



**Universitatea “Babeş-Bolyai”
Facultatea de Fizică**



TEZĂ DE DOCTORAT

**STUDIUL PRIVIND MONITORIZAREA UNOR COMPUȘI DE
INTERES BIOLOGIC ȘI ECOLOGIC**

Conducător științific:

Prof. Univ. Dr. Monica CULEA

Doctorand:

Florentina Diana FLORESCU (căs. YUDIN)

Cluj-Napoca

2016

CUPRINS

INTRODUCERE	6
CAP. I. SPECTROMETRIA DE MASĂ	7
1.1. Elementele spectrometrului de masă	7
1.2. Sisteme de introducere	8
1.3. Surse de ioni	9
1.3.1. Ionizare prin impact electronic	9
1.3.2. Ionizare chimică	11
1.3.3. Surse de ioni cu desorpție laser în prezența unei matrici (MALDI)	11
1.3.4. Sursa de ioni cu plasmă cuplată inductiv (ICP)	13
1.4. Analizori de masă	13
1.4.1. Analizor magnetic	14
1.4.2. Analizor cuadrupolar	15
1.4.3. Analizor cu timp de zbor (TOF)	17
1.5. Detecția ionilor. Sensibilitatea aparatului	21
1.6. Inregistrarea și achiziția datelor MS	24
1.7. Importanța alegerii standardului intern în analiza cantitativă	26
CAP. II. CROMATOGRAFIA DE GAZE.....	27
2.1. Generalități	27
2.2. Modelul teoretic al cromatografului de gaze.....	28
2.3. Tipuri de coloane	30
2.4. Analiza cantitativă și calitativă	33
2.5. Cuplaj Cromatograf – Spectrometru de masă.....	37
2.6. Aplicații ale gaz-cromatografiei și spectrometriei de masă în studii biologice și ecologice.....	40
CAP. III. VALIDAREA METODELOR DE ANALIZĂ	42
3.1. Parametrii de validare	45
3.2. Evaluarea statistică a funcției liniare de etalonare.....	48
3.3. Valori aberante, testul Grubbs.....	48
3.4. Îmbunătățirea calității rezultatelor în analiza măsurătorilor	49
CAP. IV. ANALIZA PRIN GC-MS A COMPUȘILOR ORGANICI VOLATILI DIN AER, LA NIVEL AMBIENTAL	55
4.1. Efecte asupra organismului uman ale compușilor organici volatili	55
4.2. Rezultate și discuții.....	56
4.3. Partea experimentală	58
4.4. Concluzii.....	64
CAP.V. ANALIZA UNOR COMPUȘI DE INTERES ECOLOGIC DIN APĂ, AER ȘI SOL	65
5.1. Influența parametrilor de monitorizare a poluării în caracterizarea calității apelor de suprafața din zona sudică a României	65

5.1.1 Factori ce influențează calitatea apei	65
5.1.2. Studiul de amplasament pentru prelevarea probelor și testarea metodelor de analiză utilizate	66
5.1.3. Caracterizări, rezultate și discuții ale parametrilor de calitate ai apei, în zona studiată	67
5.2. Validarea procedurii de evaluare a carbonului organic total din probele de apă	77
5.2.1. Importanța și impactul carbonului organic total asupra mediului.....	77
5.2.2. Principiul de analiză al carbonului organic total	78
5.2.3. Procedura de validare	80
5.2.4. Concluzii	84
5.3. Urme de metale grele din țesut de pește, sediment și apă, colectate din Dunăre, România.....	85
5.4. Evaluarea concentrațiilor de metale grele din solurile contaminate ale unei zone industriale din sudul României.....	93
5.5. Investigarea și monitorizarea poluațiilor atmosferice <i>in situ</i> de pe o platformă industrială	98
CAP.VI. ANALIZA UNOR COMPUȘI DE INTERES CHIMIC ȘI BIOLOGIC PENTRU CONTROLUL ALIMENTELOR	107
6.1. Estimarea incertitudinii de măsurare a conductivității apei	108
6.2. Validarea metodei de determinare a consumului biochimic de oxigen la 5 zile din apă	115
6.3. Diagramele de control pentru consumul chimic de oxigen din apă.....	122
6.4. Implementarea sistemului de management al calității laboratoarelor de analiză al apei și beneficiile acreditării acestora.....	130
6.4.1. Controlul de calitate al analizelor de apă potabilă în conformitate cu recomandările U.E., adaptate conform cerințele standardelor românești în vigoare.....	135
6.4.1. Teste de comparare interlaboratoare și demonstrarea asigurării calității rezultatelor pentru analizele de apă.....	135
CAP.VII. CONCLUZII	136
BIBLIOGRAFIE.....	141

Numerotarea tabelor, figurilor și a bibliografiei este cea din teza de doctorat.

Cuvinte cheie

- Spectrometrie de masă (MS), cromatografie de gaze (GC), GC-MS, analiză cantitativă
- Parametrii de validare, incertitudine de măsurare, diagrame de control
- Compuși organici volatili, BTEX, nivel ambiental (ppb)
- Parametrii de monitorizare, țesut de pește, sediment, apă
- Zonă industrială, colectare „in situ”, apă, aer, sol
- Controlul calității, sistem de management, acreditare

Mulțumiri

Aduc sincere mulțumiri conducătorului meu științific, doamnei Prof. Univ. Dr. Monica CULEA, de la Universitatea Babeș Bolyai din Cluj-Napoca, Departamentul de Fizică Biomedicală pentru sprijin și îndrumare, pentru răbdare și înțelegere, pentru sfaturi și susținere, dar și de încrederea, de care am beneficiat în perioada studiilor doctorale.

Mulțumiri speciale adresez domnului Prof. Univ. Dr. Ioan STEFĂNESCU pentru coordonarea și suportul acordat, activității mele de cercetare desfășurate în cadrul Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Criogenice și Izotopice, Râmnicu Vâlcea.

Mulțumesc doamnelor și domnilor profesori referenți, pentru răbdarea cu care au analizat această teză de doctorat, precum și pentru sugestiile oferite.

Doresc să mulțumesc pentru sfaturile valoroase și suportul nemărginit primite din partea doamnei Dr.ing. Roxana IONETE, șef departament C-D și doamnei Ing. Iuliana PICIOREA, responsabil cu asigurarea calității din Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Criogenice și Izotopice, Râmnicu Vâlcea.

Adresez în egală măsură mulțumiri domnișoarei Dr.fiz. Andreea IORDACHE pentru prietenia, colegialitatea și profesionalismul acordat în timpul studiului la Universitatea Babeș Bolyai din Cluj-Napoca, cât și în activitatea de cercetare din I. C.S.I. Râmnicu Vâlcea.

Multă recunoștință aduc colegilor și totodată prietenilor mei, din Departamentul de Cercetare-Dezvoltare al Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Criogenice și Izotopice, Râmnicu Vâlcea și din Departamentul de Fizică Biomedicală al Universității Babeș Bolyai din Cluj-Napoca, care m-au ajutat la realizarea acestei lucrări.

Mulțumiri adresez domnilor Prof. Dr. Uwe BEGINN, apl. Prof. Dr. Helmut ROSEMEYER și Prof. Dr. Simona ASAFTEI, de la Universitatea Osnabrück din Germania, pentru posibilitatea efectuării stagiilor de cercetare în laboratoarele Departamentului de Chimia Materialelor Organice și Chimie Bioorganică.

Nu în ultimul rând mulțumesc fiicei mele Kyra și soțului meu Anton, pentru înțelegerea oferită în vederea finalizării acestei teze de doctorat și mai ales pentru dragostea și încurajarea necondiționată.

Îi mulțumesc lui Dumnezeu și le dedic această lucrare părinților mei, Irina și Dumitru, pentru îndrumarea, suportul și ajutorul acordat de-a lungul anilor de studiu.

Introducere

Scopul tezei de față este determinarea unor compuși de interes biologic și ecologic, ce pot afecta mediul înconjurător și sănătatea umană, prin testarea și elaborarea metodelor de analiză din apă, aer, sol, alimente și monitorizarea acestora.

Teza cuprinde șapte capitole în care sunt descrise aspecte teoretice și rezultate experimentale, folosind mai multe metode de analiză.

În primele două capitole sunt prezentate aspecte teoretice asupra tehnicilor de analiză, cromatografia de gaze și spectrometria de masă. Spectrometria de masă este o metodă spectroscopică cu multiple posibilități în analizele din mediul ecologic și cel biologic.

Metoda cromatografie de gaze - spectrometrie de masă (GC-MS) este deosebit de avantajoasă pentru că, cromatografia de gaze este un sistem de introducere ideal, care oferă posibilitatea separării componentelor în amestec din probe biologice și din mediul înconjurător, iar spectrometrul de masă este un detector ideal, care oferă posibilitatea identificării acestora.

Cromatografia de gaze este o tehnică analitică eficientă pentru separarea compușilor unui amestec și pentru analiza cantitativă și calitativă a substanțelor separate. Spectrometria de masă a cunoscut o dezvoltare rapidă în ultimele decenii, iar astăzi este un instrument important pentru analizele mediului înconjurător, biologic și medical. Este o tehnică de excepție prin domeniile de investigare în care își găsește aplicațiile și pentru că poate identifica structuri necunoscute. În comparație cu metodele analitice instrumentale și chimice convenționale aplicabile unor componente în cantități mari, tehnica GC-MS deservește identificarea speciilor chimice în cantități mici, în domeniul nanogramelor și picogramelor.

Capitolul 3 prezintă aspecte analitice necesare în cazul acreditării laboratoarelor. Pentru demonstrarea calității rezultatelor analitice, este necesar controlul continuu al analizelor, lucru ce se realizează prin validarea metodelor folosite. Prin verificarea parametrilor de validare (limită de detecție, limită de determinare cantitativă, precizie, acuratețe, liniaritate de răspuns, etc), se demonstrează că metoda aleasă este corectă și corespunde scopului propus. Recunoașterea capacității unui laborator, care cuprinde alături de factorul uman, condițiile de mediu, metodele de încercare validate, echipamente, verificarea metrologică, utilizarea materialelor de referință, trasabilitate, etc, trebuie finalizată cu un proces de acreditare, ce presupune recunoașterea oficială de către un organism cu autoritate, că laboratorul este competent să efectueze serviciile specificate.

Capitolul 4 prezintă aplicații ale metodei GC-MS în determinarea unor compuși organici volatili din mediul înconjurător și influența lor asupra organismului uman.

Capitolul 5 cuprinde studii legate de monitorizarea probelor de apă, aer și sol, detalii legate de zona geografică investigată, testarea unor metode de analiză și validarea acestora.

În **capitolul 6** sunt descrise metode și analize în vederea controlului de calitate al alimentelor (apă potabilă), implementarea sistemului de management al calității în conformitate cu legile U.E și adaptate la standardele române, dar și beneficiile acreditării unui laborator de încercări.

Capitolul final sintetizează concluziile desprinse în urma rezultatelor experimentale obținute [1-12].

CAP. IV. ANALIZA PRIN GC-MS A COMPUȘILOR ORGANICI VOLATILI DIN AER, LA NIVEL AMBIENTAL

Benzenul, toluenul, etilbenzenul și xilenul (BTEX) sunt cei mai răspândiți poluanți, ce au ca sursă principală traficul rutier, pentru aerul din exterior și fumul de țigară, pentru aerul din interior. Sunt de asemenea prezenți în cantități mici în apa potabilă și în alimente, în vopsele și adezivi. Limita maximă pentru aerul din exterior, pentru benzen, recomandată de Comunitatea Europeană este de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [24]. O clasă majoră de contaminanți pentru aerul de interior, compușii organici volatili (VOCs), pot fi de 10 ori mai puternici în interior decât în exterior. Benzenul a fost clasificat ca și cancerigen de Grupa A [29].

Cromatografia de gaz (GC) și cromatografia de gaz –spectrometria de masă (GC-MS) sunt metodele cele mai utile pentru determinarea cantitativă a nivelelor de VOCs din aer [19-48].

Rezultate

Metoda GC-MS dezvoltată pentru determinarea BTEX din aerul ambiental a fost simplă și rapidă.



Fig. 2.7. Sistemul Thermo Finnigan Trace GC-Trace DSQ echipat cu autosampler

Spectrometrul de masă a operat în modul SIM, cu selectivitate și specificitate ridicată în metoda dezvoltată, ceea ce a permis deconvoluția picului de benzen și a standardului intern deuterat analog, care coeluează în cromatograma de ioni totali. Modul SIM oferă o sensibilitate mărită față de modul scan.

A fost folosit un program de temperatură de 7.5 minute: 33°C (2 min), $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ la 70°C apoi $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ la 200°C . Limita de detecție pentru BTEX a fost $0,01 \mu\text{g}$.

Liniaritatea studiată în intervalul $0-80 \mu\text{g}$ pentru BTEX, folosind benzen deuterat ca și standard intern. Coeficienții de regresie obținuți pentru benzen deuterat ca standard intern ($r > 0,99$), în comparație cu cei obținuți cu piridina ca standard intern ($r > 0,90$). Precizia, calculată folosind benzen deuterat ca standard intern pentru probele etalon de 40 și $80 \mu\text{g}$, arată că valoarea R.S.D. $<18,75\%$ și respectiv $<6,43\%$. Valorile calculate ale acurateții R.S.D. sunt $<17,7\%$, pentru probele de $40 \mu\text{g}$ și între $<17,8\%$ pentru probele de $80 \mu\text{g}$.

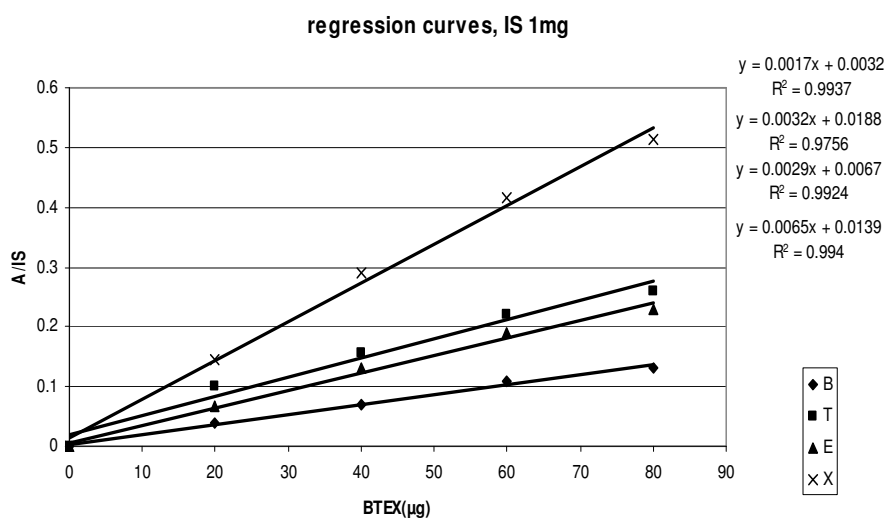


Fig. 4.2. Dreptele de regresie pentru BTEX, utilizând standard intern benzen deuterat

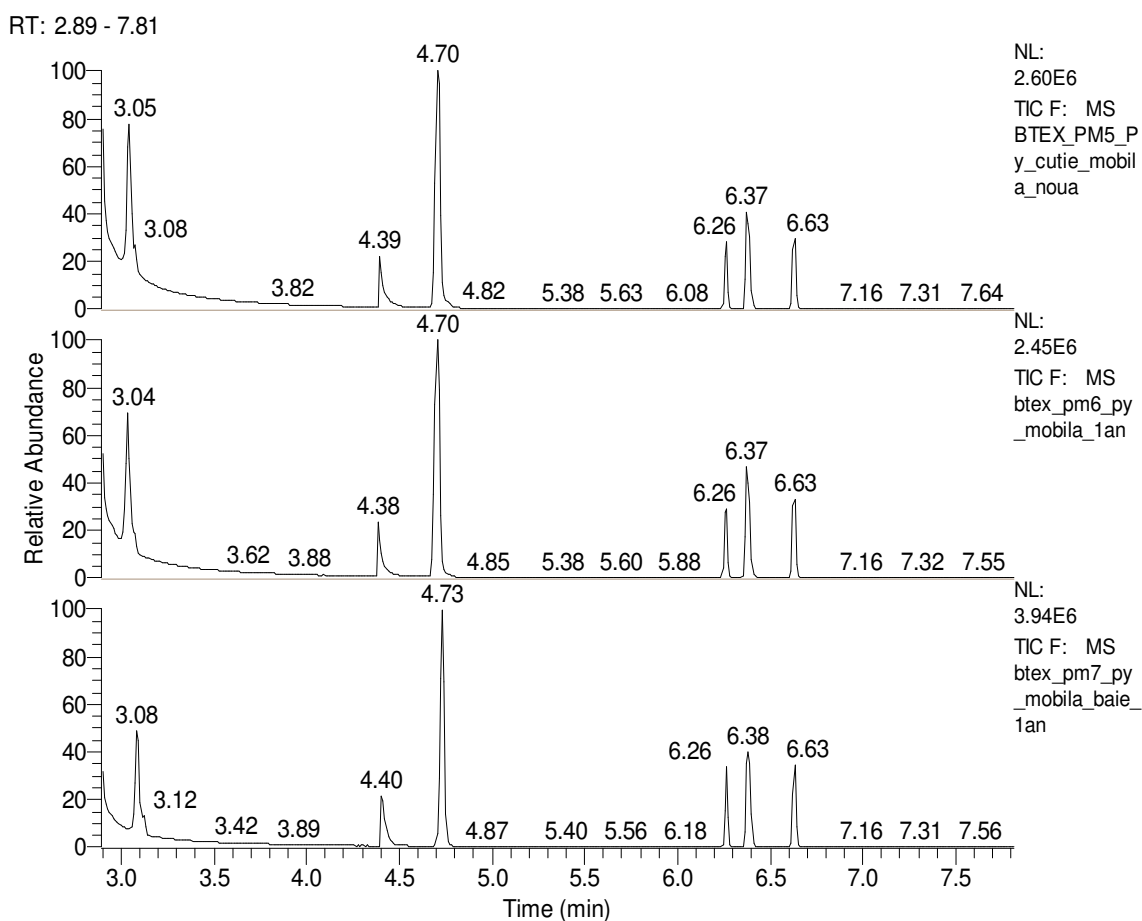


Fig.4.4. Cromatogramele de separare ale BTEX extrase din aerul ambiental din apropierea unei cutii noi de lemn, dintr-o cameră de apartament de 15 m² mobilată recent (veche de 1 an) și dintr-un dulap de baie (modul SIM)

Nivelele de BTEX măsurate în aerul contaminat, când o mobilă nouă (vechime de 1 an) este adusă într-o cameră de apartament, de asemenea și poluanții ambienali găsiți în

cazul saltelei vidate dezambalată în camera cu mobilă nouă. Aerul ambiental contaminat în primele zile, când mobila a fost adusă în cameră, a fost reținut în saltea. Prin presare, sărind pe saltea, au fost obținute valori ale BTEX asemănătoare cu cele din cutia de mobilă nouă. Fără a efectua sărituri pe saltea, valorile BTEX extrase din aerul ambiental sunt mai mici în camera cu mobilă adusă acum 1 an; sunt prezentate nivelele de aer ambiental obținute când cartușul de cărbune activ a fost plasat în dulapul de baie, vechi de 1 an.

Se compară diferite valori ale BTEX măsurate din aerul ambiental din interiorul unei mașini parcate (veche de 4 ani) în condiții de soare, cu motorul pornit și cu aerul condiționat deschis și după 10 minute de ventilație (cu fereastra deschisă). Valori BTEX reprezintă valorile obținute în aerul din două cutii pentru postere din laborator.

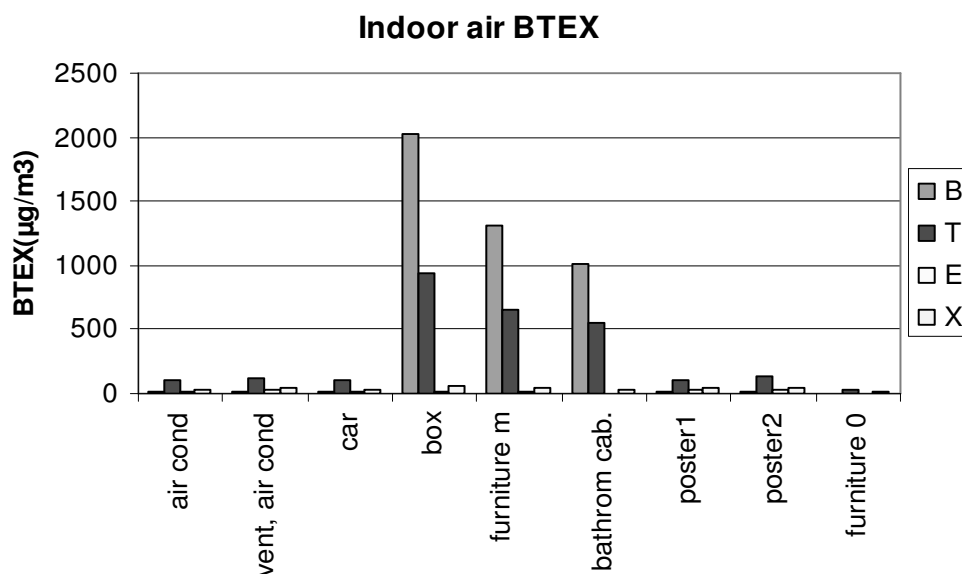


Fig.4.5. Compararea valorilor BTEX (aerul din interiorul unei mașini, aerul din interiorul unei camere, cutie, mobilă m (sărind pe saltea); mobilă baie, cutii poster, mobilă 0 (fără sărituri pe saltea))

Metoda SIM GC-MS prezintă selectivitate și specificitate permițând deconvoluția picului de benzen și a celui analog, de benzen marcat izotopic.

Liniaritatea și precizia dau rezultate mai bune în cazul benzenului deuterat folosit ca standard intern, în comparație cu piridina [42].

Concluzii

Metoda GC-MS dezvoltată pentru determinarea BTEX din probe de aer ambiental, a fost simplă, cu sensibilitate, selectivitate și specificitate ridicată. Rezultatele obținute au fost mai ridicate decât cele de BTEX măsurate în aerul din vecinătatea unei zone industriale unde s-au adăugat și emisiile din trafic, activitatea industrială sporind nivelele concentrațiilor de VOCs [29, 33, 35, 37-40].

Valori ale BTEX măsurate în interiorul camerei cu mobilier nou au dat valori ridicate față de limita maximă pentru aerul din exterior, recomandată de Comunitatea Europeană, aproape de limita de expunere ocupațională. Atenția sporită este indicată pentru ventilarea camerelor, în special când se cumpără saltele noi vidate care se dezambalează în interior. Trebuie evitată expunerea copiilor și femeilor gravide la VOCs emanați de mobilierul nou [43-48], [49, 50].

CAP. V. ANALIZA UNOR COMPUȘI DE INTERES ECOLOGIC DIN APĂ, AER ȘI SOL

5.1. Influența parametrilor de monitorizare a poluării, în caracterizarea calității apelor de suprafață din zona sudică a României

Calitatea apelor de suprafață depinde de un șir de condiții privind mediul acvifer al fluxului de apă. Mediul acvatic oferă diverse habitate și alimentează cu apă curată viața din adâncuri dar și umanitatea.

Activitățile umane cum ar fi agricultura, mineritul și dezvoltarea urbană pot avea impact asupra calității apei. Poluarea de la aceste surse poate include sedimente, nutrienți și contaminanți toxici.

Anumiți poluanți provenind din activitățile urbane, industrie și agricultură pot să fie transportați pe distanțe lungi, datorită proceselor atmosferice și depozitate în sol sau în cursul de apă chiar în bazinul de scurgere.

Programul de monitorizare al calității apei s-a realizat pe 3 râuri principale (Argeș, Olt și Jiu) din sudul României, probele fiind prelevate din locuri cu potențial ridicat de poluare.

Parametrii studiați au fost: temperatura, pH, turbiditatea, materii în suspensie, conductivitatea electrică, oxigen dizolvat, ionul de clor, ionul de calciu, ionul nitrat, ionul de fluor, ionul de amoniu și carbon organic total. Metoda potențimetrică a fost aplicată pentru determinarea parametrilor, excepție face determinarea materiilor în suspensie pentru care s-a folosit metoda gravimetrică. Pentru măsurarea ionilor s-au folosit electrozi selectivi de la Horiba, un analizor multiplu de parametrii, iar metalele au fost determinate cu un spectrometru de masa cu plasma cuplata inductiv.

În ape poluate, pot apărea diferiți produși: compuși C și S, o importanță deosebită fiind acordată compușilor cu N. Nitrogenul (azotul), poate fi sub formă de nitrați, nitriți, amoniac și săruri de amoniu sau ca și albuminoid, deoarece azotul este legat de o proteină organică. Diferite forme de azot sunt relativ stabile în sistemele râurilor, nitriții transformați în nitrați în râurile oxigenate și amoniac transformat în nitrit/nitrat. Azotul sub toate formele este luat de alge, iar concentrațiile mari ale acestuia sunt asociate cu creșterea plantelor.

Nivele ridicate ale compușilor cu azot tind să atingă variații extreme ale parametrilor și pot avea ca efect degradarea ecologică a cursului de apă.

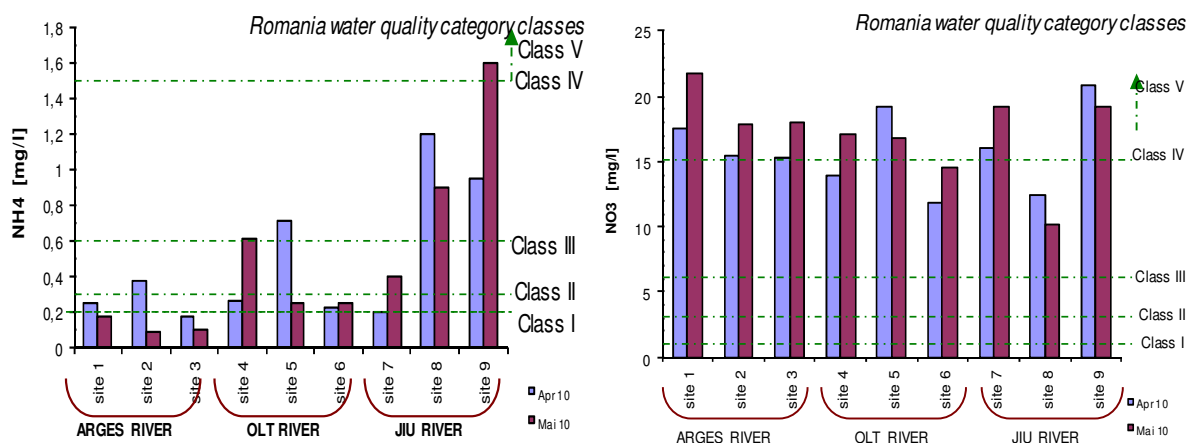


Fig. 5.1.6. Concentrațiile ionilor amoniu și nitrați

O cantitate mare de **nitrați (azotați)** a fost observată (Fig. 5.1.6), în apa râurilor din zonele investigate, ca o consecință a așezărilor urbane, agriculturii și emisiilor din trafic sau industrie.

Amoniul - este un nutrient pentru plante, dar poate avea și efect toxic, în special la pește, când concentrația este mai mare decât 0,2 mg/L. Toxicitatea cu amoniac este dependentă de pH și temperatură, iar adaosul de soluție tampon poate masca toxicitatea la un pH de 8. Pentru a evita deteriorarea ecologică, considerăm că fluctuația de pH se datorează fotosintezei, ceea ce este dificil în cazul amoniacului deoarece depinde de concentrație, pH și temperatură. Apele de suprafață cu o concentrație a NH_4^- peste 1,5 mg N/L, aparțin clasei V de calitate.

Metalele – în funcție de concentrația de metal, de forma sa (dizolvat sau particulă) și de duritatea apei, urmele de metale pot fi toxice pentru viața acviferă. Metalele în formă dizolvată sunt în general mai toxice decât cele în formă de particulă. Concentrația metalelor dizolvate depinde de pH, la fel ca și solidele sau materia organică, care se pot lega cu metal pentru a-l face mai puțin toxic.



Fig 5.1.7. Spectrometru de masă cu plasmă cuplată inductiv ICP-MS, Varian 820

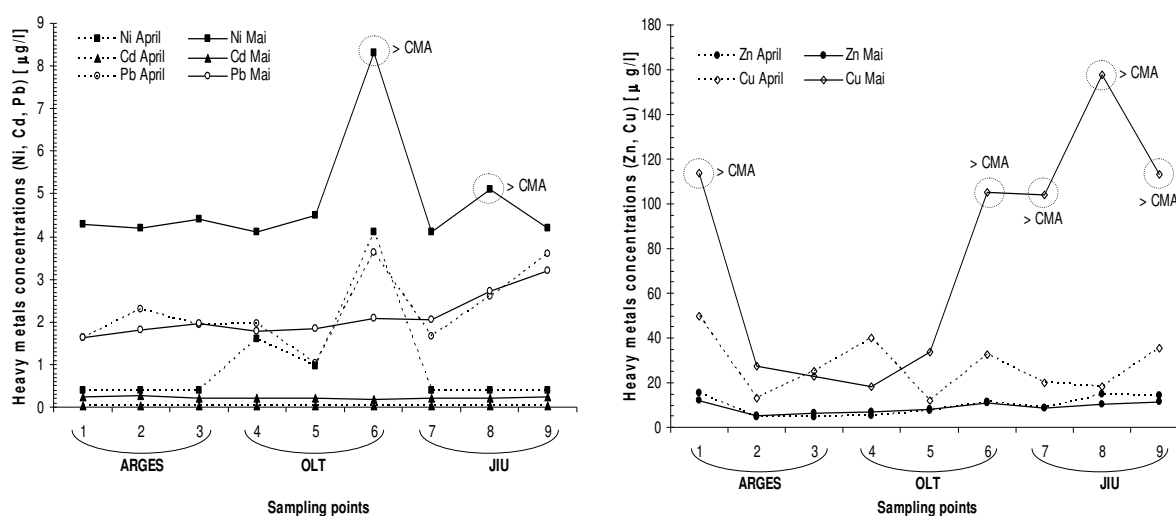


Fig. 5.1.8. Concentrația de metale grele

O creștere a Ni și Cu poate fi observată în râul Jiu, ca o consecință a activității de minerit din zonă.

Apele pot fi poluate cu zinc, datorită prezenței unei cantități mari de zinc în apele reziduale ale zonelor industriale. Aceste ape reziduale nu sunt purificate îndeajuns, o consecință fiind că în râuri sunt depozitate de zinc în sedimente.

În ceea ce privește concentrațiile de Cd și Pb, apele râurilor investigate sunt aproape toate incluse în clasele II și III, în concordanță cu standardele române.

Concluzii

Calitatea apelor din cele trei râuri investigate sunt afectate de factori antropogenici și naturali. Parametrii mășurați din probele de apă analizate arată o ușoară variație depinzând de locație.

Indicatorii de poluare, depășesc limite admisibile pentru clasele de calitate, dacă în zonele studiate intervin activități economice, industria chimică și activitățile agricole, fiind urmată de minerit și alte procese.

În ceea ce privește concentrațiile de Cd și Pb, apele râurilor investigate sunt aproape toate incluse în clasele II și III, în concordanță cu standardele române; iar pentru amoniu, nitrați și clor, aceștia clasifică apele de suprafață în clasa III și IV.

Prezența în apă a nutrienților, precum azot sau amoniu, pot fi asociate cu ciclurile biochimice și industriale (industria chimică și minerit) și activități agricole. Concentrația ionilor de amoniu poate fi corelată cu temperatura apei, concentrația oxigenului dizolvat și pH [56, 57].

5.2. Validarea procedurii pentru evaluarea carbonului organic total din probe de apă

Determinarea conținutului de carbon organic total (TOC) din apă este folositor pentru a măsura gradul de poluare. De asemenea, este importantă deținerea unei tehnici rapide și sigure, pentru determinarea cantitativă a carbonului organic total din apele reziduale, fiind folositor în procedurile de purificare ale acestora [58].

Dacă consumul de oxigen este ridicat, atunci crește și conținutul de carbon organic. De aceea, pentru a avea o eficiență în procesele de purificare a apelor reziduale, sunt determinante informațiile ce relatează conținutul de carbon organic [59].



Fig.5.2.1 – Analizorul de Carbon Organic Total – APOLLO 9000 - Teledyne Instruments

Măsurătorile au fost realizate folosind Analizorul de Carbon Organic Total-APOLLO 9000 de la firma Teledyne Tekmar Instruments.

Procedura standard de măsurare este descrisă în ghidul de calitate al apelor pentru determinarea de carbon organic total (TOC) și carbon organic dizolvat (DOC), ISO 8245:2000 [60], ce furnizează informații despre determinarea TOC din ape reziduale.

În acest studiu am folosit intervalul de $5 \div 200$ ppm pentru a determina nivelul de TOC din probele de apă reziduală.

Ftalatul acid de potasiu (KHP) a fost fabricat la Teledyne Tekmar, USA și a fost folosit ca și material de referință certificat (MRC).

Din soluția de referință, etaloanele de lucru au fost pregătite după efectuarea diluției folosind baloane volumetrice și apă deionizată ultrapură.

Validarea este procesul prin care se demonstrează că metoda analitică utilizată este acceptabilă scopului propus.

Coeficientul de regresie este de 0,996 și dovedește că **liniaritatea** este bună pentru metoda analitică aleasă.

Dreapta de regresie ce definește curba de calibrare este: $y = 1422x + 302985$

Limita de detecție, LOD, este cantitatea cea mai mică de substanță ce poate fi detectată prin metoda analitică aleasă.

$$LOD = 0 + 3 s = 0 + 3 \times 0,405 \text{ ppm} = 1,215 \text{ ppm}$$

Limita de cantitate (cuantificare), LOQ, este limita ce poate da un răspuns rezonabil între două valori diferite.

$$LOQ = 0 + 10 s = 0 + 10 \times 0,405 \text{ ppm} = 4,05 \text{ ppm}$$

Precizia metodei a fost calculată prin multiple măsurători ale aceleiași probe. Repetabilitatea exprimă precizia în aceleași condiții de operare, de-a lungul unui interval de timp scurt.

Tabel 5.2.2. Calcul și date pentru determinarea repetabilității metodei

<i>i</i>	<i>x</i> (ppm)	<i>c</i> (ppm)	<i>s</i>	RSD (%)
1	25	25.73	0.40	1.55
2	50	48.89	0.78	1.60
3	75	76.22	0.45	0.59

unde:

i – numărul de puncte experimentale alese; *x* – concentrația (valoarea așteptată) preparată din soluția standard; *c* – valoarea medie a concentrației (valoarea analizată) după zece măsurători; *s* – deviația standard; RSD – deviația standard relativă.

Valoarea medie pentru deviația standard pentru toate măsurătorile a fost 0,54 și valoarea medie pentru deviația standard relativă a fost 1,25%. Aceasta înseamnă că metoda folosită prezintă o repetabilitate bună.

Acuratețea exprimă valoarea acceptată ca fiind valoare de referință (''adeverată'') și valoarea rezultată în urma analizelor.

Tabel 5.2.3. Calcule și date pentru determinarea acurateții metodei

<i>i</i>	<i>x</i> (ppm)	<i>c</i> (ppm)	<i>s</i>	bias (%)	R_f (%)
1	10	9.88	0.06	1.2	98.8
2	100	99.12	0.55	0.88	99.12

unde:

R_f –factorul de recuperare calculat ca procent, ce conține raportul dintre valoarea adiției de standard și valoarea analizată.

Concluzii

Metoda prezintă parametri buni de validare pentru liniaritate, coeficientul de regresie fiind 0.996, iar pentru precizie și acuratețe, coeficienții de variație sunt mai mici de 1.6% respectiv 1.2%. LOD și LOQ sunt de asemenea bune.

Măsurătorile de TOC au fost evaluate în intervalul 5÷200 ppm. Pentru obținerea dreptelor de regresie s-au utilizat ariile picurilor standardelor funcție de concentrațiile TOC din probe.

Procedura de validare a dovedit că procesul analitic este aplicabil pentru determinarea conținutului de TOC din apă, cu ajutorul Apollo 9000 - analizorul de carbon organic total, iar rezultatele conținutului de TOC sunt valoroase [64].

5.3. Urme de metale grele colectate din țesut de pește, sedimente și apă, din Dunăre, România

Scopul acestui studiu a fost să se determine concentrațiile de metale grele (Cd, Cu, Mn, Ni, Pb și Zn) din apă, sedimente și țesut de pește, specia *Gobius cephalarges*. Acest pește este un component important pentru alimentația populației din această zonă.

Metalele grele precum cupru, mangan și nichel joacă un rol important în sistemul biologic, în timp ce cadmiu și plumb sunt toxice, chiar în cantități mici. Pentru un metabolism normal, metalele pot fi luate din apă, pește și sedimente. Aceste metale pot avea efecte toxice, dacă acumularea lor este excesivă. Metalele grele sunt nedegradabile și foarte daunătoare pentru plante, organisme acvatice și sănătatea umană, la un anumit nivel de expunere [72]. Acumularea de metale la pește se face în țesut, iar prin alimente ce conțin pește, populația poate fi expusă la metale.

Ca și arie de monitorizare, a fost ales fluviul Dunărea, pentru investigarea nivelului de contaminare cu metale grele din zona Cernavodă-Topalu [74].



a)



b)

Fig.5.3.2 – a) Sistem de digestie cu microunde CEM Mars 5 și b) Spectrofotometru cu absorbție atomică Zeenit 650

Pentru pregătirea probele înainte de analiză (Fig. 5.3.2.a), a fost folosit un sistem de digestie cu microunde (CEM Mars 5).

Determinarea concentrației de metale grele din toate probele a fost realizată folosind spectrofotometrul cu absorbție atomică Zeenit 650 de la firma Analytic Jena (Figura 5.3.2. b).

Acuratețea procedurii analitice a fost verificată prin analiza unui material de referință standard (apă: ICP Multi Element Standard Solution X, CertiPur; sediment: Metals in Sewage Sludge, SQC 001S; pește: DORM-2, National Research Council). Intervalul ratei de recuperare pentru toate elementele investigate a fost cuprins între 95-110 %.

Toate probele au fost măsurate în $\mu\text{g}/\text{kg}$ substanță uscată, iar pentru probele de apă unitatea a fost $\mu\text{g}/\text{L}$.

Rezultate

Concentrațiile de Cd, Cu, Zn, Ni, Pb din probele de apă din râu, au fost comparate cu standardele naționale prin Ordinul 1146/10.12.2002. Rezultatele obținute pentru probele de apă, arata că, concentrația cuprului a fost depășită la Oltina, Rasova, Topalu și Capidava.

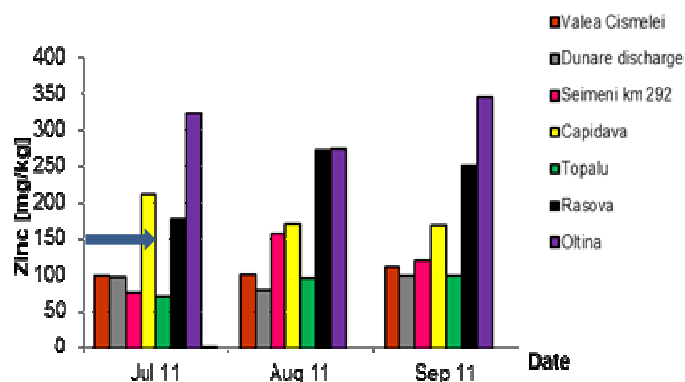


Fig.5.3.3. Concentrația de zinc din probele de sediment

Concentrațiile de metale obținute din probe de sediment au fost comparate cu ordinele de calitate pentru sedimente și arată că au fost depășite limitele maxime admisibile, astfel concentrația de Cd la Oltina și Topalu, concentrația de Cu la Rasova, Capidava și Topalu și de Zn la Seimeni, Capidava, Oltina și Rasova.

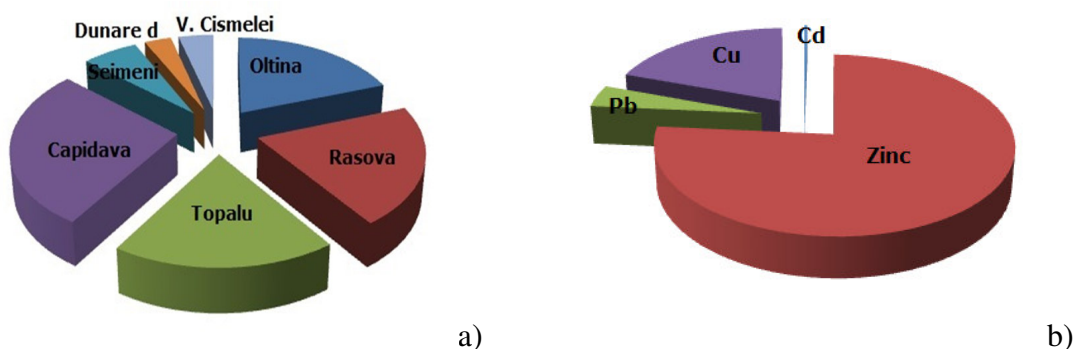


Fig.5.3.3. Concentrația de metale grele din probele de a) apă și b) pește

Când valorile obținute din probele de pește, specia *Gobius cephalarges* au fost comparate cu valorile tolerabile, s-a stabilit că poluarea a atins un nivel periculos pentru sănătatea umană (tabelul 5.3.4.). Valorile de Cd și Cu, au fost mai ridicate decât valorile tolerabile. Rezultatele confirmă acumularea de metale grele în țesutul de pește.

Concentrația de metale din pește poate fi folosită ca un index pentru estimarea nivelului de poluare în special în organismele acvatice [81].

Deoarece râul Dunărea este utilizat în scopuri agricole, performanța poluării poate fi, semnificativă pentru mediul înconjurător dar și pentru sănătatea publică.

Concluzii

Conform Standardelor Române de Clasificare a Calității Apei, râul Dunărea poate fi clasificat între clasele I și IV, ceea ce este potrivit pentru creșterea organismelor acvatice.

Concentrațiile de metale grele din apă, au scăzut în ordinea $Cu > Zn > Ni > Pb > Cd$.

Concentrațiile de metale grele din sedimente constată că râul Dunărea este necontaminat cu metale, cu toate că Cu, Cd și Zn au depășit puțin limitele superioare, iar aceasta se datorează faptului ca primește aluenți din vecinătatea zonelor antropice.

Concentrațiile de metale grele din sediment scad în ordinea $Zn > Cu > Pb > Ni > Cd$.

Cd, Cu și Pb detectat în pește au fost peste limitele permisibile furnizate de legile naționale.

Concentrația de metale grele din probele de țesut de pește, scad în ordinea $Zn > Cu > Ni > Mn > Cd > Pb$ [82].

5.4. Evaluarea concentrațiilor de metale grele din soluri contaminate ale unei zone industriale din sudul României

Cele mai comune substanțe chimice implicate sunt hidrocarburi petroliere, solvenți, pesticide și metale grele [83, 84, 85].

Industria metalurgică și chimică sunt cele mai importante surse cauzatoare de metale grele în sol și în sedimente [86]. Poluarea solului poate duce la poluarea apei, dacă substanțele chimice toxice se scurg în apa subterană sau dacă ajung la un flux de apă, lacuri sau oceane [87]. Prezența metalelor grele în sol poate afecta calitatea alimentelor, apei subterane, activitatea micro-organismelor și creșterea plantelor [88].

Soluri din zona industrială Turceni, prelevate de la opt adâncimi diferite (2m, 3.5m, 5.5m, 6.3m, 7.5m, 8.9m, 13m, 14.5m) au fost selectate pentru a fi măsurate.

Rezultate

Măsurătorile de pH au fost făcute folosind un pH-metru. Concentrațiile de carbon organic au fost determinate în soluție apoasă și analizată, folosind un instrument cu detector NDIR (infraroșu nedispersiv); iar cele de metale grele (Mn, Cu, Pb și Zn) au fost determinate prin extracție cu apă regală, apoi au fost măsurate cu un spectrometru de absorbție atomică.

Privitor la metalele grele, acumularea în exces din sol devine toxică atât pentru animale, cât și pentru oameni. Adevărata problemă este asociată cu expunerea la metale grele pe termen lung, putând apărea retardul mental cauzate de plumb (Pb), dureri de cap și abdominale, amețeli, vărsături, otrăvire cauzate de cupru (Cu), oboseală, slăbiciune, febră, greață cauzate de zinc (Zn) sau probleme neurologice cauzate de mangan (Mn).

Tabel 5.4.1. Concentrația de metale grele, pH și carbon organic din solurile industriale

Nr.	Probe de sol Adâncime (m)	pH (upH)	Plumb (Pb) (mg/kg)	Zinc (Zn) (mg/kg)	Cupru (Cu) (mg/kg)	Mangan (Mn) (mg/kg)	Carbon organic total (TOC) (%)
1	2	6.82	7.31	26.34	29.92	723.3	1
2	3.5	7.10	7.83	28.17	67.97	951.6	0.85
3	5.5	7.06	11.23	21.54	21.14	877.2	0.81
4	6.3	7.09	6.66	27.3	29.8	733.0	0.79
5	7.5	6.71	7.28	28.02	32.83	421.6	0.72
6	8.9	6.95	9.30	26.12	37.16	394.4	0.7
7	13	6.62	8.5	22.98	23.88	310	0.65
8	14.8	6.59	7.68	22.08	21.5	311.6	0.65

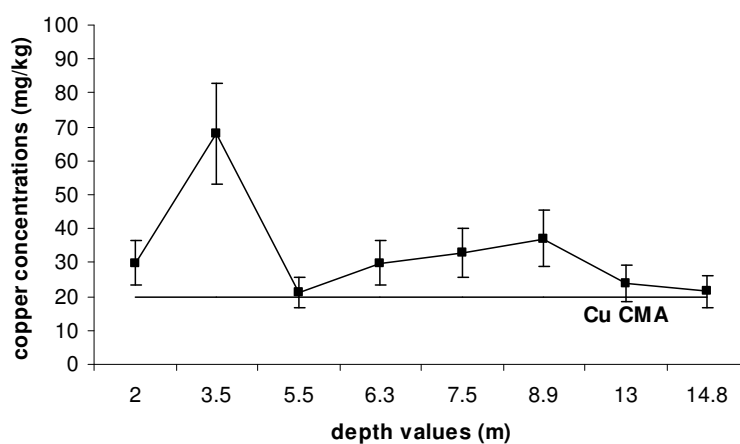


Fig. 5.4.3. Concentrația de cupru din sol de la diferite adâncimi

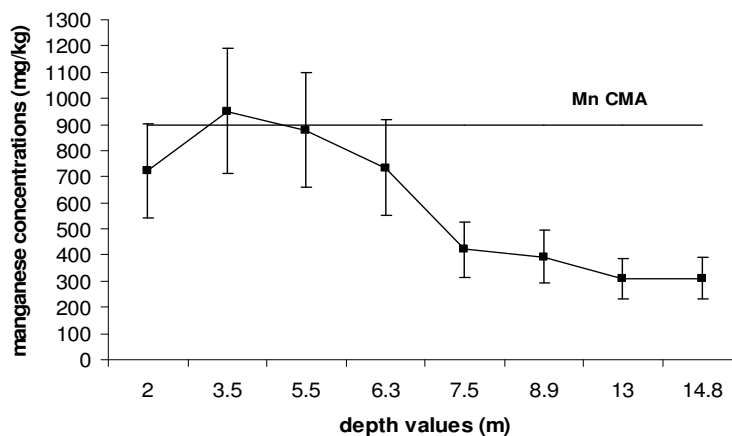


Fig. 5.4.4. Concentrația de mangan din sol de la diferite adâncimi

Concluzii

Concentrațiile de metale grele din sol (Pb și Zn) ale zonei Turceni nu au depășit valorile limită recomandate de standardele, legea 104/15.06.2011 [89] pentru soluri în vigoare. Concentrațiile de Cu de la toate adâncimile, depășesc limitele recomandate și numai la 3.5 m adâncime, pentru concentrația de Mn. Încărcarea cu metale grele nu este critică, dar expunerea continuă necesită atenție.

În toate locațiile investigate, s-a observat o scădere a concentrației cu creșterea adâncimii solului. Rezultatele indică că zona Turceni, nu reprezintă un risc de contaminare pentru mediu.

Această monitorizare este eficientă și ieftină, și pot încuraja industriile să fie protective cu mediul înconjurător și atente cu zvonurile, deoarece pot afecta imaginea industriei românești [90, 91].

5.5. Investigarea și monitorizarea poluanților atmosferici ”in situ”, de pe o platformă industrială

Sursele antropice pot elibera substanțe în aer, ce pot cauza probleme pentru oameni, plante și animale. Aerosolii, compuși organici primari sunt emiși de combustibili fosili, biocombustibili și prin arderile agricole [92]. Principalul tip de poluare și efectele poluării, includ ceață și fum (smog), ploii acide, efect de seră, precum și "găuri" în stratul de ozon [93]. Fiecare din aceste probleme are implicații serioase asupra sănătății umane dar și asupra mediului înconjurător.

Un alt tip de poluare este cel în care se eliberează în atmosferă gaze nocive, cum ar fi dioxid de sulf, monoxid de carbon, oxizi de azot sau vapori chimici. Dezavantajele pe termen lung sunt cele ale încălzirii globale, datorate acumulării dioxidului de carbon, ce contribuie la apariția efectului de seră [96].

Rezultate

Aria de colectare a probelor este situată în partea de nord-vest a județului Călărași, iar punctul maxim de interes este combinatul siderurgic Călărași (oțelărie).

Probele de aer au fost colectate din 4 puncte de pe instalația industrială, în diferite condiții meteo. Prelevarea a fost de fiecare dată aceeași: în zona de acces în oțelăria electrică (I), zona limitrofă dintre oțelărie și soseaua Călărași-București (II) și de la depozitul de praf (III). Pentru determinările la furnal, au fost urcate treptele turnului și acesta a fost ultimul punct de prelevare (IV).

Condițiile geo-climatice, cum ar fi temperatură, umiditate, vânt și altitudine sunt factori semnificativi pentru a influența programul de monitorizarea al calității aerului. De aceea, altitudinea maximă la care pot fi monitorizați parametrii CO, SO₂, NO, NO₂, a fost de 1-1.5 m, iar pentru PM 10, a fost necesară determinarea la furnal.

Toate aceste măsurători au fost realizate de la 30 minute la 1 oră.

S-au făcut monitorizări cu analizoare portabile ce fac parte dintr-un sistem complex al unui laborator mobil, folosit pentru monitorizarea probelor ”in situ”.



Fig. 5.5.2. Sistem complex portabil de analizori, ce fac parte dintr-un laborator mobil, ce aparține I.C.S.I Rm.Vâlcea

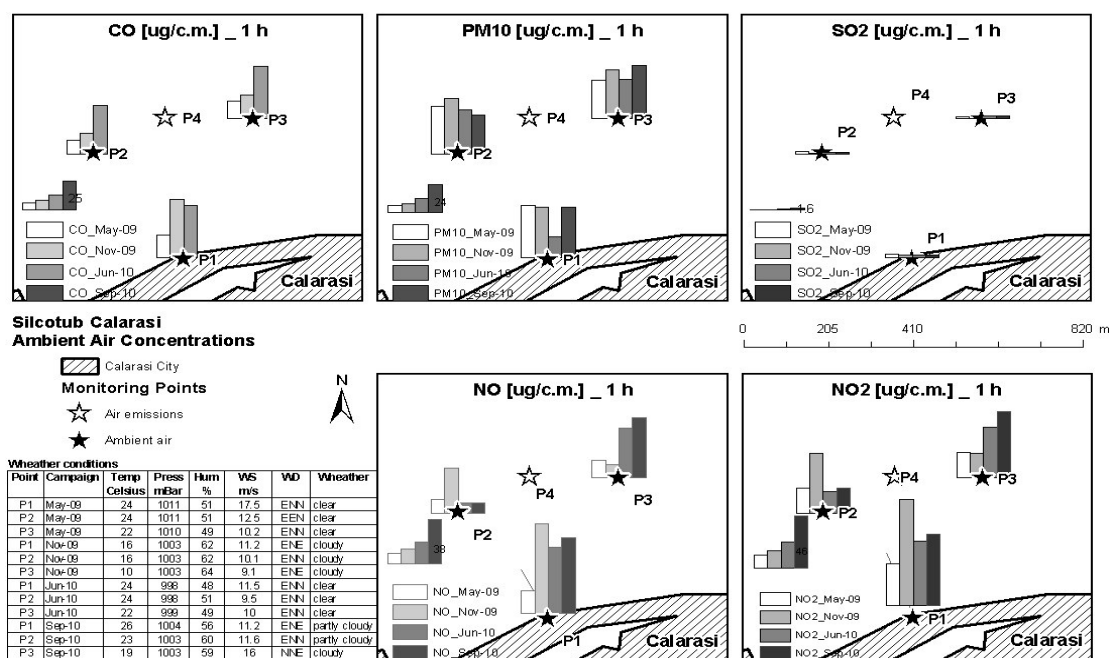


Fig. 5.5.3. Variația în timp a CO, SO₂, NO, NO₂, SO_x, PM10

Concluzii

Valorile monitorizate demonstrează că aria investigată a realizat progrese semnificative în vederea reducerii nivelului de poluare. Cu toate acestea, pulberile fine în suspensie rămân o preocupare serioasă pentru sănătatea din aceasta zonă, chiar dacă nivelul concentrației a fost sub limita admisă.

Folosind aceste echipamente portabile/automate pentru monitorizarea la fața locului, s-a creat un avantaj față de echipamentele clasice din laboratoarele de analize:

- Timp real de măsurare adecvat pentru alarme accidentale în cazul evenimentelor speciale de eliberare în atmosferă a componentelor periculoase;
- Preț redus pentru calibrare și mentenanță, comparativ cu instrumentele clasice;
- Ideal pentru măsurători de calitate a aerului din zona urbană, nu sunt sensibile la fluctuații de temperatură;
- Corelare bună între repetabilitate și semnal [104, 105].

CAP. VI. ANALIZA UNOR COMPUȘI DE INTERES CHIMIC ȘI BIOLOGIC PENTRU CONTROLUL ALIMENTAR

Legislația românească referitoare la apa potabilă este reglementată prin legea 458 din 8 iulie 2002 - privind calitatea apei potabile, fiind completată și modificată prin legea nr. 311 din 28 iunie 2004. În Uniunea Europeană, organismele se supun reglementărilor prin Directiva 98/83/CE privind calitatea apei destinate consumului uman.

Apa nu numai că trebuie să fie prezentă în cantități importante, dar ea trebuie să îndeplinească anumite criterii de calitate [107].

Apa potabilă folosită pentru consumul uman trebuie să întrunească anumite proprietăți, iar cu ajutorul analizelor fizico-chimice se pot face determinări chiar și la locul de recoltare, în vederea stabilirii calității.

Pentru verificarea calității apei potabile, în România, se monitorizează aproximativ 26 de parametri, dintre care: conductivitate electrică, turbiditate, clorul rezidual liber, *Escherichia coli*, bacterii coliforme, număr de colonii dezvoltate (22 °C și 37 °C), culoare, pH, gust, miros, nitriti, amoniu, oxidabilitate, *Pseudomonas aeruginosa*, sulfuri și hidrogen sulfurat, fier, aluminiu [108].

6.1. Estimarea incertitudinii de măsurare a conductivității apei

Conductivitatea electrică a apei pure are valoarea de $0,055 \mu S/cm$, pentru apa distilată are valoarea $0,5 \mu S/cm$, pentru apa demineralizată are valoarea cuprinsă între $0 \div 80 \mu S/cm$, iar pentru apa potabilă valorile pot fi cuprinse între $0.5 \div 1 mS/cm$.

Determinările pentru calitatea apei au fost realizate cu un sistem complex de monitorizare HORIBA U-23, conectat simultan cu 8 senzori, pentru analiza parametrilor soluției apoase.

Pentru urmărirea valorilor conductivității electrice, ce conduce curentul în funcție de cantitatea de ioni prezenți în apă și depinde de concentrația și natura ionilor, de temperatura și viscozitatea soluției [110].

Acest parametru se monitorizează conform SR EN 27888:1997, standard ce se referă la calitatea apei potabile pentru determinarea conductivității electrice.

În vederea evaluării incertitudinii de măsurare trebuie să se stabilească analitul pentru care se va calcula incertitudinea, vor fi identificate sursele de incertitudine, apoi acestea se vor cuantifica, iar în final, se va fi calcula incertitudinea compusă.

Incetitudinea de măsurare caracterizează împrăștierea valorilor rezultatului unei măsurări.

Se analizează etalonul de clorură de potasiu (KCl) de concentrație 71.8 mS/m, de puritate 98%.

Sursele de incertitudine sunt incertitudini de tip A, datorată repetabilității și incertitudini de tip B: datorată etalonării aparatului; certificării etalonului, deplasării, soluției etalon folosite (puritate reactivi, efecte instrumentale, condiții de măsurare, efecte ale eșantionului, efecte de calcul, etc) și a rezoluției echipamentului.

Tabel 6.1.1. Sursele de incertitudine pentru măsurarea conductivității apei

NR. CRT.	SURSELE DE INCERTITUDINE	CALCUL	INCERTITUDINEA	INCERTITUDINEA RELATIVA
1.	Repetabilitate	<p>Média aritmetica: 72,37 mS/m.</p> <p>Abaterrea standard experimentală:</p> $s = 0,48 \text{ mS/m} = 4,8 \mu\text{S/cm}$	$u_1 = 4,8 \mu\text{S/cm}$	$u_{r1} = \frac{u_1}{C_1} = \frac{4,8 \mu\text{S/cm}}{723,7 \mu\text{S/cm}} = 0,0066$
2.	Etalonarea aparatului	<p>Este $\pm 2,82 \text{ mS/m}$, calculata cu factor de acoperire $k = 2$, corespunzator unui nivel de încredere de 95 %</p> $u_2 = 2,82 / 2 = 1,41 \text{ mS/m}$	$u_2 = 14,1 \mu\text{S/cm}$	$u_{r2} = \frac{u_2}{C_2} = \frac{14,1 \mu\text{S/cm}}{723,7 \mu\text{S/cm}} = 0,019$
3.	Componenta la deplasare	<p>Bias = $\frac{ 71,8 - 72,37 }{71,8} \cdot 100$</p> $u_3 = 0,79 \text{ mS/m} / \sqrt{3} = 0,46 \text{ mS/m}$	$u_3 = 4,6 \mu\text{S/cm}$	$u_{r3} = \frac{u_3}{C_3} = \frac{4,6 \mu\text{S/cm}}{718 \mu\text{S/cm}} = 0,0064$
4.	a) puritatea materialelor de referinta.		$u_4 = 1\%$	$u_{r4} = \frac{u_4\%}{p\%} = \frac{1}{99} = 0,01$
	b) limita de exactitate a balantei Sartorius		$u_5 = 0,2/2 = 0,1 \text{ mg}$	$u_{r5} = \frac{u_5}{0,373} = \frac{0,1 \text{ mg}}{373 \text{ mg}} \approx 0,0027$
	CP 2250-OCE,		$u_6 = 2x \text{ s} = 2x 2,028 = 4,056 \text{ g}$	$u_{r6} = \frac{u_6}{V} = \frac{4,056 \text{ g}}{494,056 \text{ g}} = 0,0082$
	c) repetabilitate a la volumetrie,		$u_7 = 5/2 = 2,5 \text{ ml}$	$u_{r7} = \frac{u_7}{V} = \frac{2,5 \text{ ml}}{500 \text{ ml}} = 0,005$
d) etalonare a cilindrului gradat din CE				

Incetitudinea extinsă este de 5%, a fost calculată cu un factor de extindere $k=2$, la un nivel de încredere de 95 %, ea fiind asociată fiecărui rezultat obținut.

Parametrul incetitudinii de măsurare, poate fi considerată și deviația standard, însă se recomandă evaluarea tuturor surselor, pentru o caracterizare mai bună privind împrăștierea valorilor rezultatului obținut.

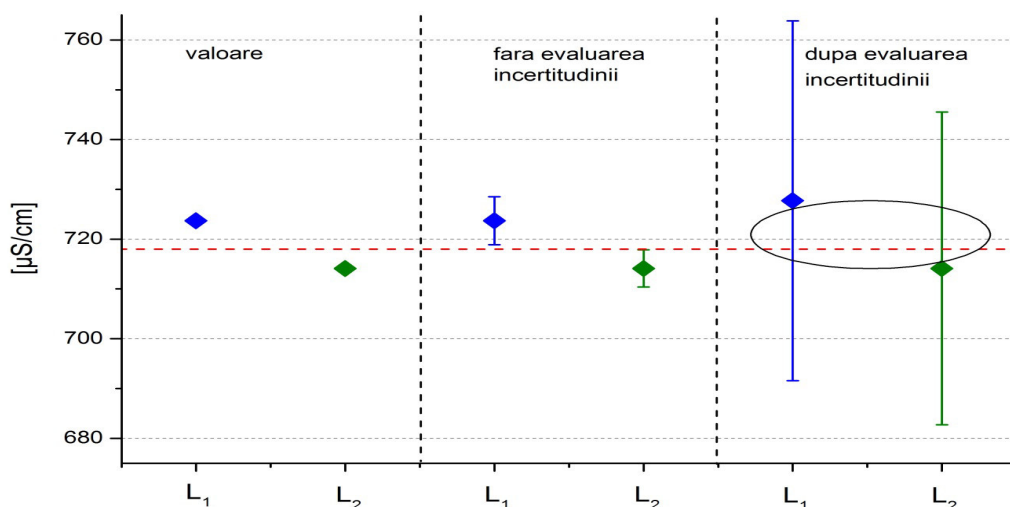


Figura.6.1.1. Comparison test of two different instruments to determine the KCl standard solution conductivity

6.2. Validarea metodei pentru determinarea consumului biochimic de oxigen din apă

Cerințele de calitate a apelor reziduale depind de locul unde sunt evacuate. Hotărârea Guvernamentală Nr. 352/2005 [112], descrie două normative tehnice de calitate a apelor reziduale evacuate, astfel că NTPA 001 se referă la apele evacuate în receptori naturali, iar NTPA 002 se referă la apele evacuate în rețeaua de canalizare sau în stații de epurare.

Un parametru important în ceea ce privește biodegradabilitatea este determinat prin analiza consumului biochimic de oxigen (CBO_5). Acesta indică tipul procesului de epurare al apei reziduale, ce se efectuează înainte de evacuare.

Consumul biochimic de oxigen după 5 și 7 zile este concentrația masică de oxigen dizolvat consumat în condiții specificate prin oxidarea biochimică a substanțelor organice și/sau anorganice din apă [113, 114].

În vederea determinării consumului biochimic de oxigen (CBO_5), s-a utilizat un spectrofotocolorimetru DR HACH 2800 achiziționat de la firma Analytic Jena din România. Accesoriile și reactivii specifici au fost furnizați de către firma Analytic Jena.



Figura.6.2.1. Spectrofotocolorimetru DR HACH 2800, termostat LTV073, set pentru prepararea apei de diluție și cuvete test pentru determinarea CBO_5

Validarea metodei este procesul prin care se definesc caracteristicile de performanță și prin care se confirmă dacă metoda este adecvată scopului în care va fi utilizată [12].

Tabel 6.2.3. Parametrii de validare și deciziile obținute

Principiu analitic	Parametrii de validare	Cerințe impuse de laborator	Parametrii realizați	Decizie
Consumul biochimic de oxigen la 5 zile	Domeniul de măsurare	3÷25 mg/L	3÷25 mg/L	Admis
	Liniaritate	$R^2 > 0,995$	$R^2 = 0,997$	Admis
	Limită de detecție	1,5 mg/L	0,921 mg/L	Admis
	Limită de determinare cantitativă	3 mg/L	3,07 mg/L	Admis
	Precizie	2 mg/L	1,75 mg/L	Admis
	Acuratete (exactitate)	1 mg/L	0,95 mg/L	Admis

Concluzii

Deși diferențele între valorile consumului biochimic de oxigen (CBO_5), prevăzute în NTPA 001, unde concentrația maximă admisibilă este de 25 mg/L și valorile consumului biochimic de oxigen (CBO_5) prevăzute în Ordinul nr. 161 din 16/02/2006 [52], unde intervalul este între 3÷20 mg/L, este considerată ca fiind mică, se poate concluziona că validarea metodei de față poate fi utilizată pentru ambele tipuri de ape.

Pentru analiza chimică a apelor de suprafață este important de demonstrat impactul oxigenului asupra vieții acvatice.

Metoda a demonstrat parametri buni pentru liniaritate, coeficientul de corelație fiind 0,999, iar pentru precizie și acuratețe, coeficienții de variație sunt mai mici decât 2,5%. Limitele de detecție și de determinare cantitativă au dat, de asemenea, rezultate bune. Măsurătorile de CBO₅ au fost evaluate în intervalul 3÷25 mg/L.

6.3. Diagramele de control pentru consumul chimic de oxigen din apă

Diagramele de control al calității, mai sunt denumite și procese statistice sau diagrame Shewhart (dezvoltate de Shewhart în 1920). Diagramele de control sunt reprezentări grafice ce studiază modificările unui proces de-a lungul timpului [115]. Ele contribuie la stabilirea normelor pentru fiecare analiză, descoperind variațiile de proces (este sau nu *sub control*) și prevenind evenimente ce pot afecta procesul (detecția posibilelor erori). Ele furnizează și informează asupra preciziei și exactității rezultatelor măsurărilor (rămân neschimbate în timp).

S-a folosit pentru determinarea consumului chimic de oxigen (CCO) spectrofotometrul DR 2800 achiziționat de la firma HACH Lange GmbH. Tot de la această firmă s-a achiziționat și materialul de referință certificat (MRC) de concentrație 1000 mg/dm³ (soluție standard pentru determinarea consumului chimic de oxigen).

Consumul chimic de oxigen (CCO) din apă, conform SR ISO 6060:1996 “Calitatea apei, determinarea consumului chimic de oxigen”, măsoară capacitatea apei de a consuma oxigen prin oxidarea substanțelor anorganice și descompunerea substanțelor organice. Creșterea cantității de substanțe organice în apă favorizează poluarea apei cu bacteriile ce le însoțesc.

În conformitate cu sistemele de calitate prezentate de standardul ISO/CEI 17025:2005 [116], un laborator trebuie să dețină proceduri de control pentru demonstrarea calității analizelor efectuate, prin utilizarea diagramelor de control [117].

La construirea, menținerea și supravegherea diagramelor de control există două etape, una preliminară, când se efectuează analiza multiplă a eșantioanelor de control și se stabilesc limitele de atenție și de control și cea de rutină, când se efectuează și analiza simplă sau dublă a probelor de control.

Pentru a construi diagrama de control a consumului chimic de oxigen, s-a analizat un material de referință certificat (MRC), preparat cu o concentrație de 125 mg/L O₂, de 20 de ori, în zile diferite, de către analiști diferiți.

Media \bar{x} a fost calculată prin adunarea datelor și împărțirea la numărul de rezultate:

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} \qquad \bar{x} = 126,3$$

Iar deviația standard a probei s a fost calculată astfel:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \qquad s = 2,178846$$

În continuare, poate fi realizată diagrama de control a mediei în modul următor:

- limita de control superioară LCS = media + 3s; LCS=132,8365
- limita de avertizare superioară, LAS = media + 2s; LAS=130,6577

- linia centrală (țintă) = media; $\bar{x} = 126,3$
- limita de avertizare inferioară, LAI = media - 2s; LAI=121,9423
- limita de control inferioară, LCI = media - 3s; LCI=119,7635

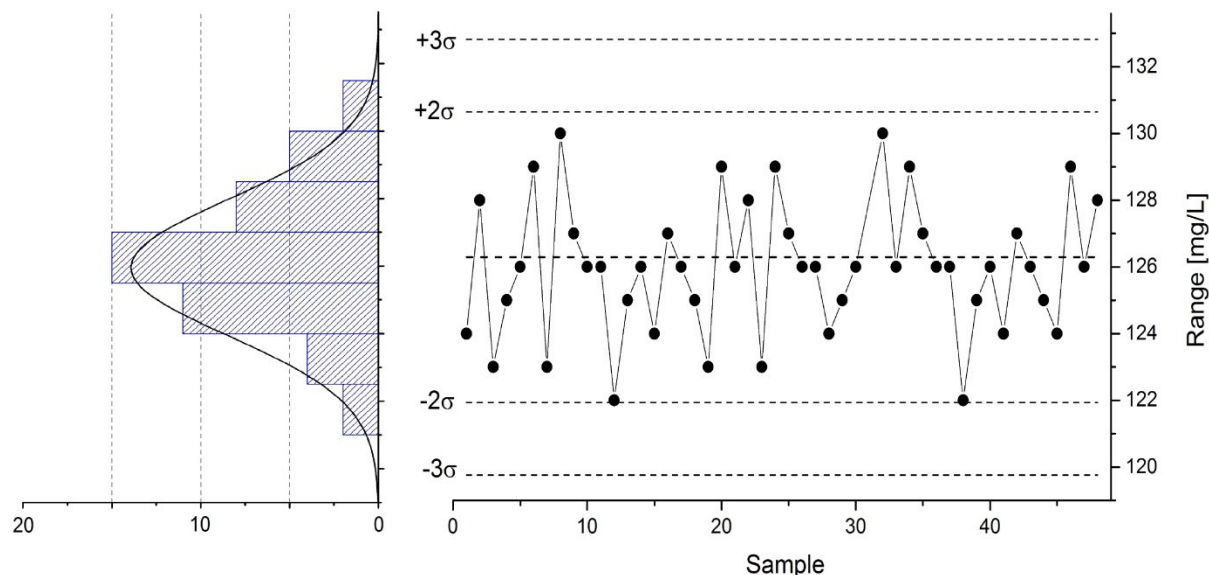


Fig. 6.3.1. Diagrama de control a mediei Stewhart pentru consumul chimic de oxigen prin indicele de crom al apelor de suprafață

Conform teoriei probabilității și a distribuției normale, o diagramă de control a mediei trebuie să aibă următoarele caracteristici: jumătatea punctelor trebuie să fie deasupra liniei centrale, iar cealaltă jumătate să fie sub; punctele nu trebuie să urmărească o tendință (crescătoare sau descrescătoare); aproximativ 68% din puncte trebuie să fie în domeniul medie $\pm 1s$; aproximativ 95% din puncte trebuie să fie între cele două limite de avertizare (media $\pm 2s$); 99,73% (virtual, toate punctele) trebuie să fie între cele două linii de control (media $\pm 3s$).

În cazul încălcării acestor situații, analiza trebuie oprită, iar rezultatele obținute nu se raportează. Dacă nu este nici o problemă cu materialul de referință, se investighează alte surse de eroare, se rectifică problema și se reia analiza.

O serie de reguli multiple de control au fost introduse de Westgard și pot ajuta la luarea unei decizii privitoare la procesul de control, prin criterii de acceptare sau respingere.

Pentru a identifica dacă procesul este sau nu *sub control*, se utilizează diagrame Levey-Jennings, prin care se identifică valorile ce nu se încadrează în limitele de acceptabilitate și se iau măsuri corective specifice.

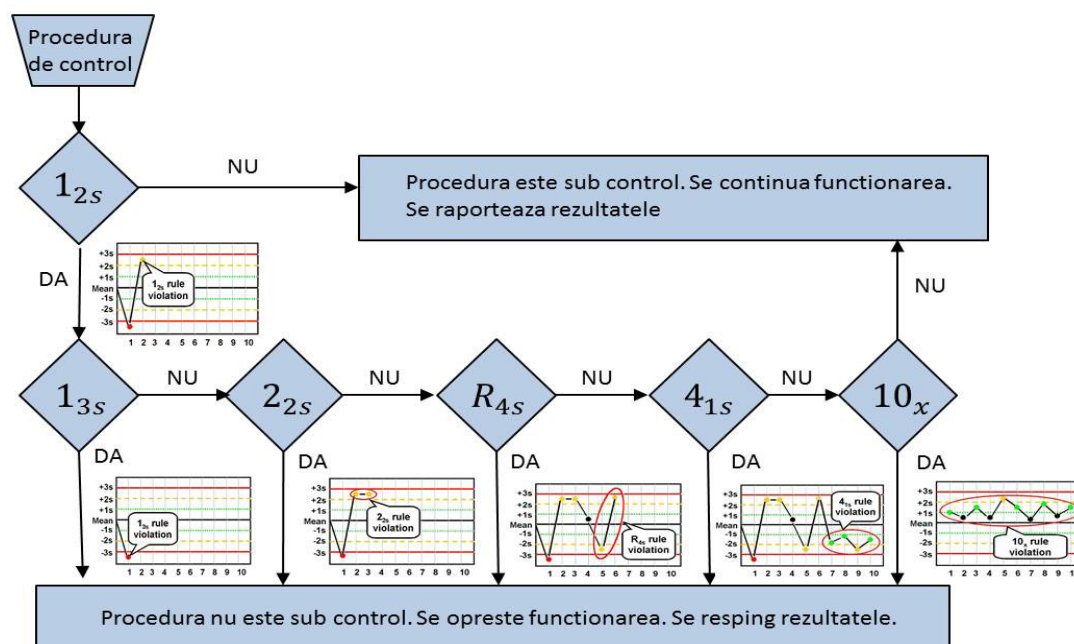


Fig. 6.3.2. Schema de urmărire a procesului de control conform regulilor Westgard

Caracteristicile de performanță ale metodei analitice pentru planificarea adecvată a procedurilor de control al calității sunt precizia și exactitatea.

Procesul de aplicare al diagramelor de control, este unul laborios și consumator de timp. Utilizarea computerelor este recomandată datorită preciziei de lucru, dar și pentru ușurarea acestei munci.

Alegerea exactă a parametrilor pentru controlul de calitate și apoi implementarea acestora în procesul de măsurare, se bazează pe experiența personalului din laborator.

Ca și eșantioane de control, pot fi utilizate materiale de referință certificate, dacă acestea nu implică costuri deosebite.

CAP. VII. CONCLUZII GENERALE

Rezultatele experimentale au condus la următoarele concluzii generale:

S-au determinat compuși de interes biologic și ecologic, din probe de apă, aer, sol, și alimente, prin testarea mai multor metode de analiză și s-a estimat riscul asupra mediului înconjurător și a sănătății umane.

S-au utilizat mai multe tehnici instrumentale de analiză, precum gaz cromatografie-spectrometrie de masă (GC-MS), spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS), spectrometrie de absorbție atomică (SAA), spectrofotometrie UV-VIS, metode cu detector NDIR, potențiometrice și gravimetrice, efectuându-se măsurători in situ, cu analizoare portabile.

S-au testat parametrii de validare ai metodelor analizate, precum: precizie, acuratețe, liniaritate, limita de detectie, limita de determinare cantitativă, specificitate și selectivitatea.

S-a calculat valoarea incertitudinii de măsurare și s-au construit diagrame de control, proceduri ce asigură calitatea rezultatelor obținute.

Analizele efectuate pentru toate tipurile de probe s-au realizat în conformitate cu recomandările U.E, adaptate cerințelor standardelor românești în vigoare.

Metodele de analiză au participat la comparări interlaboratoare și la alte programe de încercări de competență și s-au obținut rezultate satisfăcătoare.

Aproape toate determinările din probe de apă, aer și sol sunt acreditate RENAR, organism de acreditare național.

Prin acreditare, se certifică conformitatea unei analize efectuate, iar obținerea certificatului de acreditare a demonstrat că a fost asigurată calitatea rezultatelor.

Rezultatele obținute în această teză de doctorat, au fost diseminate astfel:

- publicarea a 7 articole originale în reviste cu factor de impact;
- publicarea a 5 articole originale în reviste indexate în baze de date naționale și internaționale;
- participarea la 34 manifestări naționale și internaționale, din care 6 internaționale;
- 3 stagii de cercetare efectuate la Universitatea Osnabrück, Germania.

Bibliografie selectivă

1. M. Culea, Spectrometrie de masă. Principii și aplicații, Ed. Risoprint, Cluj-Napoca, ISBN 978-973-751-655-8, Cap. 1-5, p. 8-288, 2008.
2. S. E. Van Brammer, *An introduction to mass spectrometry*, Widener University, Chester, PA 19013, <http://science.widener.edu/~svanbram>, p. 5-6, 31-34, 1998.
3. A.M. Lawson, *Mass Spectrometry*, Walter de Gruyter GmbH, Berlin, p. 4-8, 1989.
4. J. L. Norris, R. M. Caprioli, *Analysis of Tissue Specimens by Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Imaging Mass Spectrometry in Biological and Clinical Research*, Chem Rev., 113(4): 2309–2342, 2013.
5. C. Mesaroș, M. Culea, A. M. Iordache, *Diagnosticare prin GC-MS*, Ed. Risoprint, Cluj-Napoca, ISBN 978-973-53-0762-2, p. 12, p. 20, 2012.
6. J. T. Watson, O. D. Sparkmann, *Introduction to mass spectrometry – Instrumentation, Applications and Strategies for Data Interpretation*, 4th edition, Wiley Editure, USA, ISBN: 978-0-470-51634-8, p. 62-72, p. 631, 2007.
7. S. S. Rubakhin, J. V. Sweedler, *A mass spectrometry primer for mass spectrometry imaging*, Methods Mol Biol. 656: 21–49, 2010.
8. G. Zweig, J. Sherman, *Handbook Series in Chromatography, Section A: General Data and Principles, Volume II*, CRC Press USA, ISBN-13: 978-0878195626, p. 1, p.7-8, p. 16-19, 1972.
9. L. Jäntschi, *Chimie-fizică. Analize chimice și instrumentale*, Ed. Academic Direct Cluj-Napoca, ISBN 973-86211-7-8, p.19, 2004.
11. A.M. Iordache, C. Mesaros, M. Culea, I. Stefanescu, *Aplicatii biomedicale și ecologice prin spectrometria de masa*, Ed Risoprint Cluj-Napoca, ISBN 978-973-53-0784-4, p. 30-33, 2012.
12. B. Magnusson, U. Örnemark, *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, (2nd ed.), ISBN 9789187461590, 2014.
13. I-12, *Instructiune pentru validarea metodelor utilizate in laboratorul de analize medicale*, RENAR Bucuresti, Ed. 1/ Rev.0, 2007.
14. *Manualul de management al calitatii laboratoarelor*, INC-DTCI I.C.S.I Rm.Valcea, 2009.
15. SR ISO 8466-1:1999, Calitatea apei. Etalonarea și evaluarea metodelor de analiza și estimarea caracteristicilor de performanță. *Partea 1: Evaluarea statistică a funcției liniare de etalonare*.
19. F. Mangani, L. Lattanzi, M. Attaran Rezai, G. Cecchetti, *Graphite-line capillary column for the separation of BTEX mixture and other volatile organic compounds (VOCs)*, Chromatographia, 52 (3), p.217-220, 2000.
20. J.F. Collins, *Benzene Reference Exposure Levels - Technical Support Document for the Derivation of Noncancer Reference Exposure Levels*, Office of Environmental Health Hazard Assessment, Berkeley, California, p 1-77, 2014.
21. S. Wilbur, S. Keith, O. Faroon, *Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)*, U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 2007.
23. <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/benzene.html>
24. A.L. Theis, A.J. Waldack, S.M. Hansen, M.A. Jeannot, *Headspace solvent microextraction*, Anal. Chem, 73(23), 5651-4, 2001.
25. B.M. El-Haj, A.M. Al-Amri, M.H. Hassan, R.K. Bin-Khadem, A.A. Al-Hadi, *A GC-MS method for detection of toluene and ethylbenzene in volatile substance abuse*, J. Anal. Toxicol., 24(6), 390-4, 2000.
26. R.A. Wood, M.D. Burchett, R. Alquezar, R.L. Orwell, J. Tarran, F. Torpy, *The potted-plant microcosm substantially reduces indoor air VOC pollution: I. Office field study*, Water, Air, and Soil Pollution, 175, p.163-180, 2006.
27. A. Kumar, I. Viden, *Volatile organic compounds: sampling methods and their worldwide profile in ambient air*, Environ. Monit. Assess, 131 (1), p. 301-321, 2007.
28. T.J. Ward, H. Underberg, D. Jones, R.F. Jr. Hamilton., E. Adams, *Indoor/ambient residential air toxics results in rural western Montana*, Environ. Monit. Assess, 153 (1), p.119-126, 2009.
29. C.S. Guimaraes, D. Custodio, R.C.S.de Oliveira, L.S. Varandas, G. Arbilla, *Comparative study of automotive, aircraft and biogenic emissions of aldehydes and aromatic compounds*, Bull. Environ. Contam. Toxicol, 84 (2), 180-4, 2010.

30. P.B. Lokhande, V.V. Patil, H.A. Mujawar, *Multivariate statistical study of seasonal variation of BTEX in the surface water of Savitri River, Environ. Monit. Assess*, 157 (1-4), p. 51-61, doi: 10.1007/s10661-008-0514-0, 2009.
31. S. Tumbiolo, J.F. Gal, P.C. Maria, O. Zerbinati, *Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in air by solid phase micro-extraction/gas chromatography/mass spectrometry, Anal. Bioanal. Chem*, 380(5-6):824-30, 2004.
33. K.H. Jung, F. Artigas, J.Y. Shin, *Personal, indoor, and outdoor exposure to VOCs in the immediate vicinity of a local airport, Environ. Monit. Assess*, 173 (1-4), 555-67, doi: 10.1007/s10661-010-1404-9, 2011.
34. C. Yoon, K. Lee, D. Park, *Indoor air quality differences between urban and rural preschools in Korea, Environ. Sci. Pollut. Res*, 18(3):333-45, doi: 10.1007/s11356-010-0377-0, 2011.
35. P. Iovino, R. Polverino, S. Salvestrini, S. Capasso, *Temporal and spatial distribution of BTEX pollutants in the atmosphere of metropolitan areas and neighbouring towns, Environ. Monit. Assess*, 150(1-4):437-44. doi: 10.1007/s10661-008-0242-5, 2009.
36. A.J. Clark, J.L. Calvillo, M.S. Roosa, D.B. Green, J.A. Ganske, *Degradation product emission from historic and modern books by headspace SPME/GC-MS: evaluation of lipid oxidation and cellulose hydrolysis, Anal. Bioanal. Chem.*, 399 (10), p. 3589-600, doi: 10.1007/s00216-011-4680-5, 2011.
37. Y.J. Hong, H.A. Jeng, Y.Y. Gau, C. Lin, I. L. Lee, *Distribution of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Kaohsiung, Taiwan, Environ. Monit. Assess*, 119, 43-56, 2006.
38. L.A. Smith, T.H. Stock, K.C. Chung, S. Mukherjee, X.L. Liao, C. Stallings, M. Afshar, *Spatial analysis of volatile organic compounds from a community-based air toxics monitoring network in Deer Park, Texas, USA, Environ. Monit. Assess*, 128 (1-3), 369-379, 2007.
40. M.P. Baya, E.B. Bakeas, P.A. Siskos, *Volatile Organic Compounds in the Air of 25 Greek Homes, Indoor Built Environ.*, 13, 53-61, 2004.
41. M. Kokosa, A. Przyjazny, *Headspace microdrop analysis—an alternative test method for gasoline diluent and benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in used engine oils, J. Chromatogr. A*, 983(1-2), 205-214, 2003.
42. M. Culea, O. Cozar, C. Melian, D. Ristoiu, *GC-MS measurements of ambient levels of volatile organic compounds, Indoor Built Environ.*, 14 (3-4), p. 241-247, 2005.
49. **D. Florescu**, A. Iordache, E. Horj, R. Ionete, I. Ștefănescu, M. Culea, *SIM-GC/MS determination of BTEX in ambient air, Chem. Listy* 105, s.984, 2011.
50. **D. Florescu**, M. Culea, P. Podea, *Indoor Air BTEX Measurements, Studia Universitatis Babeș-Bolyai. Chimia*, vol 59 (2), p. 103-112, 2014.
51. A. Preda, A. Popescu, C. Barbu, F. Vasut, C. Pearsica, *Determination of heavy metals concentration on Olt River water from Valcea area by atomic absorption spectrometry Asian J. Chem.*, 20 (3), p. 1893-1899, 2008.
56. **D. Florescu**, R. E. Ionete, A. Iordache, E. Horj, I. Ștefănescu, M. Culea, *Optimal Measurements of Surface Water Pollution-Case Study on Southern Part of Romania, Asian Journal of Chemistry*, 23 (12), p. 5209-5212, 2011.
57. **D. Florescu**, R. E. Ionete, C. Sandru, A. Iordache, M. Culea, *The Influence of Pollution Monitoring Parameters in Characterizing the SurfaceWater Quality from Romania Southern Area, Romanian Journal of Physics*, vol. 56, 7-8, p.1001-1010, 2011.
58. D. Dolezal, T. Tomic, *Validation Procedure for determination of total organic carbon in water, Proceedings XVII IMEKO World Congress, Croatia, 2003.*
59. B. Tepus, M. Simionic, *Uncertainty of result of TOC determination in water samples, Accred Qual Assur* 12: 357-364, 2007.
60. ISO 8245:1999, *Water quality – Guidelines for determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC)*, 1999.
64. **D. Florescu**, A. Iordache, D. Costinel, E. Horj, R. Ionete, M. Culea, *Validation procedure for assessing the total organic carbon in water samples, Romanian Journal of Physics*, vol. 58 (1-2), p. 211-219, 2013.
72. S. Mustafa, D.E. Nilgun, *Copper (II)-rubeanic acid coprecipitation system for separation-preconcentration of trace metal ions in environmental samples for their flame atomic absorption spectrometric determinations, J. Hazard. Mater.*, B137, p. 1035-1041, 2006.

74. A. Iordache, C. Sandru, I. Geana, L. Bara, R. Ionete, M. Culea, *Metal Concentrations in Sediment and fish from Topalu Area*, Bulletin USAMV Animal Science and Biotechnologies, 67, p. 1-2, 2010.
81. H. Karadede – Akin, E. Unlu, *Heavy metal concentrations in water, sediment and fish and some benthic organisms from Tigris River*, Turkey, Environ. Monitor. Assess., 131, p. 323-337, 2007.
82. **D. Florescu**, A. Iordache, D. Costinel, E. Horj, R. Ionete, M. Culea, *Validation procedure for assessing the total organic carbon in water samples*, Romanian Journal of Physics, vol. 58 (1-2), p. 211-219, 2013.
89. Legea 104/15.06.2011, *privind calitatea mediului inconjurator*, 2011.
90. **D. Florescu**, A. Iordache, I. Picioarea, R. Ionete, *Assessment of heavy metals contents in soil from an industrial plant of southern part of Romania*, AES, vol 3 (2), p. 206-210, B+, 2011.
91. **D. Florescu**, A. Iordache, C. Șandru, E. Horj, R. Ionete, M. Culea, *Heavy Metals Concentration in Contaminated Soils from Southern Part of Romania*, Bulletin UASVM Agriculture, 68 (2), p. 160, ISSN 1843-5246, BDI, 2011.
93. A.M. Hathout, F. Hassan, Z. Elsady, *Behavior of environmental pollutants in the field of electromagnetic radiation: numerical calculations*, Proceedings of the 3rd Environmental Physics Conference, p. 299-306, 2008.
96. M.G Renner, *Car sick*, World Watch, 1(6), 36-43, 1988.
104. **D. Florescu**, A. Iordache, G. Saros, F. Bucura, M. Constantinescu, R. Ionete, M. Culea, *Investigation and monitoring of ambient pollutants of atmosphere from in situ collected samples in an industrial area*, Chemicke Listy, 105, 8, s 985, 2011.
105. **D. Florescu**, R. Ionete, G. Saros, F. Bucura, M. Constantinescu, *Detailed characterization and profiles of ambient atmosphere monitoring using automatic techniques from in situ collected samples*, revista Progress in Cryogenics and Isotopes Separation, volume 5, issue 2, p. 47-54, 2012, ISSN: 1582-2575.
107. P.J. Newman, *Classification of surface water quality*, Heinemen Professional Publishing, Oxford, 1988.
108. Legea nr. 458/2002 *privind calitatea apei potabile*, modificata si completata cu legea nr. 311 din 28 iunie 2004.
109. **D. Florescu**, C. Sandru, R. Ionete, M. Culea, *Quality control of drinking water analysis in concordance with standard requirements in force*, Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca, vol. 69 (2), p. 478-479, ISSN 1843-5246, 2012.
110. SR EN 27888:1997 *Calitatea Apei – determinarea conductivitatii electrice*.
112. Hotararea nr. 352/21 aprilie 2005, *privind conditiile de descarcare in mediul acvatic a apelor uzate*, prin **NTPA 001** normativ privind evacuarea în receptorii naturali și **NTPA 002** normativ privind evacuare în rețelele de canalizare ale localităților și direct în stațiile de epurare.
113. SR EN 1899-1:2003, *Determinarea consumului biochimic de oxigen după n zile (CBO_n)*. *Partea 1: Metoda prin diluare și însămânțare cu aport de alitiouree*.
114. SR EN 1899-2:2002, *Calitatea apei - Partea 2. Metoda pentru probe nediluate*.
115. R. Nancy Tague, *The Quality Toolbox, Second Edition*, ASQ Quality Press, Milwaukee, Wisconsin, p.155, ISBN 0-87389-639-4, 2005.
116. SR EN ISO/CEI 17025:2005, *Cerinte generale pentru competenta laboratoarelor de incercari/etalonari*.
117. IL-DC, *Instructiune de lucru-Diagrame de control*, INC-DTCI ICSI Rm.Valcea, Ed. 1/Rev. 0, 2008.
123. LEGE Nr. 95 din 14 aprilie 2006 *privind reforma in domeniul sănătății*.