD_r \% / RSD_r \% \text{ Horwitz}$
Abaterea standard a mediei, mg/L	$s_m = s_r / \sqrt{n}$
Interval de încredere a mediei, nivel de siguranță de 95% și n-1 =9, t=2,26; mg/L	$\bar{x} \pm t \times s_r / \sqrt{n}$
Interval de încredere individual, nivel de siguranță de 95% și n-1=9, t=2,26; mg/L	$\bar{x} \pm t \times s_r$
<b>Limită de detecție LOD</b>	<b>Limită de cuantificare LOQ</b>
$X_{LOD} = \bar{x}_{\text{blanc}} + 3\sigma_{\text{blanc}}$ , mg/L, relație utilizată când valoarea blancului este diferită de zero.	$X_{LOQ} = \bar{x}_{\text{blanc}} + 10\sigma_{\text{blanc}}$ , mg/L, relație utilizată când valoarea blancului este diferită de zero.

### RECUPERARE

$$\bar{\eta} (\%) = \frac{\overline{x_f} - \overline{x_b}}{\overline{x_a}} 100, \%$$

$\overline{x_b}$  = valoarea medie a probelor nefortificate,

$\overline{x_a}$  = cantitatea de analit adăugată ,

$\overline{x_f}$  = valoarea medie a probelor fortificate.

#### o Domeniu de lucru și liniaritate

S-au aplicat 3 teste pentru verificarea liniarității pe domeniul preliminar de lucru de 1 ÷ 10 mg/L Ni: test de omogenitate a dispersiilor, test statistic de liniaritate și reprezentarea grafică a reziduurilor (diferența dintre răspunsul experimental și cel calculat din dreapta de regresie).

Tabel 26. Liniaritate, LOD, LOQ

$y = 0,0063 + 0,0388x$ ecuația dreptei de regresie liniară	$a = 0,0063$ unități de absorbantă	$b = 0,0388$ unități de absorbantă x $\text{mg}^{-1}\text{L}$
$S_{Y1} = 0,0037$ mg/L	$S_{x01} = 0,095$ mg/L	$V_{x01} = 1,73$ %,
$s^2_1 = 8,96\text{E}-11$ , $s^2_{10} = 3,29\text{E}-10$ , $\text{PG} = s^2_{10}/s^2_1 = 3,67 <$ $F_{9,9;0,99} = 5,35$ abaterile dispersiilor $s^2_1$ și $s^2_{10}$ nu sunt semnificative	Linearitate = 99 %, Domeniu acceptat: 100 ± 1%	$R=0,9995$ Coeficient de corelație, valori acceptate $R \geq 0.997$
$\bar{x} = 0,0038$ mg/L, $\sigma_{\text{blank}} = 0,0016$ mg/L <b>LOD = 0,009</b> mg/L (0,10 mg/kg), <b>LOQ = 0,02</b> mg/L (0,25 mg/kg)		

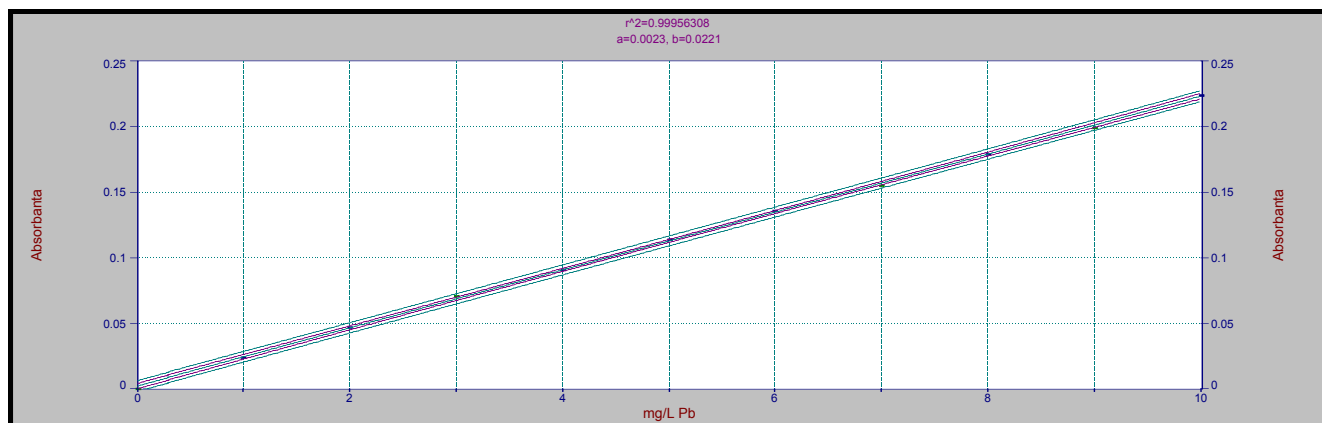


Figura 22. Curba de regresie liniară pentru Ni în soluție de EDTA și  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  cu intervale de încredere de 95% (Table Curve 2D)

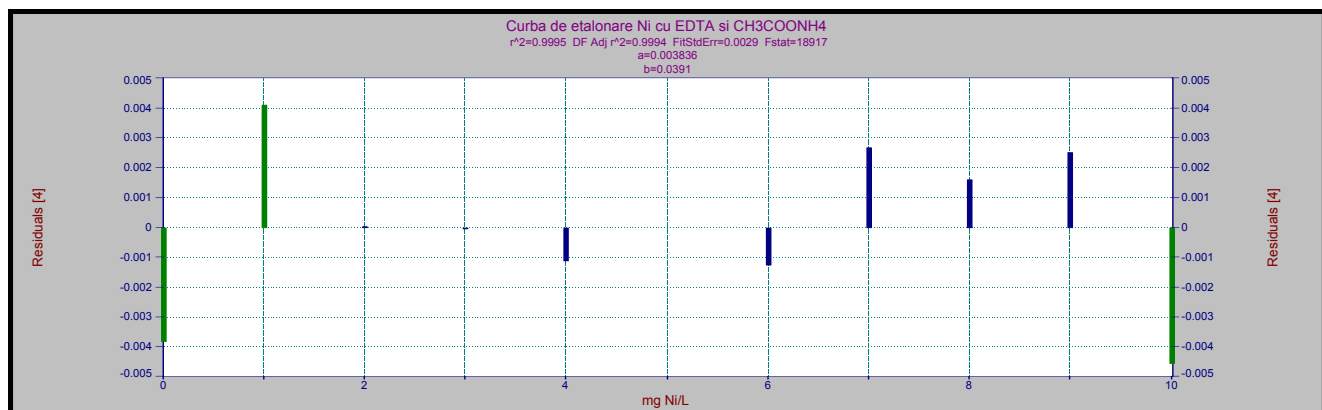


Figura 23. Reprezentarea grafică a reziduurilor pentru funcția liniară de etalonare

Modelul este ales corect, reziduurile sunt distribuite aleator. Numărul reziduurilor care trec prin origine trebuie să fie de minim 20% din numărul total de puncte utilizate la trasarea curbei de etalonare, în acest caz 4, figura 22. Domeniul de lucru este liniar este între 1 și 10 mg/L.

o Sensibilitatea metodei

Pentru metoda testată, din tabelul 26, sensibilitatea este  $b = 0,0388$  unități absorbantă  $\times$   $\text{mg}^{-1}\text{L}$ , iar coeficientul de variație al metodei este 1,73% (abatere standard relativă a metodei). Pentru concentrații mai mari de 1 ppm și mai mici de 10 ppm, CV (RSD) este cuprins între 7-11%. Valoarea coeficientului de variație al metodei, mai mic decât valoarea de 2% (conform funcției Horwitz), situează metoda în domeniul metodelor spectrometrice bune.

o Exactitate și precizie

Exactitatea prin metoda recuperării și precizia pot fi determinate realizând teste pe probe etalon cât și pe probe reale.

Erorile sistematice datorate echipamentului, soluțiilor etalon, sticlăriei utilizate la prepararea standardelor de etalonare, operatorului, au fost urmărite prin determinarea gradului de recuperare a Ni din probe etalon (tabel 27).

Table 27. Date de recuperare și precizie: soluții standard de Ni cu EDTA și acetat de amoniu

Parametru	$x_a = 1 \text{ mg/L}$	$x_a = 5 \text{ mg/L}$	$x_a = 10 \text{ mg/L}$
$\bar{x}_f, \text{ mg/L}$	1,002	5,065	10,019
$\bar{\eta}, \%$	99,76	101,24	100,15
$s_{xf}, \text{ mg/L}$	0,019 mg/L	0,065	0,093
$x_{\text{blanc}}, \text{ mg/L}$	0,004	0,003	0,004
$s_{\eta}, \%$	1,89	1,31	0,95
$\bar{x}_f \pm s_{xf}, \text{ mg/L}$	$1,00 \pm 0,02$	$5,07 \pm 0,07$	$10,02 \pm 0,09$
$\eta_m \pm s_{\eta}, \%$	$99,76 \pm 1,89$	$101,24 \pm 1,31$	$100,15 \pm 0,95$
Bias, %	0,20	1,30	0,19
RSD <sub>r</sub> , %	1,86	1,28	0,93
$s_m, \text{ mg/L}$	0,006	0,021	0,029
Interval de încredere al mediei, mg/L	0,013	0,045	0,065
Limită de repetabilitate $r = 2,26 \times s, \text{ mg/L}$	0,043	0,147	0,21
Valoarea Horwitz, RSD <sub>r</sub> %	7,47	5,86	5,28
Indice Horrat r	0,25	0,22	0,18

S-a făcut evaluarea valorii obținute pentru bias prin aplicarea testului t–student:  $t(99,9) = 2,82$ , iar rezultatele se situează sub această valoare.

S-au obținut valori mici ale abaterii standard realizată în condiții de repetabilitate, pentru limită de repetabilitate (obținute cu cele 3 relații diferite aplicate), index Horrat (valoarea acestui index trebuie să fie mai mică de 2), abatere standard a mediei, intervale de încredere la un nivel de siguranță de 95%. Pe probe etalon, metoda s-a dovedit a fi precisă.

Din datele obținute (tabel 28), se poate observa că randamentul de recuperare se situează în domeniul acceptat pentru acest nivel de concentrație (pentru 0,1 – 10 mg/L, randament = 80 – 110 %). Dacă după prima extracție, nămolul biologic este spălat cu apă distilată, apa este colectată și analizată, se îmbunătățește randamentul de recuperare obținut. Procedura de obținere a fracției metalice mobile este simplificată, deoarece în testele de recuperare s-a înlocuit etapa de centrifugare urmată de filtrare cu o simplă etapă de filtrare.

S-a urmărit repetabilitatea pe probe reale, nivelul acceptat al preciziei în funcție de concentrație este în toate cazurile nedepășit de valorile practice obținute, iar valorile calculate ale indicelui Horrat sunt subunitare.

Table 28. Date de recuperare și precizie: probe reale extrase cu EDTA și acetat de amoniu

<b>Nămol biologic N2</b>	2,5 mg/L	5 mg/L	7,5 mg/L
$\bar{x}_f \pm s_{xf}$ , mg/L	4,29 ± 0,03	6,37 ± 0,03	8,39 ± 0,10
$\eta_m \pm s_{\eta}$ , %	93,86 ± 1,38	88,53 ± 0,54	91,99 ± 1,42
<b>Sol S2</b>			
$\bar{x}_f \pm s_{xf}$ , mg/L	4,96 ± 0,10	7,54 ± 0,05	9,66 ± 0,08
$\eta_m \pm s_{\eta}$ , %	89,60 ± 4,11	96,53 ± 1,08	92,59 ± 1,10
<b>Sediment S5</b>			
$\bar{x}_f \pm s_{xf}$ , mg/L	4,28 ± 0,03	6,76 ± 0,05	9,26 ± 0,05
$\eta_m \pm s_{\eta}$ , %	93,24 ± 1,74	96,16 ± 0,98	97,46 ± 0,71
<b>Parametru</b>	<b>Nămol biologic N2</b>	<b>Sol S2</b>	<b>Sediment S5</b>
$\bar{x}$ , mg/L	2,027	2,724	1,945
RSD <sub>r</sub> , %	4,88	4,31	4,12
s <sub>r</sub> , mg/L	0,099	0,117	0,080
s <sub>m</sub> , mg/L	0,031	0,037	0,025
Interval de încredere al mediei, mg/L	0,068	0,081	0,055
Interval individual de încredere, mg/L	0,218	0,26	0,176
Limită de repetabilitate, mg/L	0,22	0,26	0,18
Valoare Horwitz, RSD <sub>r</sub> %	7,26	9,07	9,58
Indice Horrat, r	0,67	0,40	0,43
Domeniu de valori pentru $\bar{x}$ , mg/L	1,959 ÷ 2,095	2,643 ÷ 2,805	1,89 ÷ 2,00

### Precizie intermediară

Pentru fiecare experiment realizat în studiile de precizie intermediară s-au calculat parametri: abatere standard a repetabilității, abatere standard a mediei, abatere standard procentuală a repetabilității, intervalele de încredere ale mediei și individuale. S-au combinat valorile obținute în funcție de operator, zile și echipament, în scopul însumării influențelor date de variabilitatea operării.

Rezultatele experimentale obținute pe proba de nămol biologic și valorile calculate ale parametrilor statistici în vederea evaluării preciziei intermediare dovedesc că metoda elaborată și dezvoltată pentru determinarea Ni mobil din probe solide de mediu extras cu soluție de 0,01 M EDTA și 1 M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> rămâne precisă cu creșterea variabilității analitice și creșterea numărului de măsurări realizate.

Se poate observa că toate testele realizate au valoarea RSD % situată în domeniul recomandat (valori maxime: Horwitz %RSD = 16, AOAC PVM – Association of Official Analytical Chemists Program Peer Verified Methods - RSD% = 11). În cazul echipamentului E1 (ATI UNICAM, 1996), valorile RSD obținute sunt mai ridicate decât pentru echipamentului E2 (THERMO SCIENTIFIC DUAL M6, 2008).

Cu creșterea numărului de determinări n, scade variabila t (valori tabelate ale funcției t Student), deci termenul  $t \times s_r / \sqrt{n}$  scade și astfel se micșorează intervalul de încredere. În consecință, valoarea medie de selecție va converge mai repede către valoarea adevărată cu creșterea numărului de probe procesate.

Tabel 29. Valorile parametrilor statistici obținuți la determinarea preciziei intermediare pentru extracția Ni mobil din nămol biologic cu soluție de EDTA și CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>

Parametru statistic	$\bar{x}$ mg/L	$s_r$ mg/L	$s_m$ mg/L	RSD%	$r$ mg/L	$r/\sqrt{n}$ mg/L	$\bar{x} \pm r$ mg/L	$\bar{x} \pm r/\sqrt{n}$ mg/L
Z1, O1, E1	2,022	0,1597	0,0603	7,90%	0,391	0,148	2,02 ± 0,39	2,02 ± 0,15
Z2, O1, E1	2,034	0,1385	0,0523	6,81%	0,339	0,128	2,03 ± 0,34	2,03 ± 0,13
Z3, O1, E1	2,090	0,1241	0,0469	5,94%	0,304	0,115	2,09 ± 0,30	2,09 ± 0,12
Z7, O1, E2	2,051	0,1296	0,0490	6,32%	0,317	0,120	2,05 ± 0,32	2,05 ± 0,12
Z8, O1, E2	2,097	0,1087	0,0411	5,18%	0,266	0,101	2,10 ± 0,27	2,10 ± 0,10
Z9, O1, E2	2,250	0,1469	0,0555	6,53%	0,359	0,136	2,25 ± 0,36	2,25 ± 0,14
Z4, O2, E1	2,124	0,1487	0,0562	7,00%	0,364	0,138	2,12 ± 0,36	2,12 ± 0,14
Z5, O2, E1	2,249	0,1601	0,0605	7,12%	0,392	0,148	2,25 ± 0,39	2,25 ± 0,15
Z6, O2, E1	2,064	0,0919	0,0347	4,45%	0,225	0,085	2,06 ± 0,23	2,06 ± 0,09
Z10, O2, E2	2,107	0,0548	0,0207	2,60%	0,134	0,051	2,11 ± 0,13	2,11 ± 0,05
Z11, O2, E2	2,160	0,0741	0,0280	3,43%	0,181	0,069	2,16 ± 0,18	2,16 ± 0,07
Z12, O2, E2	2,254	0,1181	0,0446	5,24%	0,289	0,109	2,25 ± 0,29	2,25 ± 0,11
Z1+Z2, O1, E1	2,028	0,1437	0,0384	7,09%	0,310	0,083	2,03 ± 0,31	2,03 ± 0,08
Z1+Z3, O1, E1	2,056	0,1418	0,0379	6,90%	0,306	0,082	2,06 ± 0,31	2,06 ± 0,08
Z2+Z3, O1, E1	2,062	0,1296	0,0346	6,28%	0,280	0,075	2,06 ± 0,28	2,06 ± 0,08
Z7+Z8, O1, E2	2,074	0,1173	0,0313	5,66%	0,253	0,068	2,07 ± 0,25	2,07 ± 0,07
Z7+Z9, O1, E2	2,151	0,1684	0,0450	7,83%	0,364	0,097	2,15 ± 0,36	2,15 ± 0,10
Z8+Z9, O1, E2	2,173	0,1474	0,0394	6,78%	0,318	0,085	2,17 ± 0,32	2,17 ± 0,09
Z4+Z5, O2, E1	2,187	0,1620	0,0433	7,41%	0,350	0,094	2,19 ± 0,35	2,19 ± 0,09
Z4+Z6, O2, E1	2,094	0,1228	0,0328	5,86%	0,265	0,071	2,09 ± 0,27	2,09 ± 0,07
Z5+Z6, O2, E1	2,157	0,1580	0,0422	7,33%	0,341	0,091	2,16 ± 0,34	2,16 ± 0,09
Z10+Z11, O2, E2	2,134	0,0683	0,0182	3,20%	0,147	0,039	2,13 ± 0,15	2,13 ± 0,04
Z10+Z12, O2, E2	2,181	0,1167	0,0312	5,35%	0,252	0,067	2,18 ± 0,25	2,18 ± 0,07
Z11+Z12, O2, E2	2,207	0,1067	0,0285	4,83%	0,230	0,062	2,21 ± 0,23	2,21 ± 0,06
Z1+Z2+Z3, O1, E1	2,049	0,1447	0,0316	7,07%	0,302	0,066	2,05 ± 0,30	2,05 ± 0,07
Z7+Z8+Z9, O1, E2	2,133	0,1480	0,0323	6,94%	0,309	0,067	2,13 ± 0,31	2,13 ± 0,07
Z4+Z5+Z6, O2, E1	2,146	0,2274	0,0496	10,60%	0,474	0,104	2,15 ± 0,47	2,15 ± 0,10
Z10+Z11+Z12, O2, E2	2,174	0,1128	0,0246	5,19%	0,235	0,051	2,17 ± 0,24	2,17 ± 0,05
Z1÷Z6, O1+O2, E1	2,104	0,1943	0,0300	9,24%	0,393	0,061	2,10 ± 0,39	2,10 ± 0,06
Z7÷Z12, O1+O2, E2	2,163	0,1240	0,0191	5,73%	0,251	0,039	2,16 ± 0,25	2,16 ± 0,04

o Robustețe

Testele experimentale au fost grupate în două experimente mari în funcție de viteza de rotație (36 rpm, respectiv 44 rpm). Pentru fiecare experiment s-a calculat o valoare medie a concentrațiilor obținute și abaterea standard, abatere utilizată la estimarea incertitudinii de măsurare pentru determinarea Ni mobil din probe solide de mediu utilizând ca soluție de extracție 0,01 M EDTA și 1 M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>. S-a considerat ca valoare de comparație precizia intermediară obținută cu echipamentul E1 (ATI UNICAM) pentru cel mai ridicat nivel de variabilitate (O1+O2, Z1÷Z6). Valorile celor trei factori testați pentru robustețe se situează sub valoarea maxim admisă, astfel încât metoda de extracție s-a dovedit a fi robustă în cazul modificării a trei dintre parametrii de extracție importanți (viteză de rotație, timp de agitare, raport de extracție) cu 10 % față de valoarea normală.

Cea mai mare influență asupra procedurii de extracție o are raportul de extracție, a cărui modificare produce un efect relativ de 12,25%.

Metoda de extracție a fracției de Ni mobil din probe solide poluate de mediu, metodă care utilizează soluție de 0,01 M EDTA și 1 M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> la pH=7, la un raport

solid/soluție de 1:10 și în condiții de extracție de 40 rot/min, 2 ore la  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  a fost validată „in-house” și s-a dovedit a fi o metodă liniară, precisă, exactă, robustă pentru parametrii testați, care permite obținerea unor rezultate recuperabile.

Acest mod de validare a fost aplicat la toate cele 6 metode validate.

Tabel 30. Cuantificarea variabilității parametrilor de operare ai procedurii de extracție

Parametru estimat	UM	Valoare de comparație ( $1,4 \times 0,194 = 0,272$ mg/L)	Cuantificarea influenței factorilor					
			Factor A (viteza de agitare)		Factor B (timp de agitare)		Factor C (raport de extracție)	
			$\sum A+$	$\sum A-$	$\sum B+$	$\sum B-$	$\sum C+$	$\sum C-$
$\sum F+ \sum F-$	mg/L	-	7,285	7,500	7,333	7,452	6,966	7,819
Efect absolut	mg/L	0,272	0,054		0,029		0,213	
Efect relativ	%	-	2,95		1,61		12,25	
Incertitudine	mg/L	-	0,0016		0,0003		0,0034	

### 1.5. Estimarea incertitudinii de măsurare

S-a construit un buget de incertitudine pentru a estima valoarea incertitudinii fiecărei concentrații de element metalic mobil, care utilizează datele obținute în procesul de validare (precizie instrument, randament de recuperare, repetabilitate) combinate cu date ale producătorilor sticlăriei de laborator, echipamentelor utilizate (balanță și termobalanță) și incertitudinile asociate MRC-urilor de etalonare. În figura 24 este prezentată diagrama Ishikawa cauză – efect pentru estimarea incertitudinii de măsurare în cazul determinării de elemente metalice mobile din probe solide de mediu.

S-a realizat un program de calcul în Excel al incertitudinii de măsurare, program care a utilizat un sistem matriceal de determinare a fiecărei componente a incertitudinii urmând formula de calcul a mărimii asociate. Acest tip de matrice permite stabilirea influenței oricărei mărimi în fiecare etapă a procesului, astfel încât se poate scădea incertitudinea finală prin operare asupra incertitudinii mărimilor de influență (de exemplu, utilizarea sticlăriei de clasă AS care, comparativ cu sticlăria de clasa B, prezintă incertitudini mai mici).

Ecuția utilizată la evaluarea rezultatului final de Ni mobil extras din probe solide de mediu este:

$$C_{\text{proba}} = C_{bc} \times \frac{V_{bc}}{m_{\text{proba}}} \times 100/su \times f_{\text{rep}} \times f_{\text{timp}} \times f_{\text{raport}} \times f_{\text{viteza}} \times 1/\eta,$$

unde:  $c_{bc}$  = concentrația soluției extrase, mg/L;

$V_{bc}$  = volumul balonului cotat, mL;

$m_{\text{proba}}$  = masa de probă, g;

$su$  = substanță uscată, %;

$f_{\text{timp}}$  = influența timpului de extracție;

$f_{\text{rep}}$  = influența repetabilității întregului proces analitic ;

$f_{\text{raport}}$  = influența raportului de extracție;

$f_{\text{viteza}}$  = viteza de agitare a shaker-ului;

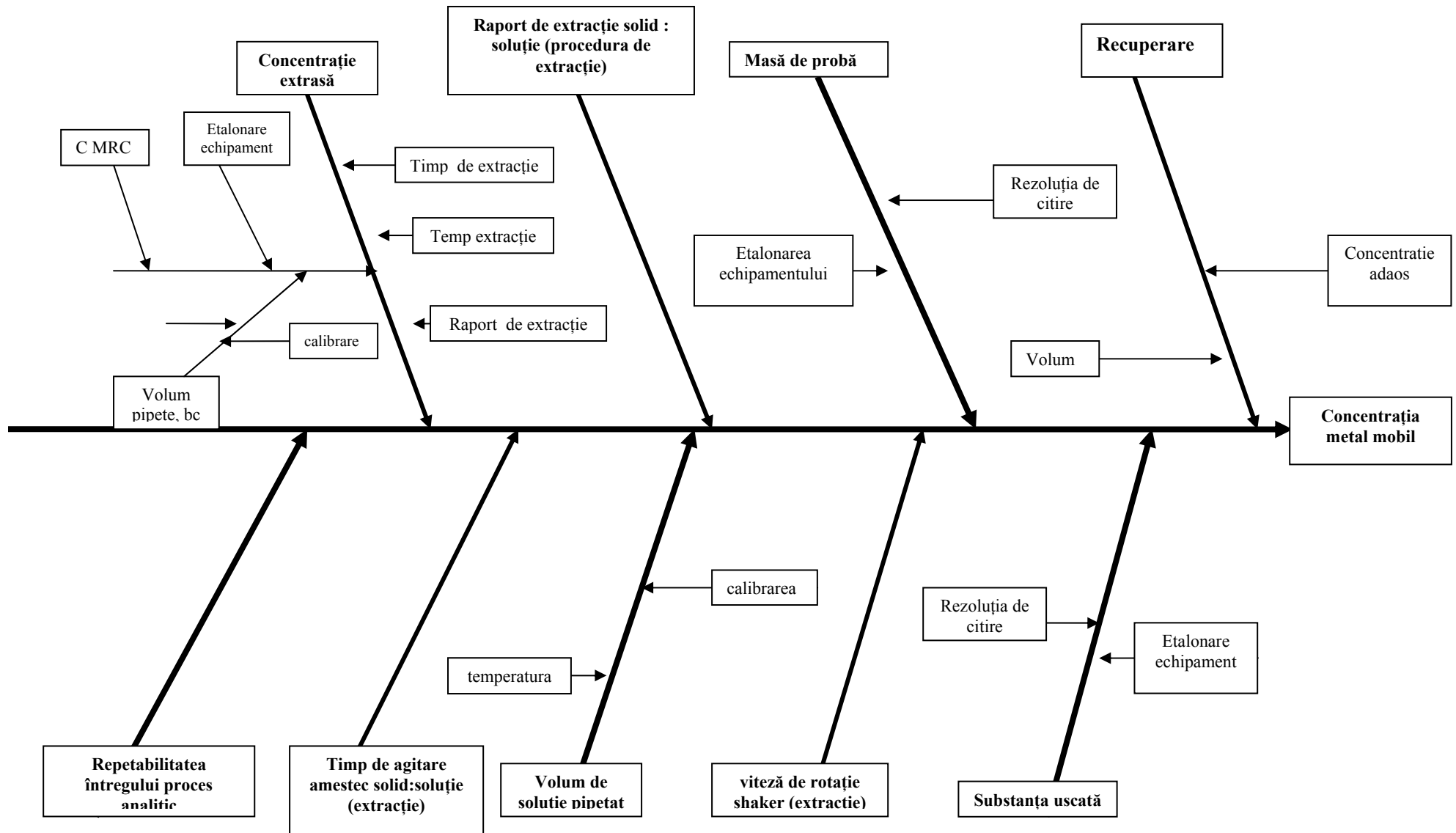
$\eta$  = randament de recuperare.

$f_{\text{timp}}$ ,  $f_{\text{viteza}}$ ,  $f_{\text{raport}}$ ,  $f_{\text{rep}}$  sunt factori adimensionali, care nu influențează valoarea rezultatului măsurării, dar care își aduc contribuția la evaluarea incertitudinii de măsurare.

Randamentul de recuperare s-a calculat cu relația:

$$\eta_{\text{rec}} = (x_{\text{rec}} - x) / x_{\text{adaugat}},$$

Figura 24. Diagrama cauză – efect pentru determinările de metale în formă mobilă din matrici solide de mediu



în care:

$x_{rec}$  = valoare medie a concentrațiilor recuperate după extracție din probe fortificate, mg/L;

$x$  = valoarea medie a concentrațiilor din probe nefortificate, mg/L;

$x_{adăugat}$  = concentrația adăugată de analit în probe, mg/L.

Cuantificarea incertitudinii standard asociate unui MRC se estimează utilizând datele din certificatul de calitate care însoțește produsul. Dacă valoarea certificată este de forma  $(a \pm b)$  mg/L, abaterea standard se definește ca fiind o eroare tip B, cu distribuție rectangulară:  $u_c = b/\sqrt{3}$ . Dacă valoarea certificată este exprimată  $(a \pm b)$  mg/L,  $k=2$ , atunci eroarea este de tip B cu o distribuție normală și abaterea standard este  $u_c = b/k$ .

Tabel 31. Cuantificarea incertitudinilor standard asociate MRC-urilor

Element	UM	Concentrație stoc	Incertitudine	Incertitudine standard
Cd	mg/L	998	$\pm 4, k=2$	$4/2 = 2$
Ni	mg/L	1003	$\pm 0,4 \%, k=2$	$0,4*1003/(2*100)=2,006$
Pb	mg/L	998	$\pm 0,3 \%, k=2$	$0,3*998/(2*100)=1,497$

Pentru calculul incertitudinilor standard asociate soluțiilor de etalonare se va ține seama de volumele de pipetare din standardul stoc, standardul de lucru și de volumele baloanelor cotate. Astfel, se operează cu următoarele formule de calcul:

$$c_{lucru} = c_{stoc} \times \frac{V_1}{V_2}, \text{ mg/L} \quad \text{unde:}$$

$V_1$  – volumul de lichid pipetat din concentrația stoc, mL;

$V_2$  – volumul balonului cotat la care se face diluția, mL.

$$c_i = c_{lucru} \times \frac{V_i}{V_3}, \text{ mg/L}, \quad \text{unde:}$$

$V_i$  – volumul de lichid pipetat din concentrația de lucru, mL;

$V_3$  – volumul balonului cotat la care se face diluția, mL.

Combinând cele două formule, se obține o relație care se aplică la toate concentrațiile de etalon folosite la trasarea curbei de etalonare:

$$c_i = c_{stoc} \times \frac{V_1 \times V_i}{V_2 \times V_3}, \text{ mg/L}$$

Pentru determinarea incertitudinii standard în cazul soluțiilor de etalonare se construiește în EXCEL o matrice care conține  $x$  linii și  $x$  coloane,  $x$  reprezentând numărul componentelor care intervin în formula de calcul a soluțiilor.

Tabel 32. Mod de prezentare componenți pentru cuantificarea incertitudinii soluțiilor de etalonare

Component	$x_i$	$u_c$	$RSu \% = (u_c \times 100)/x_i$
C stoc	$x_1$	$a_1$	$a_1 \times 100/x_1$
$V_1$	$x_2$	$a_2$	$a_2 \times 100/x_2$
$V_2$	$x_3$	$a_3$	$a_3 \times 100/x_3$
$V_i$	$x_4$	$a_4$	$a_4 \times 100/x_4$
$V_3$	$x_5$	$a_5$	$a_5 \times 100/x_5$
funcția	$F(x_0) = c_{stoc} \times (V_1 \times V_i)/(V_2 \times V_3)$		

Se exemplifică modul de construire a acestei matrici. Mai întâi sunt prezentate valoarea, incertitudinea și abaterea standard pentru fiecare component (tabel 32.). Modul de construire al matricii pentru estimarea incertitudinii standard asociate soluțiilor de etalonare este redat în tabelul 33.

Tabel 33. Matrice cu 5 linii și 5 coloane pentru estimarea incertitudinii standard

	<b>C stoc</b>	<b>V<sub>1</sub></b>	<b>V<sub>2</sub></b>	<b>V<sub>i</sub></b>	<b>V<sub>3</sub></b>
<b>C stoc</b>	<b>x<sub>1</sub>+a<sub>1</sub></b>	x <sub>1</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>1</sub>
<b>V<sub>1</sub></b>	x <sub>2</sub>	<b>x<sub>2</sub>+a<sub>2</sub></b>	x <sub>2</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>2</sub>
<b>V<sub>2</sub></b>	x <sub>3</sub>	x <sub>3</sub>	<b>x<sub>3</sub>+a<sub>3</sub></b>	x <sub>3</sub>	x <sub>3</sub>
<b>V<sub>i</sub></b>	x <sub>4</sub>	x <sub>4</sub>	x <sub>4</sub>	<b>x<sub>4</sub>+a<sub>4</sub></b>	x <sub>4</sub>
<b>V<sub>3</sub></b>	x <sub>5</sub>	x <sub>5</sub>	x <sub>5</sub>	x <sub>5</sub>	<b>x<sub>5</sub>+a<sub>5</sub></b>
<b>funcția</b>	F(x <sub>1</sub> )	F(x <sub>2</sub> )	F(x <sub>3</sub> )	F(x <sub>4</sub> )	F(x <sub>5</sub> )

În această matrice pe orizontală se adaugă valoarea x<sub>i</sub> (câte o linie pentru fiecare component, iar pe diagonală se va pune x<sub>i</sub> + a<sub>i</sub>).

Această matrice conține pe fiecare coloană patru parametrii constanți și doar unul variabil, astfel încât se poate evalua incertitudinea pe care o aduce fiecare component la incertitudinea standard compusă. Se calculează funcția F(x<sub>0</sub>) și se aplică același model la cele 5 coloane ale matricii. Se realizează apoi diferențele F(x<sub>0</sub>) - F(x<sub>i</sub>), unde i=1÷5. Se ridică la pătrat aceste diferențe și se însumează. Abaterea standard pentru concentrația standard realizată se calculează cu formula:

$$u_c = \sqrt{\sum [F(x_0) - F(x_i)]^2}$$

Rezumarea estimărilor permite însumarea tuturor incertitudinilor standard asociate componentelor evaluate. Matricea construită pentru estimarea incertitudinii combinate cuprinde 9 linii și 9 coloane, deoarece componentele incluse în formula de calcul sunt în număr de nouă: concentrația extrasă, volumul de soluție de extracție adăugată cu pipeta, masa de probă solidă luată în lucru, randamentul de recuperare, substanța uscată a probei după uscare la aer a acesteia, repetabilitatea procesului analitic, factorul de influență al timpului de extracție, factorul de influență al vitezei de agitare și ultimul, factorul de influență al raportului de extracție. Matricea permite evaluarea incertitudinii combinate, iar pentru obținerea incertitudinii extinse se aplică relația U<sub>e</sub> = u<sub>c</sub> x k, unde k=2 pentru 95% interval de încredere și se calculează valoarea relativă astfel: RSu% = U<sub>e</sub>x100/C<sub>probă</sub>, valoare care se aplică rezultatelor obținute prin această metodă de extracție.

Valoarea incertitudinii nu este aceeași pe tot domeniul curbei de etalonare, de aceea s-a realizat o estimare a incertitudinii pe două domenii de concentrație: o concentrație situată în partea inferioară a curbei de etalonare și cealaltă în partea superioară a acesteia. În funcție de concentrația probei extrase (mg/L) se va aplica una din valorile relative Rsu, astfel încât să se raporteze o valoare cât mai exactă a incertitudinii extinse. Dacă valoarea concentrației se află în jurul valorii medii a domeniului de concentrație, atunci se va estima incertitudinea extinsă cu valoarea medie a Rsu.

S-a observat că valoarea finală este influențată de 3 factori: incertitudinea concentrației soluției extrase, incertitudinea asociată randamentului de recuperare și incertitudinea asociată repetabilității. Procentul în care acestea influențează incertitudinea finală este diferit de la un element la altul, iar în cazul aceluiași element este diferit de la o concentrație la alta.

Tabel 34. Valorile relative R<sub>Su</sub> % pentru concentrațiile totale și mobile ale elementor metalice

Element	Tip matrice	Tip soluție de extracție/fracție extrasă	Valoare R <sub>Su</sub> %		
			valoare <sub>inf</sub>	valoare <sub>sup</sub>	valoare <sub>medie</sub>
Cd	sol	0,005 M DTPA+0,1 M TEA+0,01 M CaCl <sub>2</sub>	18,55	8,63	13,59
Cd	sol/sediment	1 M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> +0,01 M EDTA	20,04	31,03	25,54
Ni	nămol biologic	0,005 M DTPA+0,1 M TEA+0,01 M CaCl <sub>2</sub>	12,06	8,46	10,26
Ni	nămol biologic	1 M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> +0,01 M EDTA	12,38	9,87	11,08
Pb	sol	0,005 M DTPA+0,1 M TEA+0,01 M CaCl <sub>2</sub>	12,45	8,75	10,60
Pb	sediment	1 M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> +0,01 M EDTA	13	9,10	11,05

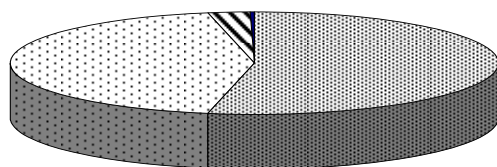


Figura 25. Influența factorilor asupra incertitudinii extinse la determinare Ni mobil extras cu EDTA și CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> (partea inferioară a curbei)

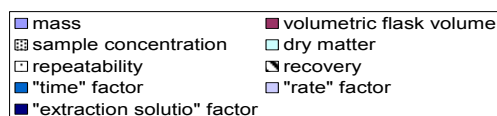
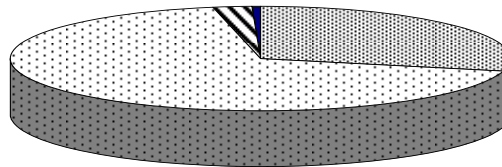


Figura 26. Influența factorilor asupra incertitudinii extinse la determinarea Ni mobil extras cu EDTA și CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> (partea superioară a curbei)

## II. Monitorizarea fracției metalice mobile din matrici solide de mediu

Probele de sediment recoltate în perioada aprilie-septembrie 2008 au fost divizate în două părți, una a fost uscată la aer, iar cealaltă a fost sitată într-un sistem de sitare vibratoriu utilizând o sită de 63 μm.

Figurile 26 și 27 prezintă procentele de fracții mobile (valoare medie pentru fiecare element în toate lunile investigate din 2008 pe locație) în sedimentele uscate la aer comparativ cu cele umede.

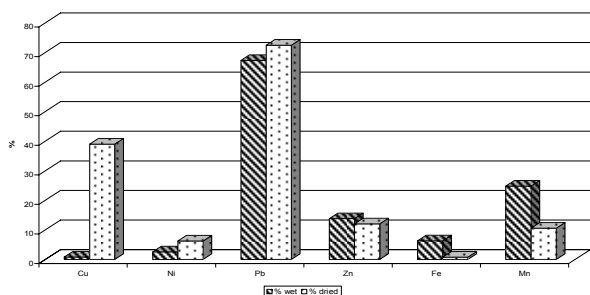


Fig. 27. Studiul comparativ al fracției metalice mobile în sedimente uscate / umede în locația Murighiol

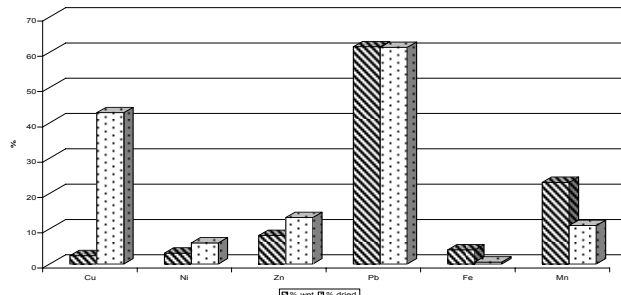


Fig. 28. Studiul comparativ al fracției metalice mobile în sedimente uscate / umede în locația Uzlina

În locația Murighiol, procedura de uscare la aer duce la creșterea mobilității Cu cu aproximativ 36%. Fracția metalică legată de oxizii de Fe și Mn și de materia organică (posibil

fracția legată de sulfurile insolubile) poate fi mobilizată prin creșterea condițiilor oxidative din mediu și poate fi o explicație pentru creșterea mobilității Cu. Procentele de Pb, Ni și Zn mobil se găsesc în același domeniu de valori, ceea ce dovedește că fracțiile metalice în care sunt legate aceste metale nu sunt afectate de uscarea la aer. În cazul mobilității elementelor Mn și Fe procesul înregistrat a fost invers. Mobilitatea ionilor de Fe a fost de opt ori mai mare în sedimentul umed, iar în cazul Mn mobil a fost de 2,5 ori mai ridicat. Această acțiune diferită este de asemenea cauzată de procesele de oxidare, care în sedimentul uscat la aer duce la oxidarea Fe și Mn mobil și legarea unei părți din fracția mobilă de fracția de oxizi de Fe-Mn și de materia organică.

Valorile de Cu mobil în sedimentul umed arată o slabă mobilitate și de aceea nu se găsesc într-o formă disponibilă pentru apa înconjurătoare. Studiul realizat anterior pe sedimente uscate la aer a dus la obținerea unor concluzii diferite pentru elementul Cu. La nivelul anului 2008, aproximativ 40% din conținutul total de Cu poate fi considerat mobil ( $15 \pm 17$  mg/kg s.u.) prin analiza numai a sedimentului uscat la aer. De asemenea, fracția mobilă de Fe și Mn poate fi raportată mai mică decât este în realitate. Dacă valorile de Cu total raportate pentru 2008 sunt comparate cu valoarea maxim admisă impusă prin Ordinul 161/2006, există valori mai ridicate decât această limită, dar Cu mobil este legat de fracții cu mobilitate scăzută și nu reprezintă un pericol potențial pentru coloana de apă. Fracția metalică mobilă a Ni, Pb și Zn nu este afectată de uscarea la aer a sedimentului.

Pentru sedimentele recoltate din Uzlina s-a constatat o situație similară cu cea a sedimentelor din Murighiol. Structura sedimentului prezintă o mobilitate scăzută a Cu în sedimentul umed, pe când în sedimentul uscat la aer fracția mobilă este de opt ori mai ridicată. Fe mobil în sedimentul umed este de 6,8 ori mai mare, iar fracția de Mn mobil este de 2 ori mai ridicată decât în cel uscat la aer. Aceste schimbări drastice raportate în sedimentul uscat la aer sunt efectul condițiilor oxidative din atmosferă.

Structura sedimentului recoltat din Uzlina prezintă o mobilitate scăzută a elementelor Cu și Ni, iar în ceea ce privește Fe și Mn, fracția mobilă este ridicată. Fracția de Pb mobil nu a fost afectată de procesul de uscare la aer, în timp ce s-a înregistrat o ușoară creștere a mobilității Zn prin uscare la aer (de 1,6 ori mai ridicată). Chiar dacă în sedimentul de la Uzlina, au fost valori totale ale elementelor metalice Cu și Ni care au depășit limita maxim admisă impusă prin Ordinul 161/2006, mobilitatea Cu și Ni este scăzută, aceste elemente fiind legate în condiții naturale în sistemul acvatic studiat de fracții cu stabilitate ridicată.

Concluzia acestui studiu este că sedimentele analizate sunt influențate de uscarea la aer, fiind sedimente de adâncime, în care aerarea este deficitară. Astfel, au fost raportate concentrații mai ridicate de Cu și mai scăzute de Fe și Mn în sedimentul uscat la aer. În realitate, Cu este legat de fracția sulfurică, care în condiții anaerobe este precipitată, dar devine solubilă în condiții atmosferice, în timp ce elementele Fe și Mn sunt în stare ionică în structura sedimentelor în concentrație mai mare decât în sedimentele uscate la aer, deoarece oxidarea produce legarea acestora de fracția de oxizi de Fe și Mn și de materia organică.

Mobilitatea Ni, Pb și Zn nu este afectată de uscarea la aer, valori înregistrate situându-se în același domeniu de valori. În cazul sedimentelor de mare adâncime studiate, uscarea la aer influențează fracția metalică mobilă și de aceea este necesară realizarea studiilor de mobilitate pe sedimentul umed.

În concluzie, în ceea ce privește *trasabilitatea rezultatelor măsurărilor de metale mobile* din probe de sol:

- I. urmând procedurile standardizate din ghidurile de prelevare, transport, depozitare;
- II. asigurându-se o atenție deosebită condițiilor de uscare (la temperatura camerei în spații curate, probe așezate în straturi subțiri, ferite de directă expunere la lumina soarelui), de omogenizare, măcinare și sitare a probelor;
- III. realizând una din procedurile de extracție a cărei validare s-a realizat în teză (fie metoda de extracție cu DTPA, TEA și  $\text{CaCl}_2$  în cazul în care studiul necesită o metodă standardizată în România – SR ISO 14870/2002, fie metoda de extracție cu EDTA și  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  – NFX 31 – 120/1992);
- IV. utilizând modelul și programul de calcul prezentat în teză pentru estimarea incertitudinii de măsurare,

se poate stabili un lanț neîntrerupt de comparații care permite trasabilitatea măsurărilor de metale în forme mobile din matrici de sol.

În cazul probelor de sedimente, pentru stabilirea trasabilității rezultatelor măsurărilor de metale în formă mobilă trebuie urmate etapele:

- I. prelevare probe urmând procedurile standardizate, cu atenție deosebită acordată manipulării, depozitării și transportului pentru a nu se modifica distribuția metalelor prin reacții de oxidare și prin expunere la temperaturi ridicate (sediment depozitat în lăzi frigorifice, în vase ermetic închise fără goluri de aer); se va recolta și apă de suprafață pentru spălarea sediment și reținere fracție de 63  $\mu\text{m}$ , dacă această operație nu a fost realizată pe teren, în momentul recoltării probei;
- II. pregătire probe de sediment prin sitare umedă a fracției de 63  $\mu\text{m}$ , fracție foarte fină și omogenă;
- III. realizarea procedurii de extracție cu metoda NFX 31 – 120/1992, urmând etapele prezentate în teză;
- IV. estimarea incertitudinii de măsurare cu modelul și programul de calcul din teză.

Acest lanț de trasabilitate are o verigă slabă, aceasta fiind etapa de pregătire a probei.

Dacă proba de sediment se află în mediul natural la adâncime și în condiții anaerobe, aducerea în atmosferă de oxigen produce reacții de oxidare care modifică distribuția metalelor în structura sedimentului și lanțul de trasabilitate este întrerupt încă din această etapă. Urmarea protocolului descris anterior stabilește trasabilitatea măsurărilor de metale în formă mobilă din sedimente.

#### Elemente de noutate prezentate în teză

S-au realizat pentru prima dată în România teste pe sedimente umede, obținând fracția de 63  $\mu\text{m}$  necesară studiilor de fracție metalică mobilă prin sitarea umedă a sedimentului într-un sistem vibratoriu de sitare, spălarea realizându-se cu apă de suprafață aflată în contact în condiții naturale cu sedimentul prelevat.

Un alt element de noutate este modificarea unui parametru operațional în standardul SR ISO 14870/2002 (raport de extracție solid:soluție de la 1:2 la 1:10), astfel încât metoda să fie aplicabilă solurilor recoltate din terenuri cu folosință mai puțin sensibilă și poluate cu cantități ridicate de metale cât și solurilor cu pH acid.

Ca element de noutate, de asemenea, este aplicarea testelor de robustețe utilizând un model factorial complet pentru 3 factori, model în care s-a urmărit variația unor condiții asociate etapei de extracție (timp de agitare, raport de extracție, viteză de agitare).

În evaluarea incertitudinii de măsurare s-au utilizat datele obținute în procesul de validare (precizie instrument, randament de recuperare, repetabilitate) combinate cu date ale producătorilor sticlăriei de laborator, echipamentelor utilizate (balanță și termobalanță) precum și incertitudinile asociate MRC-urilor de etalonare, realizându-se un program de calcul în Excel, care reprezintă o altă contribuție personală.