



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00975

(22) Data de depozit: 07/12/2016

(41) Data publicării cererii:
29/06/2018 BOPI nr. 6/2018

(71) Solicitant:
• INCDO-INOE 2000 - FILIALA INSTITUTUL
DE CERCETĂRI PENTRU
INSTRUMENTAȚIE ANALITICĂ,
STR.DONATH NR.67, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO

(72) Inventatori:
• MICLEAN MIRELA,
STR. GRIGORE ALEXANDRESCU NR. 20,
AP. 53, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• ROMAN MARIUS, BD. MUNCII NR. 87A,
AP. 24, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• CADAR OANA, STR. MIGDALULUI NR. 14,
AP. 20, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• LEVEI ERIKA, STR. EROILOR NR. 76,
AP. 8, FLOREȘTI, CJ, RO

(54) **PROCEDEU PENTRU DETERMINAREA ȘI SPECIEREA
UNOR CONTAMINANȚI METALICI ÎN LANȚUL TROFIC: APĂ
DE SUPRAFAȚĂ, SOL, AER, VEGETAȚIE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu integrat pentru determinarea concentrațiilor contaminanților metalici: Pb, Cu, Cd, Zn, Ni, Cr, Hg, As, Se și a speciilor acestora în lanțul trofic. Procedeul conform invenției constă în recoltarea probelor de mediu: sol, apă, aer, vegetație, prepararea probelor prin mineralizări și extracții specifice ale analiților, măsurarea analitică a compușilor de interes prin tehnici de măsurare

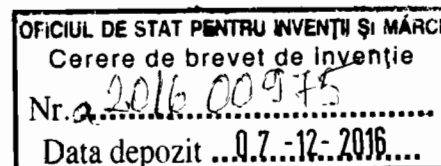
cunoscute în domeniu, calculul rezultatelor și compararea rezultatelor privind nivelul de contaminare cu metale a apelor, aerului ambiental și solului cu concentrațiile maxime admise pentru factorii de mediu analizați.

Revendicări: 1



**Procedeu pentru determinarea și specierea unor contaminanți metalici în lanțul trofic:
apă de suprafață, sol, aer, vegetație**

DESCRIERE



Invenția se referă la un procedeu pentru determinarea și specierea unor contaminanți metalici în lanțul trofic - apă de suprafață, sol, aer ambiental, vegetație. Contaminanții metalici care se pot determina prin acest protocol de lucru sunt: Pb, Cu, Cd, Zn, Ni, Cr, Hg, As, Se precum și speciile unor elemente ca: As, Se, Cr, Hg.

Prezentarea stadiului tehnicii: Studiarea posibilului impact asupra sănătății populației umane exercitat de poluarea cu metale a mediului de viață este o sarcină deosebit de importantă și dificilă în același timp. Metalele grele sunt poluanți omniprezenți, cu potențial toxic chiar la nivele reduse de expunere. Numeroase studii au cercetat și identificat efectele nefavorabile ale expunerii la diferite metale grele asupra sănătății umane, inclusiv asocierea cu risc crescut de cancer cu diferite localizări (Saha et al., 2016). Stabilirea unei legături între expunerea cronică la nivele joase de metale grele, unice sau în combinații, și riscul diferitelor boli este deosebit de importantă, populația expusă fiind foarte numeroasă. Susceptibilitatea individuală este diferită, fiecare individ având un răspuns specific după expunere, dependent de tipul, doza și durata expunerii, dar și de caracteristicile genetice individuale și de prezența/absența unor factori modifikatori (Bressler et al., 2004).

Toxicitatea metalelor grele este cauzată, în principal, de persistența lor în mediu și depinde de forma chimică a metalelor ingerate (specia chimică). De exemplu, arsenul anorganic (As^{3+}) și formele organice ale mercurului (metil mercur și dimetil mercur) sunt cele mai toxice forme ale acestor metale (As și Hg) (Gochfeld, 2003). Compușii alchil-Pb (în special tetraetil plumb și tetrametil plumb) au o toxicitate mai ridicată decât formele anorganice ale Pb (USEPA, 1999). Spre deosebire de formele toxice particulare ale metalelor descrise anterior, toate formele anorganice ale cadmiului sunt toxice, toxicitatea depinzând de faptul dacă este inhalat sau ingerat (Robson, 2003).

În prezent, comportamentul metalelor în mediu este recunoscut ca fiind determinat de forma fizico-chimică specifică a acestora, mai degrabă decât de concentrația totală a metalelor. Evaluarea fracțiunii „disponibile” a metalelor din sol, de exemplu, caracterizează mai fidel riscul asociat acestora decât evaluarea concentrației totale de metale. Metodele analitice de determinare a speciilor și fracțiunilor metalelor au scopul de a înțelege

comportamentul diferitelor forme în care sunt prezente metalele într-o mare varietate de matrice, cum sunt probele de mediu (McLaughlin et al., 2000).

Din aceste considerente, evaluarea calității mediului în zonele poluate cu metale reprezintă o necesitate și presupune elaborarea unui Procedeu pentru determinarea concentrației unor contaminanți metalici și a speciilor acestora în lanțul trofic – procedeu care integrează toate etapele, de la prelevarea probelor până la raportarea rezultatelor și care să stabilească protocoale de prelevare și analiză bine proiectate. Procedul reprezintă un grup de operații și proceduri integrate utilizate pentru a furniza rezultate de calitate. Acest Procedu poate fi privit ca un cod pentru întregul lanț al manevrării probelor în cadrul unui laborator și se aplică pe tot traseul probelor, de la planificarea prelevării - recepția în laborator - înregistrarea - prelucrarea probei - măsurarea analitică - controlul calității.

Problemele tehnice pe care le rezolva invenția: ► standardizarea sub toate aspectele a procedurilor: de la recoltarea probelor și până la raportarea datelor obținute în determinarea concentrației unor contaminanți metalici și a unor specii ale acestora în compartimentele de mediu care determina lanțul trofic: apă de suprafață, sol, aer ambiental, vegetație, ► descrie etapele necesare pentru a asigura validitatea datelor raportate privind nivelul contaminării cu metale a apelor, aerului ambiental, solului și vegetației, ► furnizează date în acord cu criteriile de asigurare și control al calității prevăzute de referențialul ISO 7025:2005, ► prevede conformitatea cu concentrațiile maxime admise în factorii de mediu studiați.

Procedul reprezintă o etapă importantă în demonstrarea conformității cu cerințele legislației. Recoltarea și analiza probelor de mediu (solide, lichide și gazoase), în scopul cuantificării contaminanților vor permite determinarea conformității cu standardele de metodă, precum și cu legislația care prevede concentrațiile maxime admise.

Procedul pentru determinarea metalelor și a unor specii ale acestora cuprinde următoarele etape:

1. Prelevare probe de mediu: sol, apă, aer, vegetație
2. Conservare și transport probe
3. Prelucrare primară probe
4. Preparare probe: mineralizări și extracții specifice ale analiților
5. Măsurarea analitică a compuşilor de interes
6. Controlul calității rezultatelor
7. Calculul rezultatelor
8. Interpretarea rezultatelor în funcție de concentrațiile maxime admise de legislația în vigoare.

1 Prelevare probe de mediu: sol, apă de suprafață, aer, vegetație

În stabilirea punctelor de prelevare, se iau în considerare următoarele:

- selectarea punctelor de prelevare: se face pe baza cunoașterii unor date anterioare, preliminare privind zona de interes;
- punctele de prelevare: vor fi stabilite anterior deplasării în teren;
- numărul probelor ce urmează să fie prelevate: se stabilește de echipa de prelevare și de lucru;
- punctele de prelevare: vor fi situate în amonte și aval de zona de interes;
- numărul de campanii de prelevare consecutive: va fi stabilit de specialiștii echipei de lucru, pe baza rezultatelor obținute anterior.

Notă:

1. Înainte ca echipa de prelevare să pornească pe teren, trebuie efectuate câteva activități de pre-recoltare: efectuarea planului de lucru pe teren, verificarea condițiilor atmosferice, a nivelului cursurilor de apă, verificarea condițiilor drumurilor, calibrarea instrumentelor de teren, curățarea echipamentului de prelevare, umplerea/înghețarea patroanelor pentru răcirea probelor, alimentarea cu combustibil a autovehicolului. De asemenea, trebuie verificată și bifată o listă care să conțină următoarele pre-pregătiri: filtre, mănuși și ochelari de protecție, baterii de rezervă, vestă reflectorizantă, apă potabilă, frânghii, ceas, hartă, aparat foto, pelerină de ploaie, cizme de protecție.
2. Echipa de recoltare trebuie să folosească un instrument de orientare GPS (sistem de poziționare globală) portabil pentru a înregistra toate locațiile de colectare a probelor, astfel încât investigațiile să poată fi repetate, dacă este necesar.
3. Prelevatorii trebuie să poarte echipament de protecție adecvat și mănuși, ca protecție împotriva hazardului chimic sau bacteriologic.
4. Vehiculul de transport trebuie parcat în locații și direcții care să nu deranjeze traficul și să evite contaminarea probelor.

1.1 Prelevarea probelor de sol

Punctele de prelevare a probelor de sol se vor stabili în funcție de zona de studiu ținând seama de următoarele aspecte:

- să fie amplasate pe toate direcțiile cardinale, în jurul unor surse de poluanți atmosferici, având grijă ca distanțele față de surse, până la care se prelevează probe de sol, să fie mai mari pe direcția vânturilor dominante;
- să se amplaseze, pe fiecare direcție în jurul surselor de poluare atmosferică, cel puțin câte un punct de prelevare a probelor pe fiecare categorie de folosință a solului (arabil, pășune, fâneată, vii și livezi etc.);
- să se aprecieze posibilitatea contribuției mai multor surse la poluarea potențială a solului;
- să se analizeze influența reliefului la distribuția poluanților în sol;
- să fie amplasate puncte de prelevare pe toate suprafețele ce au servit la depozitarea temporară a materiilor prime conținând substanțe periculoase și/sau a deșeurilor periculoase.

Probele de sol se prelevează în flacoane de sticlă, curate. Prelevarea probelor se face conform STAS 7184/1-84.

1.2 Prelevarea probelor de apă

La determinarea în urme a elementelor se acordă o atenție deosebită evitării contaminării probelor sau pierderilor din probe. Murdăria din laborator, impuritățile din reactivi, ustensilele de laborator, cu care probele intră în contact, toate sunt surse potențiale de contaminare. Containerele (flacoanele) în care se țin probele pot introduce erori pozitive sau negative în determinarea elementelor în urme prin:

- a) dizolvare, desorbție superficială
- b) scăderea concentrației prin adsorbție.

Proba de apă de suprafață se recoltează într-un flacon de polietilenă introdus în sursa de apă. Din acest flacon, apa se va transfera în alt flacon de sticlă curat. Flaconul se sigilează și se depozitează la gheață.

Se umple recipientul până la gât (aproximativ 1000 ml) și se păstrează proba de analizat la aproximativ +4°C până la efectuarea extracției. Se asigură ca extracția să se efectueze în interval de 24 h după prelevare, în scopul evitării pierderilor datorită adsorbției.

În vederea determinării Hg, pentru păstrare, prelevare și procesare a probelor se recomandă recipiente de politetrafluoretenă (PTFE), perfluoro (eten-propenă) (FEP), sticlă borosilică sau cuarț.

Prelevarea probelor de apă în vederea determinării metalelor și a unor specii chimice se efectuează conform:

SR ISO 5667-1:1998 Calitatea apei. Prelevare. Partea 1: Ghid general pentru stabilirea programelor de prelevare.

SR ISO 5667-2:1998 Calitatea apei. Prelevare. Partea 2: Ghid general pentru tehnicile de prelevare.

SR ISO 5667-3:202 Calitatea apei. Prelevare. Partea 3: Ghid general pentru conservarea și manipularea probelor.

În vederea determinării speciilor chimice, probele de apă se prelevează direct în flacoane de fluoropolimer, polietilenă, polycarbonat sau polipropilenă, utilizând tehnici manuale de prelevare, conform metodei *EPA 1632. Chemical speciation of arsenic in water and tissue.*

Notă:

1. La analiza apelor de suprafață se va avea în vedere obținerea de probe pentru comparație, situate în amonte și în aval de zona de interes.
2. Se vor evita atât cursurile turbulente, cât și apele stătătoare care nu asigură probe reprezentative. Trebuie evitate, de asemenea, zonele cursurilor de apă care prezintă un grad redus de omogenizare, situate în aval de gurile de vărsare sau lângă maluri, cu excepția cazurilor de un interes specific.

1.3 Prelevarea probelor de aer ambiental

Pentru determinarea metalelor și a speciilor acestora, prelevarea probelor de aer se poate realiza în două moduri:

- prelevare activă pe filtru - utilizând pompe de aspirație, conform metodei *IO-3.5 Determination of metals in ambient particulate matter using ICP-MS. Chapter IO-3 Chemical Species Analysis of Filter-Collected SPM;*
- prelevare pasivă, cu ajutorul dispozitivelor speciale cu membrane semipermeabile (passive samplers).

Volumul de aspirare trebuie să ia în considerare condițiile ambientale (temperatură, presiune) din timpul prelevării.

Notă:

1. Anterior deplasării în teren, se efectuează selectarea tipului de filtru pentru prelevare, numerotarea filtrelor și cântărirea lor.
2. Anterior prelevării în teren, filtrele trebuie condiționate la temperatură și umiditate constantă și sunt tarate gravimetric.

1.4 Prelevarea probelor de vegetație

Fiecare probă recoltată se introduce într-un flacon de sticlă cu capac din teflon. Flaconul trebuie să fie spălat în prealabil. Fiecare flacon va conține cel puțin 50 grame (masă umedă) de probă.

Persoanele care recoltează probele poartă mănuși din latex noi, pentru fiecare probă colectată. Se grupează doar probe din aceleași specii, iar pentru aceasta se vor consulta localnicii pentru a cataloga speciile asemănătoare.

2 Identificare, conservare, transport și depozitare probe de mediu**2.1 Identificarea probelor de mediu (apă, sol, aer, vegetație)**

Identificarea probelor prelevate se efectuează pentru asigurarea trasabilității. Pe teren, probele prelevate trebuie identificate clar și inechivoc prin marcaj pe fiecare flacon sau container, iar în laborator fiecărei probe i se alocă un cod unic în registrul de recepție a probelor, conform cu locația de prelevare a probei. Pentru probele de aer, se notează și numărul de identificare al filtrului (dispozitivului), precum și volumul de aer aspirat (necorectat).

2.2 Conservarea probelor de mediu (apă, sol, aer, vegetație)

Probele de aer, sol, vegetație: nu trebuie conservate, ci se supun prelucrării analitice. Pentru determinarea Hg în probe de apă, pe teren se efectuează o etapă combinată de conservare și mineralizare în următoarele condiții: probele se stabilizează prin adăugare de 15 ml acid clorhidric și 2 ml de reactiv bromură de potasiu-bromat de potasiu per 100 ml probă. Se lasă probele în repaus pentru cel puțin 30 min. Dacă după 30 min culoarea galbenă corespunzătoare bromului liber nu persistă, se mai adaugă în plus 1 ml reactiv bromură de potasiu-bromat de potasiu.

Pentru determinarea speciilor de As în apă, probele se conservă pe teren prin adăugarea de 3 ml HCl 6 M/l probă.

2.3 Transportul probelor de mediu (apă, sol, aer, vegetație)

- Este necesar ca probele să fie transportate – de la locul prelevării, în laborator – în containere curate și ambalaje robuste.
- Sunt necesare flacoane/containere de sticlă, spălate în prealabil cu acizi, clătite cu apă distilată și uscate.
- Este esențial transportul rapid în laborator, preferabil în cursul unei singure zile.
- În timpul transportului, probele trebuie menținute la temperatură de aproximativ +4 °C, utilizând gheață.

2.4 Depozitarea probelor de mediu (apă, sol, aer, vegetație)

Probele care nu sunt analizate imediat trebuie depozitate în condiții care să minimizeze transformarea analiților. În general, probele se păstrează în frigider, dar nu mai mult de 5 zile. Probele uscate pot fi depozitate la temperatura ambiantă, dar dacă se presupune ca timpul de păstrare să depășească două săptămâni, probele trebuie subeșantionate și păstrate în frigider. Probele de apă conservate prin acidulare pot fi depozitate maxim 28 zile.

3 Prelucrare primară probe de mediu

Probe de sol: solul trebuie prelucrat în cât mai scurt timp după ce a fost prelevat. Trebuie îndepărtată vegetația, fauna mai mare și pietrele înainte de a efectua mineralizarea acidă. Este vorba de o operație manuală ale cărei rezultate calitative depind de cel care o efectuează. Ca o regulă generală, aceasta operație trebuie realizată la temperatură ambiantă. Solul nu trebuie uscat anterior extracției.

Solul trebuie pregătit conform *ISO 11464. Soil quality. Pretreatment of samples for physico-chemical analysis*. Înaintea dezagregării cu apă regală solul este mărunțit fin (mojarat) la dimensiuni <150 μm pentru a da o mai mare omogenitate eșantionului din care este luat subeșantionul și pentru a crește eficiența atacului cu acid prin creșterea suprafeței de contact a particulelor. Utilizatorul trebuie să stabilească dacă pentru scopul propus este necesară folosirea unui sol mărunțit fin sau nu, în buletinul de analiză fiind specificată granulația acestuia.

Probe de aer: după prelevare, filtrele sunt aduse în laborator și condiționate în condiții de temperatură și umiditate constante. Se efectuează diferența între masa filtrului finală și inițială. Procedura pentru cântărirea filtrelor se bazează pe metoda 40 CFR 50 Appendix B.

Reference method for the determination of suspended matter in the atmosphere (high-volume method). După ce s-a obținut masa finală a filtrului, acesta este secționat/tăiat în fâșii, anterior mineralizării acide, conform procedurii 40 CFR 50 Appendix B. *Determination of lead in suspended particulate matter collected from ambient air.*

Probe de apă: etapele de pretratare și conservare (filtrare și conservare cu acid) descrise în cele ce urmează, se efectuează la colectarea probelor sau cât mai curând posibil, după colectare.

Pentru determinarea elementelor dizolvate:

După colectare se filtrează proba cât mai curând posibil printr-o membrană filtrantă de 0,45 μm . Pentru a se evita contaminarea, se recomandă aparatură de filtrare din sticlă sau PTFE. Prima porțiune de 50-100 ml din filtrat se utilizează pentru clătirea flaconului. Se aruncă această porțiune și se colectează volumul necesar de filtrat. Se acidulează filtratul adăugând 0,5 ml acid azotic, sau cât este necesar, pentru fiecare 100 ml de probă pentru a asigura ca pH-ul probei să fie < 2 .

Pentru determinarea elementelor sub formă de particule:

După colectare se filtrează cât mai curând posibil un volum măsurat de probă printr-un filtru de membrană de 0,45 μm . Se transferă filtrul ce conține material cu particule, într-un container pentru păstrare și transport. Nu este nevoie de conservant.

Pentru determinarea elementelor totale:

Se acidulează o probă nefiltrată, la pH < 2 adăugând 0,5 ml HNO_3 pentru fiecare 100 ml probă, imediat după colectare.

Dacă apare un precipitat la acidularea probei sau în cursul transportului sau depozitării, acesta se va redizolva înaintea analizei, adăugând acid și/sau încălzind proba.

Proble de vegetație: se omogenizează proba conform recomandărilor din EN 13804. Dacă este cazul se usucă proba într-un mod care să nu afecteze conținutul de elemente sau specii chimice, de exemplu prin uscare prin congelare (liofilizare).

Pentru determinarea speciilor de As, se spală plantele cu apă deionizată și se păstrează în congelator la $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, anterior extracției.

4 Preparare probe de mediu

În general, metalele și speciile acestora sunt determinate în soluțiile probelor de mediu (apă, sol, aer, vegetație) mineralizate cu acid sau amestec de acizi, anterior analizei spectrale.

Probe de apă: pentru mineralizarea probelor de apă se utilizează metodele:

- *SR EN ISO 15587-1:2003. Calitatea apei – Mineralizare pentru determinarea unor elemente din apă. Partea 1 Mineralizare cu apă regală*
- *SR EN ISO 15587-2:2003. Calitatea apei – Mineralizare pentru determinarea unor elemente din apă. Partea 2 Mineralizare cu acid azotic*

Se recomandă ca mineralizarea probelor să se efectuează utilizând digestia acidă, la temperatură și presiune ridicată, cu ajutorul unui digestor cu microunde.

În vederea determinării Hg în probe de apă se efectuează mineralizarea utilizând bromul generat chimic și clorură de brom, conform metodei *SR EN ISO 17852:2008. Calitatea apei. Determinarea conținutului de mercur. Metoda prin spectrometrie de fluorescență atomică.*

Probe de sol: proba uscată este extrasă cu apă regală, un amestec de acid clorhidric/acid azotic prin menținerea timp de 16 ore la temperatura camerei, urmată de fierbere sub reflux timp de 2 ore; extractul este apoi limpezit și adus la volum cu acid azotic, conform *SR ISO 11466:1999. Calitatea solului. Extracția microelementelor solubile în apă regală.*

Probe de aer: pentru mineralizarea filtrelor se utilizează metoda *IO-3.1 Selection, preparation and extraction of filter material. Chapter IO-3 Chemical species analysis of filter-collected suspended particulate matter (SPM)*, iar procedura pentru digestie cu microunde se bazează pe metoda *EPA Microwave extraction of glass-fiber filters.*

Probe de vegetație: pentru mineralizare se utilizează metoda *SR EN 14084:2003*, cu următorul principiu: se efectuează mineralizarea probei în vas etanș, într-un cuptor cu microunde, într-un amestec de acid azotic și apă oxigenată.

Pentru determinarea speciilor de Hg se utilizează metoda *EPA 3200. Mercury species fractionation and quantification by microwave assisted extraction, selective solvent extraction and/or solid phase extraction.* Astfel, mercurul organic (metil-mercur: MeHg) este estimat prin calcularea diferenței între concentrația Hg anorganic măsurată direct într-un extract acid și Hg total. De asemenea, MeHg se poate determina prin izolarea acestuia prin extracție cu un solvent organic (toluen), re-extracția MeHg într-o soluție apoasă, anterior determinării cu ajutorul analizorului de Hg.

Pentru determinarea speciilor de As, acestea se extrag cu soluție MeOH:H₂O prin ultrasonicare, iar supernatantul se extrage cu HCl, conform metodei lui *Mir et al. (2014).*

Notă: În timpul analizei metalelor și a speciilor acestora trebuie luate următoarele măsuri și precauții:

1. Toxicitatea și caracterul carcinogen al reactivilor utilizați în timpul analizelor nu au fost complet stabilite. Fiecare substanță chimică trebuie privită ca un hazard potențial, iar expunerea analistului la aceste substanțe trebuie limitată;
2. Sursele de plasmă emit radiație cu frecvență radio, în plus față de radiația UV intensă. Trebuie luate măsuri de protecție pentru protejarea personalului;
3. Sticlăria de laborator și flacoanele pentru probe vor fi clătite cu acid azotic, urmată de clătire cu apă deionizată.
4. Sticlăria de laborator reutilizabilă și flacoanele pentru extracție se lasă peste noapte în amestec de acizi (azotic și clorhidric), se spală cu detergent, se clătesc cu apă, apoi cu apă distilată și se usucă.
5. Datorită înaltei sensibilități a tehnicii ICP-MS, trebuie utilizați reactivi foarte puri.
6. Când se utilizează acidul clorhidric la mineralizare, trebuie aplicate corecțiile pentru interferențele poliatomice ale clorului (în cazul utilizării ICP-MS).

5 Măsurarea analitică a metalelor și a unor specii ale acestora

Probe de apă: se efectuează cu tehnica ICP-OES, conform metodei *SR EN ISO 11885:2009. Calitatea apei. Determinarea elementelor selectate prin spectroscopie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES)*.

Pentru determinarea Hg cu o foarte bună sensibilitate (0,05 µg/l), se poate utiliza tehnica analitică CV-AFS, conform *SR EN ISO 17852:2008*.

Probe de aer: se efectuează cu tehnica ICP-MS, conform metodei *IO-3.5 Determination of metals in ambient particulate matter using Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry. Chapter IO-3 Chemical Species Analysis of Filter-Collected SPM*. Proba adusă în soluție este introdusă prin nebulizare pneumatică într-o plasmă de radiofrecvență, unde procesele de transfer de energie determină desolvatarea, atomizarea și ionizarea. Ionii sunt extrași din plasmă printr-o interfață de vacuum și separați pe baza raportului masă-per-sarcină de un spectrometru de masă cuadrupol cu o capacitate de rezoluție de masă de 1 amu. Ionii transmiși prin cuadrupol sunt înregistrați cu ajutorul unui multiplicator de electroni dinodă.

Probe de sol: se efectuează cu tehnica F-AAS și GF-AAS, conform metodelor *SR ISO 11047:1999. Calitatea solului. Determinarea cadmiului, cromului, cobaltului, cuprului, plumbului, manganului, nichelului și zincului din extracte de sol în apă regală. Metodele prin*

spectrometrie de absorbție atomică în flacără și cu atomizare electrotermică. Metoda se bazează pe măsurarea prin spectrometrie de absorbție atomică a concentrației unui element într-un extract în apă regală a eșantionului.

Probe de vegetație: se efectuează cu tehnica F-AAS și GF-AAS, conform metodelor SR EN 14083:2003. Produse alimentare. Determinarea microelementelor (Pb, Cd, Cr, Mo) prin spectrometrie de absorbție atomică cu cuptor de grafit după digestie sub presiune și SR EN 14084:2003. Produse alimentare. Determinarea microelementelor (Pb, Cd, Zn, Cu, Fe) prin spectrometrie de absorbție atomică după digestie cu microunde.

Pentru determinarea speciilor de mercur, în special metil-Hg se utilizează un analizor automat, care se bazează pe descompunerea termică a probei și spectrometria de absorbție atomică (TD-AAS).

Pentru determinarea cantitativă a speciilor de As și Se, se utilizează tehnica cuplată HPLC-ICP-MS, pe o coloană cu schimbători de anioni.

În determinările ICP-MS se pot produce interferențe izobare sau neizobare. Pentru corectarea acestora se utilizează următoarele metode:

a. Pentru a detecta interferențele izobare, se recomandă determinarea mai multor izotopi diferiți ai aceluiași element.

b. Dacă pentru un element dat nici un izotop nu se poate măsura fără interferențe, este necesară folosirea corecțiilor matematice. Dacă ecuațiile matematice nu înlătură aceste interferențe, se va folosi un gaz de reacție care are rolul de a înlătura prin procese chimice aceste specii nedorite. Tipul gazului și debitul acestuia, precum și parametrii camerei de reacție din dotarea instrumentului, vor fi optimizați la începutul zilei de lucru.

c. În prezența concentrațiilor mari, interferențele pot fi generate de formarea de poliatomi sau ioni dublu ionizați.

d. Interferențele elementelor izobare sunt provocate de izotopii diferitelor elemente care au același raport m/z și care nu pot fi separate din motive de rezoluție insuficientă a spectrometrului de masă utilizat.

e. Interferențele a doua elemente izobare pot fi corectate ținând cont de influența elementului care interferează. Software-ul aparatului poate oferi sugestii pentru corecțiile care le poate aplica.

f. Interferențele nonspectrale, uzual numite efecte de matrice, își pot avea originea în trei procese diferite: procesul de nebulizare în plasmă, interferențe provocate de modificarea compoziției plasmei, interferențe apărute în zona interfetei și a lentilelor ionice din cauza particulelor încărcate electric.

Notă: ICP-MS se caracterizează printr-o excelentă capacitate de măsurare multielement. Sensibilitatea determinată depinde de mai mulți parametri (timpul de folosire al nebulizatorului, puterea generatorului de radiofrecvență, tensiunea lentilelor, modul de tensiune al lentilelor). Reglajele optime ale instrumentului nu pot fi atinse pentru toate elementele simultan.

6 Controlul calității rezultatelor

Controlul și asigurarea calității rezultatelor cuprinde următoarele elemente:

- Efectuarea probei martor (blank) al reactivilor (pentru probele de aer se utilizează un dispozitiv (filtru sau dispozitiv de prelevare pasivă) care se transportă în teren, dar nu se aspiră aer prin acesta, apoi este adus în laborator și supus analizei, acesta constituind proba blank);
- Utilizarea de materiale de referință (MR) pentru efectuarea calibrărilor și a diagramelor de control;
- Utilizarea de materiale de referință certificate (MRC). Rezultatele obținute pentru analiza MRC trebuie să se încadreze în intervalul de încredere pentru valoarea certificată;
- Efectuarea de încercări repetate (duble / paralele) folosind aceeași metodă. La fiecare serie de măsurări, pentru una dintre probe se efectuează probe duble. Rezultatele trebuie să se încadreze în limita de repetabilitate a mediei rezultatelor.

Trasarea curbei de etalonare: se prepară o serie de soluții de calibrare multielement cu concentrații crescătoare prin transferul unor volume corespunzătoare din soluțiile etalon de referință. Se trasează curbe de calibrare care reprezintă variația intensității semnalului de emisie în cps (counts per second) în funcție de concentrația de analit. Curbele de calibrare se trasează cel puțin o dată pe an sau la schimbarea lotului de soluții stoc.

Linearitatea curbelor de calibrare este determinată prin coeficientul de corelație (R^2) care trebuie să îndeplinească condiția $R^2 > 0,997$.

Gradele de recuperare ale metalelor se efectuează pe proba blank îmbogățită cu analiții de interes, și care apoi este supusă întregii proceduri analitice.

Limitele de detecție și de cuantificare se determină pe baza criteriului 3σ și 10σ , respectiv (IUPAC).

7 Calculul rezultatelor

Calcularea rezultatelor se efectuează prin aplicarea unor ecuații matematice care exprimă concentrația contaminantului de interes din proba analizată. Această concentrație se calculează prin raportarea masei de contaminant (ng, µg, mg) la unitatea de volum (L – apă, m³ - aer) sau masă de probă solidă (g, kg).

Indiferent de instrumentul spectral folosit (ICP-MS, ICP-OES, FAAS, GF-AAS), concentrația pentru fiecare element este determinată cu ajutorul softului instrumentului. Pentru fiecare element, se efectuează următorii pași:

a) se corectează semnalul folosind ecuațiile corespunzătoare;

b) se ține cont de semnalul furnizat de soluția blank, de soluțiile de etalonare și de probă și se raportează semnalul obținut cu elementele de referință. Se determină concentrația probei cu ajutorul semnalului și a graficelor de etalonare;

c) se calculează rezultatele ținând cont de concentrațiile date de soluțiile blank și se ține cont de toate etapele de diluție. Dacă s-a făcut mineralizarea probei, trebuie efectuată corecția pentru procedura de blank folosită.

Probe de apă:

Se calculează concentrația masică, ρ_i , exprimată în miligrame la litru, a analitului i , în proba de apă cu ajutorul ecuației (1):

$$\rho_i = \frac{(c_i - b_i) \cdot V_f}{V_s} \cdot F \quad (1)$$

în care:

c_i valoarea măsurată a analitului i ;

b_i valoarea măsurată a blancului, a analitului i ;

V_f volumul final, exprimat în mililitri;

V_s volumul, exprimat în mililitri, de probă de analizat;

F factorul de diluție.

Se raportează concentrația masică, exprimată în micrograme la litru, se raportează rezultatele în miligrame (sau micrograme) de element per litru de probă, cu trei cifre semnificative.

Probe solide (sol, vegetație):

Din curba de calibrare se determină conținutul compusului corespunzător semnalului probei analizate și a probei martor. Se calculează conținutul (C) elementului M în eșantion folosind ecuația (2):

$$W_M = \frac{(C_c - C_m)}{m} \cdot V \cdot f \quad (2)$$

în care:

- W_M concentrația de element M în probă, mg/kg
- C_c conținutul elementului corespunzător absorbției probei analizate, mg/l
- C_m conținutul elementului corespunzător absorbției din soluția probei martor, mg/l
- V volumul probei luată pentru analiză, în litri (0,1 l)
- f factorul de diluție, dacă proba de analiză a fost diluată
- m masa probei în kg, corectată față de conținutul de apă conform ISO 11465.

Probe de aer:

Se calculează volumul prelevat, corectat pentru condiții de referință:

$$V_{std} = V_s \cdot \frac{T_{std}}{T_m} \cdot \frac{P_{bar}}{P_{std}} \quad (3)$$

în care:

- V_{std} volumul de aer prelevat, în condiții de referință, m³
- V_s volumul de aer aspirat prin pompă, m³
- T_{std} temperatura de referință, 298K
- T_m temperatura mediului, K
- P_{bar} presiunea barometrică în timpul prelevării, mm Hg
- P_{std} presiunea barometrică de referință, 760 mm Hg

Concentrația metalului în proba de aer se calculează cu ecuația 4.

$$C = [(\mu\text{g metal/ml}) \times (\text{Volumul de digestie, ml} - F_m)] / V_{std} \quad (4)$$

unde:

- C concentrația metalului, $\mu\text{g/m}^3$
- F_m concentrația filtrului blanc, μg
- V_{std} volumul standard de aer aspirat prin filtru, std m³ (25°C și 760 mmHg)

După efectuarea tuturor măsurărilor, rezultatele se vor prezenta în tabele de forma:

Sol

Nr. crt.	Data prelevare	Punct de prelevare (coordonate GPS)	Adâncime	Tipul solului	Metodă de analiză	Tip/ Conc. poluant	Observații

Apă

Nr. crt.	Data prelevare	Punct de prelevare (coordonate GPS)	Existența unui miros	Existența unor suspensii	Metodă de analiză	Tip/ Conc. poluant	Observații

Aer ambiental

Nr. crt.	Data prelevare	Punct de prelevare (coordonate GPS)	Metoda de prelevare	Metodă de analiză	Tip/ Conc. poluant	Observații

Vegetație

Nr. crt.	Data prelevare	Punct de prelevare (coordonate GPS)	Tip vegetație	Metodă de analiză	Tip/ Conc. poluant	Observații

8 Interpretarea rezultatelor

Concentrațiile obținute privind concentrația metalelor în probele de mediu (apă de suprafață, sol, aer, vegetație) se compară cu concentrațiile maxime admise de legislația în vigoare.

Probe de apă de suprafață: concentrațiile obținute ale metalelor se compară cu valorile concentrațiilor maxime admise, denumite standarde de calitate ale unor poluanți toxici specifici de origine naturală în apele de suprafață, conform legislației europene (Water Framework Directive, WFD 2000/60/EC) pentru Cd, Hg, Pb și legislației naționale (Ordin 161/2006) pentru Cr, Cu, Zn, As, Ba, Se, Co, Pb, Cd, Fe, Hg, Mn, Ni.

Probe de sol: concentrațiile obținute ale metalelor se compară cu valorile concentrațiilor maxime admise, denumite valori de referință pentru urme de elemente chimice în sol, conform legislației naționale (Ordin 756/1997). Pentru elementele prevăzute în legislație (Sb, Ag, As, Ba, Be, B, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, Ta, V, Zn) sunt normate următoarele concentrații: valori normale, praguri de alertă pentru tipurile de folosință sensibile și mai puțin sensibile, și praguri de intervenție, de asemenea pentru tipurile de folosință sensibile și mai puțin sensibile.

Probe de aer ambiental: concentrațiile obținute pentru Pb, As, Cd, Ni se compară cu valorile concentrațiilor maxime admise, denumite valoare țintă (prag superior de evaluare și prag inferior de evaluare), conform legislației europene (Directiva CE 2004/107) și naționale (Legea 104/2011).

Probe de vegetație: legislația nu prevede concentrații maxime admise ale metalelor în vegetația spontană. Pentru compararea concentrațiilor obținute se utilizează Directiva Europeană CE 2002/32 care prevede conținuturile maxime admise ale unor metale (Pb, As, Hg, Cd) în produsele destinate ca hrană pentru animale.

Legislația națională sau internațională nu prevede concentrații maxime admise pentru speciile metalelor.

Invenția are avantajul că stabilește o procedură detaliată și documentată pentru generarea și raportarea de date privind conținutul unor metale și specii metalice în factorii de mediu ce definesc lanțul trofic; descrie etapele necesare pentru a asigura validitatea datelor raportate privind nivelul contaminării cu metale a apelor, aerului ambiental și solului; furnizează date în acord cu criteriile de asigurare și control ale calității prevăzute de referențialul internațional ISO 17025:2005; prevede conformitatea cu concentrațiile maxime admise în factorii de mediu analizați.

Bibliografie

1. Bressler, J. P., Olivi, L., Cheong, J. H., Kim, Y., Bannona, D., Divalent metal transporter 1 in lead and cadmium transport, Ann. N.Y. Acad. Sci., 2004, 1012, 142–152.
2. Gochfeld, M., Cases of mercury exposure, bioavailability, and absorption, Ecotoxicol. Environ. Saf., 2003, 56 (1), 174–179.
3. McLaughlin M. J., Zarcinas B. A., Stevens D. P., Cook N., Soil testing for heavy metals, Comm. Soil Sci. Plant Anal., 2000, 31(11-14), 1661-1700.
4. Robson, M., Methodologies for assessing exposures to metals: human host factors, Ecotoxicol. Environ. Saf., 2003, 56 (1), 104–109.
5. Saha, N., Mollah, M.Z.I., Alam, M.F., Safiur Rahman, M., Seasonal investigation of heavy metals in marine fishes captured from the Bay of Bengal and the implications for human health risk assessment, Food Control, 2016, 70, 110-118.
6. USEPA. U.S. Environmental Protection Agency. 1999. Great Lakes binational toxics strategy. Draft report on alkyl-lead: sources, regulations and options. www.p2pays.org/ref/06/05725.

REVENDICARE

Procedeu pentru determinarea și specierea unor contaminanți metalici în lanțul trofic, și anume apă de suprafață, sol, aer ambiental, vegetație **caracterizat prin aceea că** prezintă un ansamblu integrat de etape de lucru referitor la prelevarea probelor de mediu, conservarea lor, prelucrarea probelor de mediu prelevate, la măsurarea analitică a concentrației de metale și specii ale acestora din probele prelevate, controlul calității rezultatelor, precum și modul de calcul și interpretare a rezultatelor în funcție de concentrațiile maxime admise de legislația în vigoare.