



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL
RESOURCES

PROBE DE MEDIU SI MASURATORI ANALITICE

Camelia DRAGHICI, Ileana MANCIULEA

Transilvania University of Braşov

c.draghici@unitbv.ro, i.manciulea@unitbv.ro



Erasmus+

This work is licensed under a Creative
commons attribution – non commercial 4.0
international license



1. INTRODUCERE

Urmărind fluxul de monitorizare a mediului, această unitate de curs va prezenta modul de implementare a stadiului de execuție. (Figura 1.):

- Principiile de prelevare și pregătire a probelor pentru analizele de mediu (U 2.1);
- Principiile metodelor analitice aplicabile pentru determinarea poluanților din mediu și cerințele de calitate impuse analizelor de mediu (U 2.2).



Figura 1. Fluxul de monitorizare a mediului, etapele de execuție și de evaluare.

La sfârșitul cursului, studenții vor fi capabili să :

- descrie principiile metodelor aplicate la prelevarea și pregătirea probelor de mediu;
- să selecteze metodele de prelevare și de pregătire a probelor care sunt potrivite pentru specificul prelevării probei de mediu
- să descrie principiile metodelor analitice aplicate/aplicabile pentru analizele de mediu;
- să identifice și să selecteze metodele analitice potrivite/corespunzătoare pentru măsurarea poluanților din probele de mediu prelevate;
- să descrie conceptele de introducere și de aplicare a metrologiei în chimia analizelor de mediu.

Există câteva domenii de interes în care sunt impuse prelevarea probelor și analizele de mediu:

1. **monitoring de rutină** – de exemplu pentru măsurarea concentrațiilor poluanților în mediu și în scopul identificării trendurilor pe termen scurt și lung;
2. **Răspuns de urgență** - de exemplu pentru detectarea apariției accidentale a poluanților în mediu și pentru evaluarea riscului de toxicitate asupra oamenilor și biotei;

2. Reglementări de aplicarea și respectarea Reglementărilor

1. – de exemplu să măsoare cât de mulți poluanți sunt descărcați în mediu (ca emisii gazoase, poluanți descărcați în apă) pentru a se putea acționa în concordanță cu cerințele reglementărilor;
2. cercetarea științifică – de exemplu, pentru studierea transportului lipidelor și contaminanților și pentru evaluarea eficienței în ceea ce privește remedierea sistemelor.

Asa cum s-a prezentat în U1., proba este o parte a unui sistem (mediu), reprezentativ pentru locul de unde a fost prelevată și momentul prelevării. Probele sunt sisteme omogene complexe (soluții) sau heterogene. Rar se analizează o probă mono-componentă, în cele mai multe cazuri, probele sunt sisteme multicomponente, care constau în compuși care sunt prezenți ca și componenți imajoritari sau ca și componenți în urme. Luând în considerare complexitatea unei probe de mediu este evident de ce caracterizarea acestor probe reprezintă un proces complet și riguros care necesită minime cunoștințe inițiale referitoare la locul de prelevarea probei, și compoziția probei.

Trebuie menționată și delimitarea termenilor:

- *component/compus și/substanță* este o porțiune a materiei delimitată de o anumită compoziție elementală care are atribuită o anumită formulă;
- *analitul reprezintă compusul de interes care este subiectul analizei;*
- *analizii sunt subiectul determinării;*
- *probele sunt subiecții analizelor.*

In Tabelul 1 sunt prezentați câțiva dintre compușii posibili poluanți tipici, care diferă la monitorizarea aerului, apei și solului.

Tabel 1. Compuși tipici prezenți în aer, apă și sol.

Compuși	Aer	Apa	Sol
anorganici gaze	O ₂ , CO ₂ , CO, SO _x , NO _x , Cl ₂ , H ₂ S, HCl	Oxigen dizolvat (OD)	
anioni	nitrit, nitrat, sulfat, clorura, formiat, acetat...		
metale grele	Foarte rar	Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Ni ²⁺ , Hg ²⁺ , Fe ²⁺	
COVs ⁽¹⁾	COVs	rare	foarte rare
POPs ⁽²⁾	PAHs ⁽³⁾ , PCBs ⁽⁴⁾ , pesticide, explozivi		
altele	materiale sub forma de particule	Detergenți	detergenți, acid humic / fulvic

(1) Compuși organici volatili; (2) Poluanți organici persistenti; (3) Hidrocarburi poliaromatice; (4) Bifenili policlorurati

Tabelul nu prezintă parametrii monitorizați, de obicei, monitorizarea fiind exemplificată pe un grup de compuși care pot fi prezenți în mediu, în funcție de diverse criterii: starea de agregare, natura probei și originea compusului, compoziția și hidrofobicitatea lor. Trebuie menționat că compușii posibil de identificat în probele de apă și de sol sunt aproape similari, datorită așa numitei l"soluție de sol" care conține aproape toate substanțele solubile în apă dispersate în zonele de sol interstițiale.

2. SAMPLING DE MEDIU

Sampling este un termen generic care constă în două grupe distincte de operații:

- *Operații pre-laborator* – care constau în (i) colectarea probelor de pe site (fază care se numește și "sampling"), (ii) conservarea în site, (iii) transportul și depozitarea;
- *Operațiile din laborator* – constau în pre-tratamentul și pregătirea probei pentru analiză; acestea includ prepararea, purificarea, concentrarea sau alte operații.

2.1. SAMPLING

În cazul compușilor care pot suferi transformări considerabile în timpul transportului la laborator, probele pot fi analizate pe site. (on-site). Pentru aceste măsurători sunt necesare echipamente adecvate, bazate mai ales pe senzori selectivi și kituri de reactivi. În cazul în care echipamentul necesar nu este suficient de sensibil și de precis pentru analiza în urme, informația referitoare la măsurătorile în site (on-site) pentru analizele în urme este foarte importantă și poate completa caracterizarea finală.

Tabelul 2. prezintă cei șapte pași ai **vieții probei**, de la planificarea prelevării probei, prelevarea și descărcarea probei, când proba este expirată sau nu mai este necesară sau validă. Tabelul 2 prezintă de asemenea o serie de aspecte care trebuie considerate la parcurgerea celor șapte **pași ale vieții probei**.

Table 2. Cei șapte pași ai vieții probei

7 pași ai vieții probei	Aspecte aferente
-------------------------	------------------

1. a Planificarea sampling-ului	<ul style="list-style-type: none"> • Când trebuie prelevate probe • Cît de des vor fi prelevate probe • Tipul de probe prelevate (aer, apa, sol) • Cine preleveaza probe (custodia))
2. Identificarea punctelor de sampling	<ul style="list-style-type: none"> • De unde se prelevează probele
3. Probele sunt prelevate	<ul style="list-style-type: none"> • Cum trebuie prelevate probele • Câte probe trebuie prelevate • Câte probe sunt necesare
4. Probele sunt transferate la laborator	<ul style="list-style-type: none"> • Cum se păstrează probele • Cât timp proba va fi stabilă
5. Probele sunt preparate și analizate	<ul style="list-style-type: none"> • Ce proprietate se analizează (fizică, chimică, biologică)
6. Probele sunt transformate in date chimice punctuale	
7. Se îndepartează probele expirate	

2.1.1. IMPORTANTA SAMPLING-ULUI

Sampling-ul este o activitate foarte importantă ținând cont de faptul că, în cazul în care probele nu sunt colectate corespunzător sau nu sunt reprezentative, din punct de vedere al locului sau timpului de prelevare, datele analitice obținute pentru aceste probe nu vor fi fiabile, nu vor corespunde realității.

Sampling-ul depinde de complexitatea și cantitatea de probe și de analiți, ca și de cerințele laboratorului referitoare la calitate: standardele impuse metodelor analitice, pentru a putea fi utilizate în etapa de măsurare, echipamentele, reactivii și materialele de referință sau de personalul specializat. Orice informație despre istoricul probei va fi utilă pentru alegerea optimă a metodei analitice.

2.1.2. CONSERVAREA SI PASTRAREA PROBELOR DE MEDIU

Pentru compușii care sunt stabili sau pot să fie păstrați în timpul perioadei de pretratament se utilizează procedura de conservare. De la locul de prelevare,

probele conservate sunt transportate și păstrate în laborator. Aceste etape și operații se realizează conform standardelor (dacă sunt disponibile) și întreaga informație trebuie înregistrată cu grijă, prin etichetarea probelor și sub formă de standarde, pentru a putea fi utilizată la formularea rezultatului final.

Etichetele probelor trebuie să conțină informații despre:

- Numele persoanei care realizează sampling-ul;
- data, ora, poziția site-ului și locul de prelevare a probei

Probele sunt însoțite de o formă de standard care conține informații despre:

- scopul sampling-ului și obiectivele;
- tipul de analize viitoare;
- tipul și status-ul containerului pentru sampling;
- observații referitoare la extinderea poluării și sursele de poluare;
- informații meteorologice;
- condițiile de conservare a probelor

Conservarea și păstrarea probelor de mediu sunt stadii de pre-laborator, care urmăresc să evite procesele fizice și chimice. (Tabelul 3.) care pot să decurgă în timpul transportului probelor la laborator.

Tabelul 3. Conservarea și păstrarea probelor de mediu

Procese de evitat		Conservarea /păstrare probelor /
Fizice	volatilizare difuzie, adsorbție, absorbție	<ul style="list-style-type: none">• congelare /răcire• alegerea unui container de păstrare adecvat
chimice / biochimice	Degradarea microbiană degradare prin reacții chimice, fotochimice,	<ul style="list-style-type: none">• congelare / răcire• alegerea unui container de păstrare adecvat• adăugare de agenți chimici de conservare (conservanți)

Procesele fizice cum ar fi volatilizarea, , absorbția și desorbția sunt evitate prin răcirea probei și prin alegerea unor containere adecvate pentru colectarea (sampling) și păstrarea probelor.

Procesele chimice și biochimice, ca și degradarea microbiană, reacțiile chimice sau fotochimice pot fi de asemenea evitate prin răcirea probelor și prin alegerea unor containere adecvate, sau adițional prin adăugarea de reactivi chimici, așa

numiți conservanți/prezervativi. Reactanții utilizați ca și conservanți (prezervativi) vor reacționa cu unii dintre compușii prezenți în probă, aceasta fiind o practică acceptată atâta timp cât reacția chimică este completă și controlată calitativ și cantitativ. Aceste procese chimice vor fi luate în considerare în timpul calculării rezultatului final.

În **Figura 2**. Se prezintă câteva probe prelevate pentru analize de mediu, păstrate în diferite containere (sticle de plastic sau pungi).



Figura 2. Exemple de probe prelevate pentru analizele de mediu

Tabelul 4. Prezintă exemple de păstrare a probelor de mediu, tipurile de reactivi utilizați și tipul de procese degradative care pot fi evitate pentru o serie de compuși de interes, de origine anorganică sau organică. De exemplu:

- pentru a evita precipitarea metalelor sub formă de oxizi sau hidroxizi, se adaugă acid azotic, care formează nitrați metalici solubili;
- pentru a evita reacția cianurilor cu clorul, se adaugă acid ascorbic (vitamina C);
- pentru evitarea volatilizării compușilor organici, se recomandă umplerea completă a containerului care conține proba prelevată;
- colectarea probelor în containere de culoare neagră este utilizată pentru a evita fotodegradarea produselor petroliere.

Table 4. Conservarea probelor de mediu

Analit	Procese de evitat	Conservarea probei (prezervarea probei)
metale	oxizi/ hidroliza oxizilor	HNO ₃ (pH<2)
NH ₃	volatilizare	H ₂ SO ₄ (pH<2)

H ₂ S și sulfuri	volatilizare	Acetat de Zn și NaOH (pH>9)
cianuri	volatilizare	NaOH (pH>9)
	Reacția chimică cu Cl ₂	acid ascorbic
Compuși organici dizolvați	Reacția chimică cu Cl ₂	Tiosulfat de sodiu
ester ftalic	Diffuzia în plastic	container de sticlă sau teflon
COVs*	volatilizare	Umplerea completă a containerelor de sticlă sau teflon
Oxigen dizolvat	Introducere de oxigen din aer	Umplerea completă a containerelor de sticlă sau teflon
PAHs**	Degradare fotochimică	container de sticlă de culoare închisă
Produse petroliere	Adsorbție pe plastic	Containere din sticlă

* VOCs – volatile organic compounds; ** PAHs – polycyclic aromatic hydrocarbons

PREGATIREA PROBEI

Pregătirea probei reprezintă al doilea grup de operații din stadiul de pre-analiză, care trebuie aplicat probei în laborator. Scopul pregătirii probei este de a aduce proba într-o formă măsurabilă.

Pregătirea probelor implică operații care se adresează atât probei cât și analitului:

- Operații care afectează proba:
 - Cântărire, uscare, cernere – utilizate pentru omogenizarea probei sau pentru îndepărtarea umidității;
 - Schimbarea de fază a probei (lichidă) – adecvată pentru instrumentele analitice;
- Operații care afectează analitul:
 - Creșterea/ descreșterea concentrației (concentrare/diluare) – depind de concentrația analitului în probă;

- Dizolvarea – este bazată pe proprietățile de solubilitate ale analitului; în unele cazuri solubilitatea depinde de asemenea de reacțiile chimice (dizolvarea chimică);
- Îndepărtarea compușilor care interferează - separarea analitului/ purificarea din matricea probei; realizată pentru a distinge analitul/analizii de interes față de restul compușilor co-existenți în probă; aceste “impurități” putând introduce interferențe în informații, similar cu analitul/analizii care prezintă interes, contribuind astfel la erori și incertitudine în rezultatul final;
- Îndepărtarea analitului din matricea probei de interes – crește răspunsul detectorului;
- Modificarea structurii chimice a analitului – derivatizarea chimică care constă în transformarea chimică a analitului într-un compus chimic nou, adecvat măsurătorilor/și /sau sistemelor de detecție.

Luând în considerare modificările fizice sau chimice care apar în timpul pregătirii probei, prin operații simple sau complexe, în **Tabelul 5.** Sunt date exemple de operații care pot fi utilizate la pregătirea probei.

Table 5. Operații de pregătirea probei

Operații fizice		Operații chimice
Simple	Complexe	
<ul style="list-style-type: none"> • cântărire • uscare • concentrare • diluare 	<ul style="list-style-type: none"> • dizolvare • distilare • filtrare • ad/absorbție • extracție 	<ul style="list-style-type: none"> • solubilizare chimică / dizolvare • precipitare • schimb ionic • chelatizare • derivatizare chimică

Metode de separare utilizate la pregătirea probei

Operațiile cele mai utilizate la pregătirea probei se bazează pe procese de separare, ca urmare există câteva metode de clasificare și grupare a lor.

Clasificarea propusă de noi se bazează pe diferite echilibre de fază:

- *echilibrul gaz–liquid echilibrul:* absorbție, extracție, distilare;
- *echilibrul gaz–solid echilibrul:* adsorbție, extracție;
- *echilibrul lichid–lichid :* tehnici de extracție lichid-lichid, tehnici de extracție
- *echilibrul:lichid–solid:* filtrare, centrifugare, ad/absorbție, extracție în fază solidă, microextracție în fază solidă, extracție cu solvent, extracție Soxhlet, extracție cu ultrasunete, extracție cu microunde (extracție asistată);

Toate aceste procese contribuie la la separarea unor analiți specifici de restul matricei. Operațiile de separare se dezvoltă în prezent în termeni de metodă (principiu) și tehnică (echipament) deoarece analiștii au realizat importanța sampling-ului (incluzând faza de pre-tratament) pentru măsurători și procesarea datelor. Doar o probă pregătită adecvat poate asigura o incertitudine limitată a rezultatului final.

Dintre toți compușii poluanți posibili prezentați în Tabelul 1., vom prezenta în continuare două clase principale de poluanți, considerați de interes pentru monitoringul demediu, cu exemple de proceduri tipice de de pre-tratare.

1. metale grele cationi, din clasa poluanților anorganici;
2. compuși organici, grupați în funcție de proprietățile lor specific COV-uri, POPs-uri), compoziția specifică (HPAs, PCBs), sau utilizarea specifică (pesticide, detergenți).

2.1.3. PREGATIREA PROBELOR PENTRU ANALIZA METALELOR GRELE

Sampling-ul pentru analiza metalelor grele se bazează pe un principiu foarte simplu: aducerea cationilor într-o formă solubilă, stabile și măsurabilă:

- a. Fie sub formă de cationi monoatomici (Cu^{2+} , Fe^{2+} , etc);
- b. Sau ca compuși metalici (anorganici sau organici), în care atomii metalici sunt legați de un alt grup de atomi, formând diferite specii măsurabile – ioni sau molecule neutre.

Tehnici de de pregătirea probelor lichide

Pentru solubilizarea metalelor grele se utilizează tehnicile schimbătoare de ioni, precipitarea sau chelatizarea, co-precipitarea, *chelatarea*, transformarea compusului care prezintă interes într-o formă extractibilă, urmată de extracția lui. În momentul în care se obțin formele solubile și extractibile ale metalelor grele, soluțiile acestora sunt pregătite pentru analiza chimică.

Dintre tehnicile de extracție utilizate pentru prepararea metalelor grele în vederea analizei din probe lichide se pot menționa și:

extracția lichid-lichid (ELL- cu solvenți de diferite polarități:

- *Extracția în fază solidă (EFS)* – care constă în retenția speciilor metalice /a adsorpția pe un sorbent adecvat urmată de desorbția cu un solvent organic sau anorganic potrivit, ca de exemplu apa.

Tehnici de pregătire a probelor solide

Pregătirea probelor pentru analiza metalelor grele din probele solide se realizează prin dizolvarea în apă rece sau fierbinte, prin mineralizare sau prin digestie. *Mineralizarea* constă în transformarea speciilor organice sau anorganice în compuși anorganici (minerali) simpli.

Următoarele tehnici de digestie sunt disponibile pentru pregătirea probei în vederea analizei metalelor grele:

- digestia acidă – cu acizi tari sau amestecuri de acizi tari cu un oxidant puternic (HCl, HF, HNO₃, apa regală, H₂SO₄ cu H₂O₂);
- digestia alcalină – cu NaOH sau KOH, în special când metalele grele au caracter amfoter (Cr, Mn);
- dezagregare prin topire cu fondanți (NaOH sau K₂S₂O₈) urmată de dizolvare cu soluția compușilor obișnuiți;
- calcinarea la temperatură înaltă – urmată de dizolvarea compușilor rezultați în cenușa de calcinare în condițiile acide sau alcaline menționate mai sus.
- Digestia la presiune ridicată – în bombe de digestie;
- Digestia cu microunde combină efectul presiunii cu cel al temperaturii.

2.1.4. PREPĂTIREA PROBELOR PENTRU ANALIZA POLUANTILOR ORGANICI

2.1.5.

Pre-tratamentul pentru analiza probelor de compuși organici se bazează pe un principiu similar celui utilizat pentru analiza metalelor grele – extracția compușilor organici din matricea probei într-o formă solubilă și stabilă. Etapa de pregătire depinde de starea de agregare a matricei probei: lichidă sau solidă.

Datorită structurilor mult mai complexe ale compușilor organici (comparativ cu cei anorganici), tehnicile de extracție utilizate la pre-tratament se bazează pe diferitele proprietăți fizice ale analiților: transformările de fază, proprietățile de absorbție, solubilitatea în solvenți polari sau nepolari.

EXTRACȚIA POLUANTILOR ORGANICI DIN PROBE LICHIDE

Compușii organici volatili (COV) sunt separați prin extracție în vapori saturați sau prin vaporizare urmată de condensare. Compușii organici semivolatili s (COSV)

și compușii organici non-volatili (CONV) sunt separate în două etape: în prima etapă se obține un lichid omogen iar în a doua etapă are loc extracția.

Pentru separarea COSV și a CONV din probe lichide se utilizează:

1. Extracția lichid-lichid E(LL)
2. Extracția în fază solidă (EFS) și microextracția în fază solidă. microextraction (MEFS)

EXTRACTIA POLUANTILOR ORGANICI DIN PROBE SOLIDE

Pentru extracția compușilor organici semi-volatili și non-volatili din probe solide sunt utilizate următoarele tehnici:

- Extracție Soxhlet automată,
- Extracție accelerată cu solvent (EAS),
- Extracție ultrasonică cu solvent (EUS),
- Extracție la presiune cu solvent (EPS),
- Extracție asistată cu microunde (EAM).

Pentru o aplicație specifică au fost exemplificate tehnicile de extracție a pesticidelor din probe lichide și solide. În **Tabelul 6.** sunt prezentate tehnicile de extracție și aplicațiile corespunzătoare, în funcție de starea de agregare a compușilor, respectiv a probei. De interes sunt și informațiile despre costuri și informațiile tehnice (cum ar fi timpul de extracție).

Table 6. Exemple de extracție a pesticidelor din probe de mediu lichide și solide.

Tehnica de extracție	Aplicații	Costuri	Timp de extracție
ELL	COV, COSV, CONV compuși în probe lichide	Scăzute	1 h
EPS		medii	30 min
MEFS		Scăzute	30 min
Soxhlet	COSV, CONV compuși în probe solide	Scăzute	12–48 h
EUS		medii	15–30 min
EMMAE		medii	15 min
EAS, (EPS)		mari	20–30 min

Luând în considerare complexitatea probelor, analistul va alege cele mai potrivite operații de pregătirea probei și criteriile de selectare pe baza caracteristicilor de

performanță: selectivitate; specificitate; precizie și acuratețe, reproductibilitate, recuperare, etc.

O serie de informații particulare, referitoare la samplingul și pregătirea probelor de aer, apă sau sol vor fi prezentate în Topic 6.4.

3. ANALIZELE DE MEDIU

Cele mai multe dintre analizele de mediu sunt reglementate de standarde care sunt revizuite în timp, în funcție de dezvoltarea metodelor analitice și a echipamentelor. În plus, uneori proba poate fi mai complexă decât standardul disponibil. De aceea, scopul paragrafelor următoare este de a prezenta principiile de bază ale metodelor analitice și nu ale standardelor Europene sau altor standarde internaționale de mediu. Considerăm că prin înțelegerea principiilor metodelor și tehnicilor analitice vom contribui la utilizarea lor adecvată pentru corelarea tuturor informațiilor disponibile.

Chimia analitică este știința care studiază și utilizează metode și instrumente dezvoltate pentru a separa, identifica și cuantifica compoziția unui material/probă.

Analizele chimice reprezintă o sumă a operațiilor realizate pe site sau în laborator pentru a oferi informații calitative și cantitative despre compoziția unei probe complexe. Analiza chimică a unei probe constă în caracterizarea din punct de vedere al compoziției chimice și, în principiu, se bazează pe o proprietate măsurabilă a unui analit, uneori a soluției lui (proba).

3.1. PRINCIPIILE ANALIZELOR DE MEDIU

Principiile metodelor analitice se bazează pe o **proprietate măsurabilă (P)** a analitului (A): masa, volumul, o proprietate termică, electrică, sau optică.

Dezvoltarea **metodelor analitice**, în termeni de mecanisme sau echipamentele care facilitează dezvoltarea unor **noi tehnici analitice** pentru aceeași metodă, ceea ce înseamnă că tehnica analitică este definită de aceeași proprietate măsurabilă. Tehnicile analitice aparțin aceleiași metode **belong** au același principiu, dar s-au dezvoltat pe baza unor mecanisme de măsurare diferite.

Determinarea compoziției chimice a unei probe impune existența a două tipuri de informații: *informație calitativă (analiză calitativă sau identificare)* și informație

cantitativă (analiză cantitativă sau cuantificare). Cuantitativizarea analizei necesită găsirea unei proprietăți măsurabile (P) care poate fi corelată cu o funcție a concentrației analitului (C_A), bazată pe legile fizico-chimice: $P=f(C_A)$. Nici o informație cantitativă fiabilă nu poate fi determinată fără o caracterizare calitativă corectă și completă a probei.

3.2. CLASIFICAREA METODELOR ANALITICE DE MEDIU

Metodele analitice pot fi grupate în două categorii:

- **metodele analitice clasice** – numite și metode chimice umede;
- **metodele analitice moderne sau metode analitice instrumentale**
- **analizii** sunt subiectul transformărilor fizice în timpul măsurătorilor, prin metode non-destructive. Aceste metode utilizează curbe de calibrare pentru determinările cantitative, obținute cu soluții standard $P=f(C_A)$.

Metodele chimice (clasice) au fost primele dezvoltate, fiind dependente de dezvoltarea tehnologiei în timp, și sunt bazate pe reacțiile chimice care apar între analit și reactanți specifici, de aceea ele sunt metode distructive. Metodele analitice instrumentale sunt dezvoltate mult mai recent, și se bazează pe transformarea fizică a analitului, ca urmare nu sunt distructive.

Uneori se impune o combinație a transformărilor fizice și chimice și metodele sunt de aceea denumite metode fizico-chimice. De obicei, are loc un pre-tratament chimic al analitului (de ex. derivatizare) urmată de o transformare a proprietății fizice.

În **Tabelul 7.** Sunt prezentate principalele metode analitice, tehnicile corespunzătoare și informații despre proprietatea măsurată.

Tabelul 7. Metode și tehnici utilizate pentru analizele de mediu

Metode	Tehnici	Proprietatea măsurată
Gravimetrică ⁽¹⁾ , ⁽²⁾	<ul style="list-style-type: none">• electro-gravimetrie• thermo-gravimetrie	Masa unui analit pur sau a unui amestec
Titrimetrică ⁽¹⁾ , ⁽²⁾	<ul style="list-style-type: none">• acid-bază• redox• precipitare• complexare	Volumul unei soluții a unui reactiv standard care reacționează cu analitul

Metode Electrochimice (3), (4)	<ul style="list-style-type: none"> • voltammetrie • potențiometrie • conductometrie 	proprietățile electrice ale unei soluții de analit I: potential, conductibilitate
Spectrometrie (3), (4)	<ul style="list-style-type: none"> • atomică / moleculară spectrometrie de • absorpție / emisie 	Lungimea de undă și intensitatea radiației electromagnetice emisă sau absorbită de un analit
Chromatografie (3), (4)	<ul style="list-style-type: none"> • Cromatografie de gaze • Ichromatografie de lichide 	repartiția unui analit între două faze nemiscibile (o fază mobilă și una staționară)

(1) – analize cantitative ; (2) – concentrația poluanților la nivel major, minor, sau în urme; (3) – analiză calitativă și cantitativă ; (4) – concentrația poluanților la nivel major, minor, sau în urme.

3.2.1. METODE CHIMICE UMEDE APLICATII IN ANALIZELE DE MEDIU

Gravimetria este o metodă chimică clasică ale cărei principii sunt bazate pe măsurarea masei unui analit, sau în majoritatea cazurilor, a masei unui produs obținut în timpul unei reacții chimice. Metoda este aplicată probelor de mediu, pentru determinarea conținutului de umiditate, conținutului de solide, conținutului de uleiuri și grăsimi. .

Titrimetria este de asemenea o metodă chimică clasică, al ccărei principiu este bazat pe reacția dintre un analit și un reactiv specific (acid/bază, redox, de precipitare sau de complexare, și măsurarea volumul soluțiilor standard al unui compus implicat în reacția de titrare.

Tehnicile titrimetrice sunt utilizate pentru analizele de mediu, cum ar fi:

- Titrarea acido-bazică pentru determinarea acidității, alcalinității
- Titrarea redox pentru determinarea clorului rezidual și determinarea sulfurilor;
- Titrarea prin precipitare pentru determinarea clorurilor;
- Titrarea complexometrică pentru determinarea icianurilor.

3.2.2. TEHNICI SPECTROMETRICE SI APLICATII IN ANALIZELE DE MEDIU

În Tabelul 7. sunt prezentate câteva tehnici spectrometrice și informații despre principiul metodei și exemple de aplicare în analizele de mediu. Tehnicile spectrometrice pot fi tehnici de absorbție sau de emisie, pentru determinări atomice sau moleculare. Acest domeniu larg de principii permite utilizarea tehnicilor spectrometrice la determinarea unui mare număr de poluanți din probele de mediu. De exemplu, spectrometria de absorbție atomică este utilizată la determinarea metalelor grele în analizele în urme, iar spectrometria de absorbție moleculară permite determinarea compușilor anorganici și organici nesaturați. (Tabelul 8.).

3.2.3. TEHNICI CROMATOGRAFICE SI APLICATE IN ANALIZELE DE MEDIU

Un alt grup de metode analitice utilizate în analizele de mediu este reprezentat de cromatografie, capabilă să ofere informații complexe *calitative, cantitative și structurale*. Principiul cromatografiei este distribuția diferențiată a analiților între două faze nemiscibile, una mobilă (gazoasă sau lichidă) și una staționară (lichidă sau solidă).

Tabelul 8. Tehnici spectrometrice și aplicațiile lor în analizele de mediu

Technică	Acronim	Principiu	Aplicații
Spectrometrie de emisie atomică	AES ICP-AES	Emisie atomică în arc, în flacără, Emisie atomică în plasmă	Metale și nemetale (urme)
spectrometrie atomică de fluorescență		Emisie atomică în fluorescență	Hg, hidruri nemetalice (urme)
Fluorimetrie		Emisie moleculară	PAHs
Spectrometrie de absorbție atomică	AAS	Absorbție atomică	Metale și nemetale (urme)
spectrometrie UV-VIS	UV-VIS	absorbție moleculară	Specii anorganice și compuși organici nesaturați

spectrometrie în IR	IR	absorbție moleculară	Compuși anorganici sau organici gazoși, în soluție sau solizi
spectrometrie de masă	SM	ionizare moleculară fragmentare	Identificarea și analiza structurală a compușilor organici

Cromatografia de gaze, cromatografia de lichide și cromatografia de schimb ionic și-au găsit aplicații la separarea calitativă și cantitativă a poluanților din probele de mediu. (Tabelul 9.). De exemplu, cromatografia de gaze este utilizată pentru analiza poluanților compuși organici gazoși, volatili sau semi-volatili. compounds.

Tabelul 9. Tehnicile cromatografice și aplicațiile lor în analizele de mediu.

tehnicele cromatografice	Aplicații
Cromatografia de gaze (CG)	gaze, (COV, (COSV)
cromatografia de lichide (CL)	COSV, CONV (pesticide, HAPs, PCBs)
cromatografia de schimb ionic (CSI)	Specii ionice și molecule polare

Tehnicile cromatografice pot fi cuplate și cu alte tehnici, de exemplu cu spectrometria de masă (SM), jucând un rol important în identificarea structurii compușilor organici:

- CG -SM; CG–SM-SM;
- CL-SM; CL–SM-SM.

3.2.4. METODOLOGIA NECESARA ETAPELOR MASURATORILOR DE MEDIU

De obicei, pentru analizele de mediu este necesar un sampling standardizat, pregătirea probelor, și metode de analiză adecvate. Deoarece uneori proba poate fi mult mai complexă sau neadecvată unui standard, metodologia necesară etapelor măsurătorilor de mediu trebuie continuu dezvoltată. (Figura 3.).

Metodele analitice necesită o perioadă de timp îndelungat pentru dezvoltarea analizelor chimice de către cercetători chimiști analiști, în laboratoare de cercetare profesionale. Luând în considerare importanța sampling-ului și a pregătirii probei pentru incertitudinea rezultatului final, au fost dezvoltate noi metode și tehnici corelate cu etapele analizei probelor de mediu.

În cazul în care nu este valabil nici un standard, sau standardul nu este aplicabil în laborator, analistul trebuie să aleagă cele mai adecvate metode și tehnici atât pentru pregătirea probei cât și pentru analiza ei. Alegerea acestor tehnici trebuie să ia în considerare criteriile de evaluare în funcție de: probă, de performanța metodelor, de validare, și de laboratorul analitic.

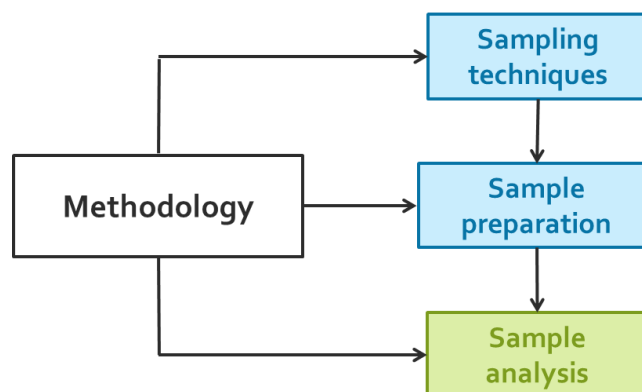


Figura 3. Etapele procesului analitic necesare dezvoltării metodologiei

3.3. CERINTE DE CALITATE PENTRU MASURATORILE DE MEDIU

Luând în considerare etapele de execuție ale fluxului de monitoring în **Figura 4.** este prezentat întreg procesul analitic necesar pentru asigurarea calității și a controlului de calitate (QA/QC).

Societatea modernă este bazată pe măsurători. 40% din directivele UE se referă la măsurători, în tehnologie, comerț, regulamente, confirmând o afirmație. Societatea modernă necesită calitate în rezultatele măsurătorilor chimice în așa măsură încât să le facă accesibile în toate domeniile. Există două căi pentru asigurarea calității măsurătorilor chimice: (1) prin aplicarea sistemului de management al calității și acreditare (ISO/IEC 17025, 1999); (2) aplicând principiile științifice de măsurare (metrologice) măsurătorilor chimice (metrologie în chimie – MiC). Astfel, MiC a fost dezvoltat din nevoia de a compara și a avea un sistem uniform de raportare a rezultatelor.

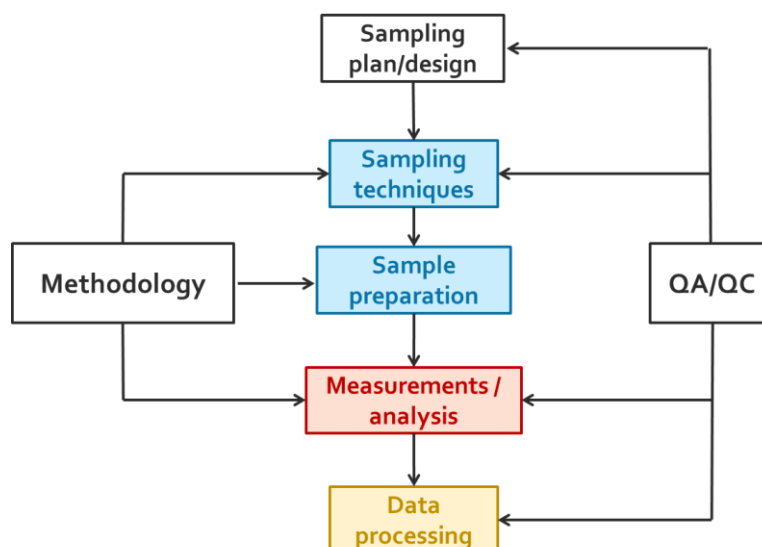


Figure 4. Procesul analitic necesar pentru asigurarea calității și a controlului de calitate (QA/QC).

Pentru a asigura calitatea în rezultatele măsurătorilor chimice, în 1999 a fost lansat standardul de acreditare ISO/IEC 17025, (ultima versiune fiind în 2017), conceput ca ghid pentru cerințele generale în ceea ce privește competența de a realiza teste și/sau /calibrări, inclusiv sampling, cu metode standard sau non-standard sau chiar de a dezvolta metode de laborator. ISO/IEC 17025 are ca scopuri:

- Să asigure o bază pentru a fi utilizat la acreditare dacă este evaluată competența laboratoarelor;
- să stabilească cerințele generale pentru a demonstra conformitatea laboratorului de a realiza teste sau calibrări specifice;
- să asiste dezvoltarea și implementarea unui system de calitate la nivel de laborator.

Accreditarea permite laboratorului să demonstreze că rezultatele sunt obținute cu respectarea unui standard recunoscut care nu se schimbă în cazul în care personalul din laborator sau alte circumstanțe se schimbă. ISO/IEC 17025 este aplicabil oricărei organizații implicate în producere de teste sau/și calibrări. El este utilizat în laboratoare acreditate sau în proces de acreditare și de autoritățile de reglementare.

Pentru obținerea acreditării, laboratorul trebuie să furnizeze informații referitoare la originea metodei, (standard sau or non-standard), comparația cu metodele standard pe care le înlocuiește (dacă este cazul) ca și de procedura de validare a datelor.

3.4. METROLOGIA IN CHIMIE

Metrologia în chimie își asumă faptul că analizele chimice se bazează pe sampling și pe măsurători, ambele etape contribuind la incertitudinea măsurătorilor. Principiile metrologice sunt importante pentru toți analiștii care se ocupă cu măsurătorile chimice/ analize. Cel mai relevant domeniu de interes pentru MiC fiind, care metodă de validare și estimare a incertitudinii va fi prezentată în această unitate:

- a. stabilirea trasabilității rezultatelor măsurătorilor,
- b. utilizarea metodelor de analize validate,
- c. estimarea incertitudinii rezultatelor măsurătorilor,
- d. utilizarea materialelor de referință certificate (MRC))
- e. participarea la teste de competență (TC), și comparații interlaboratoare (CIL).

EURACHEM este o rețea de lucru a organizațiilor din Europa care are ca obiectiv stabilirea unui system pentru trasabilitatea internațională a măsurătorilor chimice și promovarea practicilor de bună calitate. EURACHEM a publicat published o serie de ghiduri de despre calitate și acreditarea măsurătorilor analitice pentru domeniile de interes menționate mai sus (a – e). Toate ghidurile sunt disponibile pe EURACHEM website.

3.4.1. VALIDAREA METODEI

Conform ghidului EURACHEM Guide (2014), validarea metodei este procesul de definire a unei cerințe analitice, și confirmarea faptului că metoda considerată are capacitățile de performanță cerute/impuse de aplicație.. **Validarea este considerată** ca o confirmare, prin examinare și evidența atingerii evidența obiectivelor propuse. O metodă trebuie validată oricând apare o schimbare în procesul analitic și laboratorul trebuie să demonstreze că parametrii de performanță sunt adecvați pentru utilizarea în cazul rezolvării unei noi probleme analitice cum ar fi:

- Dezvoltarea unei noi metode;
 - Metoda existentă a fost revizuită
 - Metoda se schimbă în timp ;
 - Metoda este utilizată într-un laborator diferit, sau cu analiști diferiți sau cu instrumente diferite.;
- Metoda este echivalentă cu o altă metodă de exemplu, cu o metodă standard.

Pentru validarea unei metode este necesar obligatoriu să fie demonstrate criteriile de performanță ale metodei: specificitatea/selectivitatea, precizia, veridicitatea, linearitatea și domeniul de linearitate, limita de detecție (LOD), limita de cuantificare (LOQ), și asperitatea / robustețea. În Tabelul 10.1 se poate observa că nu sunt necesari toți parametrii de performanță pentru o procedură de validare. Ea depinde de scopul analitic : teste de identificare; teste de puritate, teste de evaluare.

Tabelul 10. Criterii de performanță a unei metode în funcție de scopul analitic.

Parametrul Metodă-performanță	Test de identificare	Test de impuritate		Test de evaluare
		Test de impuritate Limită	test de impuritate cantitativă	
Selectivitate și specificitate	+	+	+	+
trueness	-	-*	+	+
precizie	-*	-	+	+
Linearitate	-*	-	+	+
Limita de detecție (LOD)	-*	+	-	-
Limita de cuantificare (LOQ)	-*	-	+	-
robustness	+	+	+	+

* may be performed

Selectivitatea și specificitatea sunt măsurători care evaluează fiabilitatea măsurătorilor în prezența interferențelor. O *metodă este selectivă* dacă produce răspunsuri pentru un grup de entități chimice sau analiti care pot fi diferiți, în timp ce o *metodă este specifică* dacă produce un răspuns pentru un singur analit. **Precizia** oferă informații despre gradul de răspândire a datelor și este studiată prin două componente: *precizia și justetea/veridicitatea*.

Caracterizarea ca *veridică* a unei metode indică cât de aproape este un set de rezultate (produse de o metodă) de valoarea adevărată. Datorită faptului că valoarea adevărată nu este niciodată cunoscută, ea este înlocuită de o valoare de referință și este estimată prin valoarea medie. Evaluarea practică a justetei se bazează pe compararea rezultatelor medii de la o metodă cu valorile de referință. Cel mai utilizat este testul de recuperare R, bazat pe adăugarea la o probă oarbă a unei cantități mici, cunoscută, din compusul pur de interes (proba de referință) și calcularea cu ecuația 1.1.

Precizia unei metode exprimă cât de apropiate sunt rezultatele unul de altul. Precizia poate fi evaluată ca: precizie în ceea ce privește *repetabilitatea intra-laboratoare*; precizie în ceea ce privește *reproductibilitatea intra-laboratoare* (sau

precizie intermediară); precizie în ceea ce privește *reproductibilitatea inter-laboratoare*. Uzual, precizia este exprimată prin determinarea deviației standard (s sau SD), dispersiei (s^2), sau deviației standard relative, corespunzător standard deviation (RSD%), conform ecuațiilor 2-3:

$$R = \frac{C_F - C_I}{C_A} \cdot 100 \quad 1.$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{X} - X_i)^2}{n-1}} \quad 2.$$

$$RSD = \frac{s}{x} \cdot 100 \quad 3.$$

unde: C_F este concentrația finală a probei tratate; C_I este concentrația inițială, (înainte de tratare); C_A este concentrația soluției adăugate; ; X_i sunt valorile măsurate discret, \bar{X} este valoarea medie a n măsurători repetate.

Linearitatea și domeniul de linearitate oferă informații despre abilitatea metodei de a produce un semnal de răspuns (proprietate măsurabilă într-o relație liniară cu concentrațiile analitului (sau cantitatea lui). La concentrații scăzute factorii limitativi sunt valorile limită ale detecției și/sau cantității.

Limita de detecție (LOD) reprezintă cel mai mic conținut de analit care poate fi măsurat cu certitudine statistică rezonabilă. Ea furnizează o informare calitativă. I

Limita de cuantificare (LOQ), sau limita cantitativă, reprezintă cel mai mic conținut de analit care poate fi determinat cu acuratețe acceptabilă în condițiile impuse de test. Se obține o informație cantitativă.

Robustețea și asperitatea măsoară abilitatea metodei de a produce rezultate neafectate de diferitele intervenții, fie asupra parametrilor metodei (**robustețea**), sau datorită condițiilor de operare. (**asperitatea**).

3.4.2. ESTIMAREA INCERTITUDINII

Conform Ghidului EURACHEM (2012), incertitudinea (U) este un parametru asociat cu rezultatul unei măsurători, care caracterizează dispersia valorilor care pot fi atribuite măsurătorilor. (rezultat). Incertitudinea poate fi exprimată ca deviație standard relativă (DSR/RSD) și interval de încredere.

Estimarea incertitudinii este necesară când:

- Este introdusă în laborator o nouă procedură/metodă;
- Este modificat un parametru al unui proces important (echipament, tip de probă);
- Este validată o nouă metodă;
- **Nu este necesară** pentru analiză zilnică.

In Tabelul 11 sunt prezentate surse de incertitudine, provenite atât din sampling cât și din măsurători analitice.

Table 11. USurse de incertitudine și estimare.

Contribuții la estimare	Simbol	Surse de incertitudine
Contribuția sampling-ului	U_S	sampling, transport, depozitare
Contribuția măsurătorilor	U_M	Echipament, puritatea reactivilor, condițiile măsurătorilor
Incetitudine totală	U	$U = U_S + U_M$

Există doi pași de urmat pentru estimarea incertitudinii:

1. Identificarea surselor de incertitudine și construirea diagramei Ishikawa ;
2. Calcularea incertitudinii, considerând sursele care au contribuția cea mai relevantă pentru incertitudinea totală.

Diagrama Ishikawa poate fi construită separat considerând sursele de incertitudine din sampling, din măsurătorile pe soluții standard (Figura 5), sau din probe reale (Figura 6). S-a demonstrat că sampling-ul contribuie considerabil la incertitudinea totală, uneori în proporții de peste 80% din valoarea incertitudinii. Pentru client, estimarea incertitudinii înseamnă că rezultatul final (R) este reprezentat ca o sumă între concentrația medie (C) și contribuția incertitudinii (ecuația 4).

$$R = C \pm U \quad 4.$$

Pentru laborator, estimarea incertitudinii reprezintă gradul de încredere asociat cu procedura analitică.

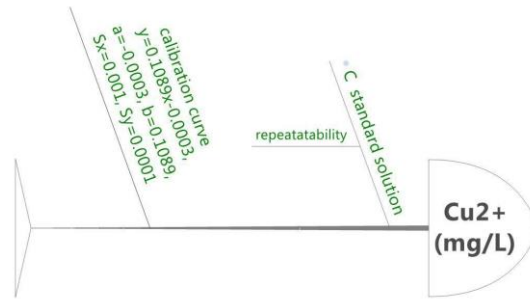


Figura 5. IDiagrama shikawa pentru sursele de incertitudine soluții standard.

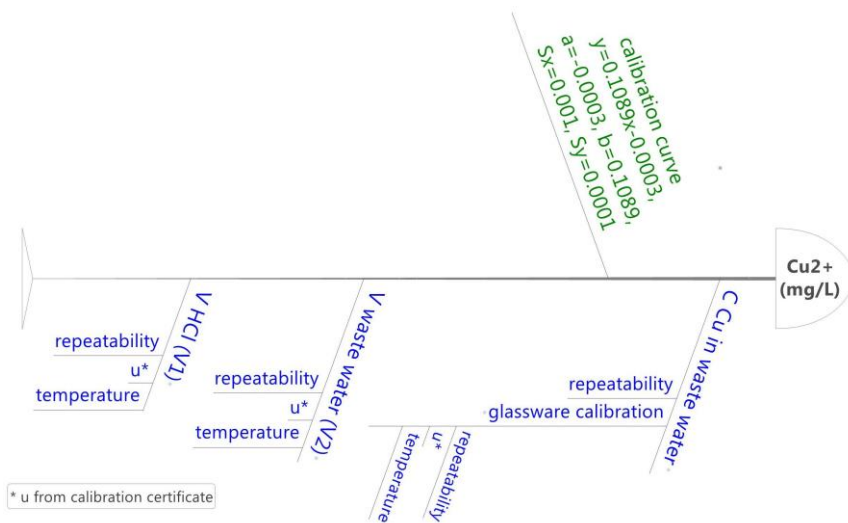


Figura 6. Diagrama Ishikawa pentru sursele de incertitudine probe de apă uzată.

REFERENCES

1. Chirila, E., Draghici, C., Analytical Approaches for Sampling and Sample Preparation for Pesticides Analysis in Environmental, Food and Biological Samples, in Simeonov, L.I., Macaev, F.Z., Simeonova, B.G. (Eds.), Environmental Security Assessment and Management of Obsolete Pesticides in Southeast Europe, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2013, 37-54.
2. Chirila, E., Draghici, C., Analytical Approaches for Sampling and Sample Preparation for Heavy Metals Analysis in Biological Materials, in Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B.G. (Eds.), Environmental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2011, 129-143.
3. Chunlong C.Z., Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis, John Wiley & Sons, Hoboken NJ, USA, 2007.
4. Colbeck, I., Draghici, C., Perniu, D., (Eds), Environmental Pollution and Monitoring, in EnvEdu series, ISSN 1584-0506, ISBN 973-27-1169-8, Romanian Academy Press, Bucharest, 2003.
5. Draghici, C., Chirila, E., Complex Characterization of Polluted Samples, in L. Simeonov, M. Hassanien (Eds.), Exposure and Risk Assessment of Chemical Pollution – Contemporary Methodology, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2009, 165-180.
6. Draghici, C., Galan, E., Stoian, M.G., Method Validation for Pesticides Identification, in Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B. G. (Eds.), Environmental Security Assessment and Management of Obsolete Pesticides in Southeast Europe, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2013, 365-380.
7. Draghici, C., Jelescu, C., Dima, C., Coman, Gh., Chirila, E., Heavy Metals Determination in Environmental and Biological Samples, in Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B. G. (Eds.), Environmental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2011, 145-158.
8. Patnaik P., Handbook of Environmental Analysis, 2nd Edition, Chemical Pollutants in Air, Water, Soil, and Soil Wastes, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton FL, USA, 2010.
9. Taverniers, I., De Loose, M., Van Bockstaele, E., Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance, Trends in Analytical Chemistry, 23(8), 2004, 535- 552.
10. ISO/IEC 17025:1999; ISO/IEC 17025:2005; ISO/IEC 17025:2017.
11. Terminology in Analytical Measurement: Introduction to VIM 3.
12. EURACHEM Guide to Quality in Analytical Chemistry - 3rd edition (2016).

13. EURACHEM Guide, The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics: Second edition (2014).
14. EURACHEM Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3rd Edition (2012).
15. EURACHEM Guide, Measurement uncertainty arising from sampling (2007).
16. EURACHEM Guide, Traceability in Chemical Measurement (2003).
17. EURACHEM Guide, The Selection and use of Reference Materials (2002).
18. EURACHEM Guide, Selection, Use and Interpretation of Proficiency Testing (PT) Schemes by Laboratories (2011).
19. <https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides>
20. <https://www.eea.europa.eu/>
21. <https://ec.europa.eu/jrc/en/research-topic/environmental-monitoring>



**VNiVERSIDAD
DSALAMANCA**

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA



South-Eastern Finland
University of Applied Sciences

U. PORTO



**Universitatea
TRANSILVANIA
din Braşov**



**UNIVERZITA
KARLOVA**



IKIT

<https://toxoeer.com>

Project coordinator: Ana I. Morales
Headquarters office in Salamanca.
Dept. Building, Campus Miguel de Unamuno, 37007.
Contact Phone: +34 663 056 665