

Rezultatele obținute în cadrul proiectului AQUACON la analiza apelor de precipitații și a apelor de suprafață de către laboratorul I.C.A.S. Câmpulung Moldovenesc

Ing. Carmen Iacoban

Stațiunea Experimentală de Cultura Molidului Câmpulung Moldovenesc

1. Introducere

În ultimele decenii s-au formulat numeroase ipoteze privind mecanismele prin care depunerile atmosferice de poluanți pot contribui la declinul pădurilor în mod direct, acționând asupra materialului foliar, dar mai ales indirect, prin intermediul modificărilor produse în sol.

Verificarea acestor ipoteze ar permite formularea unor răspunsuri la următoarele probleme: influența nivelului poluării din apele de precipitații și sol asupra nutriției arborilor, răspunsul fiziologic al arborilor la prezența și acumularea poluanților în aer și sol, prognoza evoluției ecosistemelor forestiere în zonele poluate.

În acest scop a fost lansat, la nivel european, un program de supraveghere intensivă, care are la bază schema europeană de protecție a pădurilor împotriva poluării atmosferice (European Scheme Protection of Forest against Atmospheric Pollution EECN 3528/1986) și Programul Internațional de Cooperare pentru Evaluarea și Supravegherea Efectelor Poluării Atmosferice asupra Pădurilor (International Co-operative Programme of Air Pollution Effects on Forests-ICP Forests). Acesta din urmă a fost adoptat la Strasbourg în 1990, cu ocazia primei conferințe ministeriale pentru protejarea pădurilor în Europa, la care România a luat parte.

Având în vedere volumul imens de informații care urmează a fi prelucrat unitar, la nivelul Europei a fost creat FIMCI –

Forest Intensive Monitoring Coordination Institute (Institutul de Coordonare a Monitoringului Intensiv) cu sediul la Bruxelles, care își propune următoarele activități: stabilirea procedurilor de validare a datelor, stocarea într-o bancă de date unitară a măsurătorilor din toate suprafețele de monitoring intensiv, evaluarea și difuzarea informațiilor sintetice obținute pe baza unor prelucrări periodice.

În țara noastră, probele de precipitații se recoltează din șapte suprafețe experimentale, amplasate în ecosisteme forestiere reprezentative, în cinci din aceste suprafețe recoltându-se și probe de soluția solului. Analizele chimice se realizează în cadrul laboratorului Stațiunii I.C.A.S. Câmpulung Moldovenesc.

Verificarea calității rezultatelor analizelor chimice este posibilă și necesară, atât prin controlul intern, cât și prin exerciții de intercalibrare cu laboratoare atestate pe plan european. Pe baza acestor considerente, laboratorul I.C.A.S. a participat la exercițiile de intercalibrare organizate în cadrul proiectului AQUACON (Analytical Quality Control and Assessment Studies in the Mediterranean Basin). Acest proiect face parte din programul de protecție a mediului și este realizat de Institutul pentru Mediu al Centrului de Cercetări Reunite de la Ispra (JRC-EI), în colaborare cu Institutul Italian de Hidrobiologie (CNR-III).

Până în prezent, laboratorul Stațiunii I.C.A.S. Câmpulung Moldovenesc a participat la cinci exerciții de intercalibrare în cadrul proiectului AQUACON, iar rezultatele primelor patru exerciții au fost

publicate de Institutul Italian de Hidrobiologie (Mosello et al., 1997a, b; 1998a, b). Numărul laboratoarelor participante la aceste exerciții a crescut de la 133 în 1996 la 203 în 1998. Unele din aceste laboratoare sunt implicate în proiecte precum:

- EEC – Cercetarea Lacurilor Montane (MOLAR);
- UN – ECE – ICP Forests;
- Comisia Internațională pentru Protecția Lacului Lemán (laboratoare elvețiene și franceze);
- analiza apelor de suprafață (laboratoare sud – americane).

Din totalul de 177 laboratoare participante la exercițiile din 1997, 40 erau implicate în Programul ICP Forests. Laboratorul Stațiunii I.C.A.S. Câmpulung Moldovenesc este singurul laborator românesc participant la exercițiile de intercalibrare AQUACON.

2. Material și metodă

Probele utilizate în exercițiile de intercalibrare au fost probe sintetice, preparate de Centrul de Cercetări Reunite - Institutul pentru Mediu, Italia folosind apă distilată ultrapură și cei mai puri reactivi existenți. Soluțiile preparate au fost stabilizate (conservate) prin adăugare de cloroform (0,2 % vol.).

Concentrațiile soluțiilor folosite în exercițiile din cadrul subproiectului 5 (1/1996 și 1/1997) au fost cuprinse în domeniul specific apelor de suprafață, iar concentrațiile soluțiilor analizate în cadrul subproiectului 6 (1/1996, 1/1997 și 1/1998) au fost alese în domeniul valorilor măsurate frecvent în depunerile atmosferice din nordul Italiei (Mosello et al., 1993).

Metodele de analiză folosite de laboratoarele italiene de referință (JRC-EI și CNR-III) au fost cele recomandate de manualul ICP Forests (Programme Coordinating Centres, 1994).

În laboratorul I.C.A.S. Câmpulung Moldovenesc s-au utilizat pentru determi-

narea pH-ului, a conductivității, a alcalinității și a ionilor Na^+ și Mg^{2+} metodele folosite de laboratoarele de referință. Pentru măsurarea conținutului în ioni SO_4^{2-} și Cl^- s-au folosit metode acceptate ca alternative în manualul ICP Forests și prezentate în detaliu în manualul Organizației Meteorologice Mondiale (WMO, în EMEP, 1996). La dozarea ionilor NO_3^- , NH_4^+ , K^+ și Ca^{2+} s-au folosit metode nespecificate în manualul ICP, dar utilizate frecvent în analiza apelor (Rodier, 1984; Mănescu et al., 1994).

Reactivii folosiți pentru analiză au fost tip p.a. (puritate analitică), produși de firmele Merk și Fluka. Apa distilată folosită pentru prepararea standardelor și a reactivilor necesari analizării probelor sintetice a fost relativ pură, având o conductivitate de 4-6,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Tabelul 1 sintetizează metodele de analiză folosite de laboratoarele de referință (JRC-EI și CNR-III) și de laboratorul I.C.A.S. Câmpulung.

3. Rezultate obținute

Laboratoarele implicate în proiectul AQUACON au trimis rezultatele analizelor chimice ale probelor sintetice până la termenul limită specificat de Institutul Italian de Hidrobiologie. Acesta a făcut cunoscute rezultatele obținute de laboratoarele de referință tuturor laboratoarelor participante la exercițiile de intercalibrare, în termen de 1-2 luni de la încheierea acestora.

Pentru calculul abaterilor valorilor obținute în laboratorul I.C.A.S. față de cele realizate în laboratoarele de referință s-a folosit formula:

$$\Delta C = \frac{(C_2 - C_1)}{C_1} \times 100$$

Tabelul 1. Metodele de analiză a parametrilor apelor de precipitații folosite în cadrul proiectului AQUACON de laboratoarele de referință și respectiv de laboratorul I.C.A.S. Câmpulung Moldovenesc
 Methods of analysis for the parameters of precipitation waters used in the framework of the AQUACON Project by the reference laboratories and the laboratory of I.C.A.S. Câmpulung Moldovenesc

Parametru	Metoda analitică	
	Laboratoare de referință	Laboratorul I.C.A.S. Câmpulung
pH	Potențiometrie	Potențiometrie
Conductivitate	Conductometrie	Conductometrie
SO ₄ ²⁻	Cromatografie ionică (CI)	Spectrofotometrie: metoda Thorin (SPEC)
NO ₃ ⁻	Cromatografie ionică (CI)	Spectrofotometrie: metoda cu salicilat de sodiu (SPEC)
Cl ⁻	Cromatografie ionică (CI)	Spectrofotometrie: metoda cu tiocianat mercuric (SPEC)
NH ₄ ⁺	Spectrofotometrie: metoda cu albastru de indofenol (SPEC)	Spectrofotometrie: metoda cu reactiv Nessler (SPEC)
Na ⁺	Cromatografie ionică (CI) Spectrofotometrie cu absorbție atomică și cu emisie atomică (AAS, AES)	Spectrofotometrie cu absorbție atomică (AAS)
K ⁺	Cromatografie ionică (CI) Spectrofotometrie cu absorbție atomică și cu emisie atomică (AAS, AES)	Spectrofotometrie cu ionizare în flacără (FI)
Ca ²⁺	Cromatografie ionică (CI) Spectrofotometrie cu absorbție atomică (AAS)	Spectrofotometrie cu ionizare în flacără (FI)
Mg ²⁺	Cromatografie ionică (CI) Spectrofotometrie cu absorbție atomică (AAS)	Spectrofotometrie cu absorbție atomică (AAS)
Alcalinitate	Titrare Grann și titrare cu două puncte de echivalență	Titrare cu două puncte de echivalență

unde:

C₁ - valoarea parametrului C determinată de laboratoarele de referință;

C₂ - valoarea parametrului C determinată în laboratorul I.C.A.S. Câmpulung Moldovenesc.

Rezultatele celor cinci exerciții de intercalibrare la care a participat laboratorul I.C.A.S. Câmpulung Moldovenesc și abaterile înregistrate sunt prezentate în tabelele 2-6. Pentru exercițiile din cadrul subproiectului 5 – ape de suprafață, alcalinitatea a fost

măsurată pentru două probe C și D, dar rezultatele au fost trecute în tabele la probele A și B, pentru a ușura prezentarea acestora.

Analizând datele prezentate în tabelele 2-6 se constată că valorile pH-ului măsurate în laboratorul I.C.A.S. sunt foarte apropiate de cele reale, abaterile situându-se în intervalul ±7 %, cu două excepții, înregistrate la determinările făcute în exercițiul 2 (probele A și B). Abaterile mari constatate în aceste cazuri (-25 %, respectiv -20 %) se datorează utilizării unui electrod de pH necorespunzător.

Tabelul 2. Rezultatele exercițiului 1 de intercalibrare AQUACON 1/1996 (subproiect 5 - ape de suprafață)

The results of the intercomparison exercise 1 AQUACON 1/1996 (subproject 5 - surface water samples)

Parametru	Proba A			Proba B		
	Lab. ref. (C ₁)	I.C.A.S. (C ₂)	$\frac{(C_2 - C_1)}{C_1} \times 100$	Lab. ref. (C ₁)	I.C.A.S. (C ₂)	$\frac{(C_2 - C_1)}{C_1} \times 100$
pH	7,6 ± 0,100 ^{*)}	7,47	-2,0	7,70 ± 0,100	7,680	0,0
Conductivitate (μS/cm)	127,00 ± 1,000	132,2 0	+4,0	277,00 ± 1,000	281,00	+1,5
Ca ²⁺ (mg/l)	18,80 ± 0,100	18,18	-2,0	41,50 ± 0,200	38,800	-6,5
Mg ²⁺ (mg/l)	2,70 ± 0,100	2,59	-4,0	7,00 ± 0,100	5,320	-24,0
Na ⁺ (mg/l)	3,20 ± 0,100	2,58	-19,0	7,10 ± 0,100	6,700	-60,0
K ⁺ (mg/l)	2,10 ± 0,100	2,45	+17,0	3,50 ± 0,100	3,680	+5,0
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	13,50 ± 0,100	15,81	+17,0	61,50 ± 0,300	60,670	-1,0
N-NO ₃ ⁻ (mg/l)	0,31 ± 0,010	0,27	-13,0	0,63 ± 0,020	0,610	-3,0
Cl ⁻ (mg/l)	3,90 ± 0,100	3,96	+1,5	8,30 ± 0,100	8,640	+4,0
N-NH ₄ ⁺ (mg/l)	0,04 ± 0,004	0,00	-100,0	0,11 ± 0,005	0,106	-6,0
Alcalinitate (mE/l)	0,94 ± 0,020	0,82	-13,0	1,48 ± 0,030	1,277	-14,0

^{*)} **Notă:** Intervalul asociat fiecărei concentrații reprezintă diferența dintre valoarea maximă și cea minimă, obținute din măsurători, făcute în cele două laboratoare de referință, observație valabilă și pentru tabelele 3-6.

Tabelul 3. Rezultatele exercițiului 2 de intercalibrare AQUACON 1/1996 (subproiect 6 – ploii acide)

The results of the intercomparison exercise 2 AQUACON 1/1996 (subproject 6 - acid rain)

Parametru	Proba A			Proba B		
	Lab. ref. (C ₁)	I.C.A.S. (C ₂)	$\frac{(C_2 - C_1)}{C_1} \times 100$	Lab. ref. (C ₁)	I.C.A.S. (C ₂)	$\frac{(C_2 - C_1)}{C_1} \times 100$
pH	4,24 ± 0,030	3,18	-25	3,73 ± 0,040	2,980	-20
Conductivitate (μS/cm)	31,4 ± 0,500	32,80	+4	108 ± 1,00	104,000	-4
Ca ²⁺ (mg/l)	0,24 ± 0,020	0,57	-137	1,48 ± 0,040	1,750	+18
Mg ²⁺ (mg/l)	0,11 ± 0,010	0,16	+45	0,40 ± 0,020	0,480	+20
Na ⁺ (mg/l)	0,20 ± 0,010	0,30	+50	1,53 ± 0,030	1,520	0
K ⁺ (mg/l)	0,31 ± 0,010	0,40	+29	0,42 ± 0,010	0,750	+78
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	3,9 ± 0,100	4,10	+5	14,5 ± 0,300	14,810	+2
N-NO ₃ ⁻ (mg/l)	0,17 ± 0,010	0,11	-35	1,10 ± 0,020	1,160	+5
Cl ⁻ (mg/l)	1,18 ± 0,080	0,82	-30	3,33 ± 0,100	3,330	0
N-NH ₄ ⁺ (mg/l)	0,40 ± 0,020	0,38	-5	1,30 ± 0,040	1,310	0
Alcalinitate (mE/l)	0,105 ± 0,005	0,05	-53	0,08 ± 0,004	0,057	-28

Tabelul 4. Rezultatele exercițiului 3 de intercalibrare AQUACON 1/1997 (subproiect 5 - ape de suprafață)

The results of the intercomparison exercise 3 AQUACON 1/1997 (subproject 5 - surface water samples)

Parametru	Proba A			Proba B		
	Lab. ref. (C ₁)	I.C.A.S. (C ₂)	$\frac{(C_2 - C_1) \times 100}{C_1}$	Lab. ref. (C ₁)	I.C.A.S. (C ₂)	$\frac{(C_2 - C_1) \times 100}{C_1}$
pH	7,7 ± 0,10	7,590	-1	7,8 ± 0,100	7,780	0
Conductivitate (μS/cm)	143 ± 2,00	136,000	-5	254 ± 2,000	247,000	-3
Ca ²⁺ (mg/l)	24 ± 0,40	20,500	-15	41,6 ± 0,700	37,700	-9
Mg ²⁺ (mg/l)	2,3 ± 0,10	1,960	-15	5,1 ± 0,100	4,220	-17
Na ⁺ (mg/l)	2,2 ± 0,10	2,190	0	4,1 ± 0,100	4,170	+2
K ⁺ (mg/l)	2 ± 0,10	2,120	+6	2,4 ± 0,100	2,690	+12
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	23 ± 0,50	22,900	0	67 ± 0,100	63,400	-5
N-NO ₃ ⁻ (mg/l)	0,47 ± 0,02	0,460	-2	0,76 ± 0,030	0,750	-1
Cl ⁻ (mg/l)	0,5 ± 0,10	0,620	+4	1,3 ± 0,100	1,420	+9
N-NH ₄ ⁺ (mg/l)	0,03 ± 0,04	0,025	-29	0,09 ± 0,007	0,142	+58
Alcalinitate (mE/l)	0,97 ± 0,02	0,845	-13	1,25 ± 0,030	1,098	-12

Tabelul 5. Rezultatele exercițiului 4 de intercalibrare AQUACON 1/1997 (subproiect 6 - ploii acide)

The results of the intercomparison exercise 4 AQUACON 1/1997 (subproject 6 - acid rain)

Parametru	Proba A			Proba B		
	Lab. ref. (C ₁)	I.C.A.S. (C ₂)	$\frac{(C_2 - C_1) \times 100}{C_1}$	Lab. ref. (C ₁)	I.C.A.S. (C ₂)	$\frac{(C_2 - C_1) \times 100}{C_1}$
pH	3,9 ± 0,100	3,760	-4	4,75 ± 0,050	4,430	-7
Conductivitate (μS/cm)	88 ± 1,000	107,000	+22	16,3 ± 1,000	23,400	+44
Ca ²⁺ (mg/l)	1,25 ± 0,100	1,600	+28	0,2 ± 0,050	0,300	+50
Mg ²⁺ (mg/l)	0,50 ± 0,100	0,590	0	0,13 ± 0,030	0,130	0
Na ⁺ (mg/l)	1,73 ± 0,100	2,020	+17	0,2 ± 0,050	0,200	0
K ⁺ (mg/l)	0,50 ± 0,050	1,150	+130	0,4 ± 0,050	0,270	-32
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	11,70 ± 0,100	14,620	+25	2,7 ± 0,100	3,330	-23
N-NO ₃ ⁻ (mg/l)	1,23 ± 0,020	1,300	+6	0,16 ± 0,010	0,110	-31
Cl ⁻ (mg/l)	3,15 ± 0,100	4,020	+28	0,61 ± 0,050	0,980	+61
N-NH ₄ ⁺ (mg/l)	1,35 ± 0,020	1,270	-6	0,40 ± 0,010	0,330	-17
Alcalinitate (mE/l)	0,03 ± 0,005	0,025	-32	1,17 ± 0,005	0,153	-10

tor, căruia îi expirase termenul de garanție.

Pentru conductivitate, abaterile înregistrate la 8 din cele 10 măsurători se situează

în domeniul ±5 %, valoare considerată ca acceptabilă conform literaturii de specialitate (Rodier, 1984). În cazul exercițiului 4,

Tabelul 6. Rezultatele exercițiului 5 de intercalibrare AQUACON 1/1998 (subproiect 6 - ploii acide)
The results of the intercomparison exercise 5 AQUACON 1/1998 (subproject 6 - acid rain)

Parametru	Proba A			Proba B		
	Lab. ref. (C ₁)	I.C.A.S. (C ₂)	$\frac{(C_2 - C_1) \times 100}{C_1}$	Lab. ref. (C ₁)	I.C.A.S. (C ₂)	$\frac{(C_2 - C_1) \times 100}{C_1}$
pH	4,80 ± 0,050	4,780	0	3,76 ± 0,050	3,750	0
Conductivitate (μS/cm)	15,70 ± 1,000	15,600	0	107,0 ± 1,000	104,500	-2
Ca ²⁺ (mg/l)	0,28 ± 0,020	0,170	-39	1,53 ± 0,050	1,540	0
Mg ²⁺ (mg/l)	0,15 ± 0,020	0,150	0	0,44 ± 0,030	0,530	+20
Na ⁺ (mg/l)	0,19 ± 0,020	0,200	+5	1,75 ± 0,050	1,650	-6
K ⁺ (mg/l)	0,31 ± 0,030	0,350	+9	0,57 ± 0,050	0,540	-5
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	2,97 ± 0,100	2,910	-2	14,3 ± 0,100	14,550	+2
N-NO ₃ ⁻ (mg/l)	0,16 ± 0,010	0,180	+12	1,23 ± 0,020	1,330	+8
Cl ⁻ (mg/l)	0,50 ± 0,020	0,250	-0	3,18 ± 0,050	3,120	-2
N-NH ₄ ⁺ (mg/l)	0,42 ± 0,020	0,380	-9	1,29 ± 0,030	1,270	-1
Alcalinitate (mE/l)	0,11 ± 0,005	0,127	+10	0,07 ± 0,005	0,086	+15

abaterile de +22 %, respectiv +44 % obținute pentru probele A, respectiv B, corespunzătoare valorii măsurate a conductivității au fost înlocuite cu valorile rezultate din calcul. La determinarea concentrației ionului Ca²⁺, pentru valori >18 mg/l, abaterile nu au depășit valorile admisibile (C₁ ± 0,2C₁). La concentrații de 1,53 mg/l, abaterile au depășit în unele cazuri valorile admisibile. Acest lucru se datorează limitei de detecție a ionilor de calciu în laboratorul I.C.A.S. (1,1 mg/l) și coeficientului de variație, care depășește 40 % la aceste valori ale concentrației (Barbu et al., 1997).

În cazul determinării conținutului în ioni Mg²⁺, abaterile au depășit valorile admisibile de ±20 % pentru două măsurători. Abaterea de -24 %, înregistrată pentru concentrația de 7 mg/l, se datorează nediluării probei, iar abaterea de +45 % pentru concentrația de 0,11 mg/l se explică prin coeficientul de variație care depășește 20 % pentru această valoare a concentrației.

Pentru ionul Na⁺ s-a obținut o abatere mai mare de 20 % într-un singur caz, datorită conținutului redus al acestui ion în proba respectivă (0,2 mg/l).

La măsurarea conținutului în ioni de potasiu, abaterile nu au depășit valorile admisibile la concentrații mai mari de 2 mg/l. Pentru concentrații mai mici de 0,5 mg/l, abaterile au depășit valorile admisibile la patru din cele cinci determinări, datorită apropierii de limita de detecție (0,3 mg/l) și coeficientului de variație mai mare de 40 % la aceste valori ale concentrației.

Metoda thorn folosită la dozarea ionului sulfat dă rezultate comparabile cu cromatografia ionică. Abaterile înregistrate au depășit valorile admisibile la exercițiul 4, datorită prezenței ionului sulfat în apa distilată folosită la diluarea probelor, pentru a se încadra în porțiunea liniară a curbei de etalonare.

Pentru determinarea concentrației ionului N-NO₃⁻, abaterile au depășit valorile admisibile în două cazuri din cele zece, pentru conținuturi de 0,17 mg/l. Acest lucru se datorează coeficientului de variație ce depășește 40 % la această concentrație.

În cazul ionului Cl⁻, pentru concentrații >3 mg/l, abaterile au depășit valoarea admisibilă de ±20 % pentru o singură determinare din cele cinci efectuate, datorită prezenței acestuia în apa distilată folosită la

BUCOVINA FORESTIERĂ

diluție. La valori ale concentrației mai mici de 1,2 mg/l, abaterile au depășit limitele admisibile în toate cazurile, datorită coeficientului de variație ridicat (>40 %) înregistrat în laboratorul I.C.A.S. pentru aceste concentrații.

Pentru ionul $N-NH_4^+$, abateri mai mari de $\pm 20\%$ s-au obținut la trei din cele zece valori măsurate. Două din aceste valori (0,040 și 0,035 mg/l) sunt apropiate de limita de detecție (0,032 mg/l), iar pentru a treia valoare abaterea se datorează prezenței azotului organic utilizat de laboratoarele de referință la prepararea probelor folosite în exercițiul 3. Operațiile suplimentare executate pentru îndepărtarea acestui component introduc surse suplimentare de eroare.

La determinarea alcalinității, pentru valorile mai mari de 0,940 mE/l, abaterile se încadrează în domeniul admisibil (până la -15%). În cazul valorilor mai mici de 0,105 mE/l se constată abateri de până la -53% . Se observă tendința de subestimare a rezultatelor la primele trei exerciții (probele A și B). Aceasta se explică prin utilizarea NaOH în operația de titrare și carbonatării acestuia pe parcursul titrării. Pentru evitarea acestui inconvenient, s-a adoptat metoda determinării alcalinității cu două puncte de echivalență, la $pH = 4,5$ și respectiv $pH = 4,2$ (Rodier, 1984), metodă care presupune utilizarea HCl la titrare. Se constată o îmbunătățire a rezultatelor în cazul folosirii acestei metode, la exercițiile 4 și 5. Sinteza rezultatelor obținute la cele cinci exerciții de intercalibrare este prezentată în tabelul 7.

4. Discuții și concluzii

Pentru testele între laboratoare organizate de Dierden (1988) și Mosello et. al. (1994), diferențele între măsurători au crescut, cum era de așteptat, odată cu scăderea concentrațiilor. Astfel, pentru probe simulate, cu concentrații apropiate de cele ale precipitațiilor colectate sub coronament, abaterile între laboratoare au fost în general mai mici

Tabelul 7. Frecvența probelor la care s-au obținut abateri admisibile și abateri mai mari

decât cele admisibile pentru fiecare din cei 11 parametri analizați

The frequency of the samples for which admissible deviations and deviations exceeding the admissible values were obtained for each of the 11 parameters analysed

Parametru	Frecvența probelor în exercițiile 1-5	
	cu abateri < $\pm 20\%$	cu abateri > $\pm 20\%$
pH	9	1
Conductivitate	8	2
Ca^{2+}	6	4
Mg^{2+}	8	2
Na^+	9	1
K^+	6	4
SO_4^{2-}	8	2
$N-NO_3^-$	8	2
Cl^-	5	5
$N-NH_4^+$	7	3
Alcalinitate	7	3
Total	81	29

de 20 %. Pentru probele cu concentrații apropiate de cele ale precipitațiilor din teren liber, abaterile înregistrate au ajuns până la 90 %. Analiza rezultatelor obținute la cele cinci exerciții de intercalibrare AQUACON permite aprecierea preciziei de determinare a parametrilor apelor de precipitații în laboratorul I.C.A.S. Câmpulung Moldovenesc și, implicit, a eficienței metodelor analitice utilizate.

Se poate concluziona că, din totalul de 110 rezultate obținute (câte 10 pentru fiecare parametru), 81 (74 %) se încadrează în limitele abaterilor admisibile (mai mici de 20 %), iar 29 (26 %) depășesc aceste abateri. Din cele 29 de rezultate pentru care abaterile au depășit 20 %, 16 (15 % din total) au avut concentrații apropiate de precipitațiile colectate din teren liber, iar restul de 13 (11 % din total) au fost concentrații apropiate de cele ale precipitațiilor colectate de sub coronament.

Din totalul de 29 de rezultate care depășesc abaterile admisibile, 12 (41 %) s-au obținut la exercițiul 4 de intercalibrare, pentru care cantitățile de probe trimise de laboratoarele de referință au fost insu-

ficiente, permițând efectuarea unei singure determinări la fiecare parametru. La celelalte exerciții s-a putut respecta protocolul exercițiilor de intercalibrare prin efectuarea a trei repetiții pentru fiecare mărime determinată.

Cele mai frecvente rezultate admisibile s-au obținut la pH, ionul Na^+ , conductivitate și ionii Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- .

Cele mai reduse precizii s-au obținut la determinarea ionilor Cl^- , K^+ și Ca^{2+} . Pentru ionii K^+ și Ca^{2+} metodele de analiză nu au fost cele recomandate de Programul ICP Forests, iar pentru Cl^- s-a folosit o metodă acceptată ca alternativă. Deși pentru ionii NH_4^+ și NO_3^- nu s-au folosit metode specificate în manualul ICP, rezultatele obținute au fost satisfăcătoare.

Creșterea preciziei de determinare a ionilor K^+ și Ca^{2+} se va realiza prin înlocuirea metodei actuale (spectrofotometrie cu ionizare în flacără) cu metoda recomandată de ICP (spectrofotometrie cu absorbție atomică). Pentru determinarea ionului Cl^- , creșterea preciziei se va realiza datorită scăderii conținutului în acest ion a apei distilate folosite la prepararea standardelor și la diluarea probelor prea concentrate.

Acuratețea și precizia rezultatelor obținute va fi verificată prin participarea, în continuare, la exerciții de intercalibrare cu laboratoare certificate pe plan european și internațional.

Bibliografie

- Barbu, I., Iacoban, C., Chichifoi, L., 1997. Intensive monitoring of deposition in forest ecosystems in Romania. Continued monitoring of four forest ecosystems in northern Romania (manuscris), Stațiunea Experimentală de Cultura Molidului Câmpulung Moldovenesc, 56 p.
- EMEP, 1996. Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe. Manual for sampling and chemical analysis, EMEP/CCC-Report 1/1995, Nor-

- wegian Institute for Air Research, Kyeller, Norway, 180 p.
- Mănescu, S., Cucu, M., Diaconescu, M.L., 1994. Chimia sanitară a mediului, Ed. Medicală, București, 355 p.
- Mosello, R., Bianchi, M., Geiss, H., Marchetto, A., Tartari, G. A., Serrini, G., Serrini Lanza, G., Munteau, H., 1993. AQUACON – Med-Bas Subproject no. 6 - Acid rain analysis. Results of the second interlaboratory exercise. Environment Institute, JRC Report, Commission of the European Communities, Ispra, 50 p.
- Mosello, R., Bianchi, M., Geiss, H., Marchetto, A., Tartari, G. A., Serrini, G., Serrini Lanza, G., Munteau, H., 1994. AQUACON – Med. Bas – Subproject no. 6: Acid Rain Analysis, results of the third interlaboratory exercise. Joint Research Centre, Ispra (Italy).
- Mosello, R., Bianchi, M., Geiss, H., Marchetto, A., Serrini Lanza, G., Tartari, G. A., Munteau, H., 1997a. AQUACON - MedBas Subproject 6 - Acid rain analysis. Intercomparison 1/96. Joint Research Centre European Commission, Rep. EUR 17673 EN., 47 p.
- Mosello R., Bianchi, M., Geiss, H., Marchetto, A., Serrini Lanza, G., Tartari, G. A., Munteau, H., 1997b. AQUACON – MedBas Subproject no. 5: Freshwater analysis. Intercomparison 1/1996. Joint Research Centre European Commission, Rep. EUR 17347, 52 p.
- Mosello, R., Bianchi, M., Brizzio, M.C., Geiss, H., Leyeudecker, W., Marchetto, A., Serrini, G., Serrini Lanza, G., Tartari, G. A., Munteau, H., 1998a. AQUACON - MedBas Subproject 6 - Acid rain analysis. Intercomparison 1/97. Joint Research Centre European Commission, Rep. EUR 18135 EN, 65 p.
- Mosello R., Bianchi, M., Geiss, H., Marchetto, A., Serrini, G., Serrini Lanza, G., Tartari, G. A., Munteau H., 1998b. AQUACON – Med-Bas Subproject no. 5: Freshwater analysis. Intercomparison 1/97. Joint Research Centre European Commission, Rep. EUR 18075 EN, 66 p.
- Programme Coordinating Centres, 1994. International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests: Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests, Hamburg, Prague, 177 p.

Rodier, J., 1984. L'analyse de l'eau. Dunod. Orleans, 1365 p.

Summary

Results obtained in the framework of the AQUACON Project for precipitation and surface water samples by the I.C.A.S. Câmpulung Moldovenesc laboratory

In order to assess the air pollution effects on forests, the laboratories involved in the ICP Forests Program must use analytical methods that allow to obtain comparable results for the precipitation samples parameters (pH, conductivity, alkalinity, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+).

In the framework of the project "Analytical Quality Control and Assessment in the Mediterranean Basin (AQUACON)", each year are organized intercomparison exercises using simulated water samples. The chemistry laboratory of the Forest Research Station Câmpulung Moldovenesc participated to these exercises in 1996, 1997 and 1998. The analytical methods used and the results obtained are presented in this article.

It can be concluded that from the total of 110 results (10 for each parameter), 81 (74 %) registered deviations less than 20% and 29 (26 %) exceed this limit. The most frequent accepted results (deviation less than 20%) were obtained for pH, Na^+ , conductivity and Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- .

The lower precisions were obtained for Cl^- , K^+ and Ca^{2+} . For K^+ and Ca^{2+} we didn't use the methods recommended by the Manual ICP Forests and for Cl^- we used an alternative method.

In order to verify the precision of our methods and results, our laboratory will continue to participate to intercomparison exercises organised by laboratories certificated at European and international level.