

Analiza comparativă a concentrațiilor ionilor metalici în condițiile utilizării de aparatură de laborator diferită

Carmen Iacoban, Ion Barbu, Matei Macoveanu

1. Introducere

Începând cu anul 1997, în România a demarat programul de monitorizare a depunerilor atmosferice de ioni minerali în ecosisteme forestiere reprezentative, cercetările desfășurându-se în cadrul programului internațional de cooperare privind evaluarea și monitorizarea efectelor poluării aerului asupra pădurilor (International Cooperative Program on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests).

Realizarea obiectivului general al unui program internațional de monitorizare, așa cum este Programul ICP Forests, necesită asigurarea calității datelor furnizate de către toți participanții, astfel încât rezultatele obținute să fie comparabile (Anonymous, 1994). Pentru a evalua corect tendințele și în spațiu, pentru a putea compara rezultatele obținute pentru suprafețele experimentale studiate și pentru țările participante la program, este foarte importantă asigurarea calității datelor în timp.

Având în vedere aceasta, se impune verificarea comparabilității rezultatelor în cazul modificării metodei de analiză sau a

aparaturii utilizate în același laborator.

Deoarece aparatura folosită în laboratorul Stațiunii I.C.A.S. Câmpulung Moldovenesc în perioada 1997-1999, la determinarea ionilor metalici (Na, K, Ca și Mg) din apele de precipitații și soluția solului a fost înlocuită în anul 2000 cu o alta, ce a fost utilizată în perioada 2000-2004, a fost necesară măsurarea în paralel a concentrațiilor atât cu vechea, cât și cu noua aparatură, pentru verificarea comparabilității rezultatelor.

2. Material și metodă

În perioada 1997-1999, concentrațiile ionilor metalici Na⁺ și Mg⁺ din apele de precipitații și soluția solului s-au determinat în cadrul laboratorului Stațiunii I.C.A.S. Câmpulung Moldovenesc - prin utilizarea spectrofotometrului cu absorbție atomică SAA 01 produs în România în anul 1980. Pentru determinarea concentrațiilor ionilor de Ca²⁺ și K⁺ s-a folosit, în aceeași perioadă flamfotometrul PHLAPHOKOL Carl Zeiss Jena, produs în fosta RDG în anul 1970.

Rezultatele obținute de laboratorul

I.C.A.S. Câmpulung Moldovenesc la exercițiile de intercalibrare organizate în cadrul Proiectului AQUACON (Iacoban, 1999), precum și la cele realizate cu INRA și CNRS Nancy-Franța (Iacoban, 2000) au relevat o precizie ridicată a aparaturii și a metodelor de analiză utilizate. Cu toate acestea, în cazul ionilor de K^+ și Ca^{2+} , pentru concentrații mai mici de 1,0 respectiv 1,5 mg/l, rezultatele au fost uneori nesatisfăcătoare, datorită limitelor de detecție relativ ridicate ale aparaturii utilizate la determinarea concentrațiilor acestor ioni în la-boratorul ICAS.

Începând cu luna noiembrie 1999, la determinarea concentrației ionilor metalici din apele de precipitații s-a testat spectrofotometrul cu absorbție atomică IL 351, produs în S.U.A. în 1975 și donat laboratorului I.C.A.S. de către INRA Nancy-Franța.

În perioada ianuarie-iunie 2000 s-au analizat comparativ un număr de 38 de probe de precipitații, recoltate din șapte suprafețe experimentale, instalate în ecosisteme forestiere reprezentative din România, atât din teren liber, cât și de sub coronamentul pădurii. Analizele comparative s-au efectuat asupra ionilor metalici Na^+ , K^+ , Ca^{2+} și Mg^{2+} .

3. Rezultate

3.1. Compararea limitelor de detecție

Performanțele spectrofotometrului american IL 351 donat de INRA Nancy au constat într-o stabilitate și sensibilitate sporite, comparativ cu aparatele utilizate anterior și s-au concretizat în obținerea unor limite de detecție mai scăzute (tabelul 1).

Pentru ionul Mg^{2+} s-a obținut cu spectrofotometrul IL 351 aceeași limită de detecție, ca și cu spectrofotometrul românesc, ceea

Tabelul 1. Comparatie între limitele de detecție ale ionilor metalici obținute cu SSA 01 și PHLAPHOKOL în perioada 1996-1999 și, respectiv, cu AAS IL 351 în perioada 2000-2004
Comparison between the detection limits of the metallic ions obtained with SAA 01 and PHLAPHOKOL within the period 1996-1999 and those obtained with AAS IL 351 within the period 2000-2004

Ion metalic	Limite de detecție (mg/l)		
	SAA 01 și PHLAPHOKOL	AAS IL 351	
Na^+	0,063	0,03	
K^+	0,30	0,10	
Ca^{2+}	1,1	0,12	
Mg^{2+}	0,01	0,01	

ce indică performanțe comparabile ale celor două aparate pentru acest ion.

Dacă pentru ionul Na^+ limita de detecție s-a redus la jumătate, iar pentru K^+ s-a redus de trei ori, în cazul ionului Ca^{2+} sensibilitatea spectrofotometrului american a permis reducerea limitei de detecție de aproximativ zece ori.

Aceste rezultate evidențiază faptul că spectrofotometrul cu absorbție atomică IL 361 a permis creșterea preciziei de determinare a concentrațiilor reduse în ioni de Na^+ , K^+ și Ca^{2+} .

3.2. Compararea concentrațiilor obținute - în paralel - cu aparatura folosită în perioada 1997-1999 și cu aparatura folosită în perioada 2000-2004

Pentru a putea asigura comparabilitatea datelor privind concentrațiile ionilor metalici obținute în perioada 1997-1999 cu cele obținute în perioada 2000-2004, s-au efectuat o serie de măsurători - în paralel - pentru aceleași probe de precipitații, folosind flamfotometrul și spectrofotometrul cu absorbție atomică produs în România și, respectiv, spectrofotometrul cu absorbție

atomică produs în S.U.A.

O primă serie de zece probe analizate comparativ, pentru fiecare ion metalic s-a realizat în 1999, utilizând aparatura existentă în laboratorul I.C.A.S., și spectrometrul cu absorbție atomică american de la INRA Nancy și CNRS Nancy, Franța (Iacoban, 2000). Precizăm faptul că în Franța s-a utilizat acetilenă ultrapură, specială pentru uz de laborator și apă distilată ultrapură (conductivitate $<0,5 \mu\text{S}/\text{cm}$), iar la I.C.A.S. Câmpulung s-a folosit acetilenă pentru sudură și apă distilată cu conductivitate de $2,5\text{-}3,5 \mu\text{S}/\text{cm}$, produsă cu distilatorul existent în dotarea laboratorului. Pentru a stabili comparabilitatea datelor obținute în aceleași condiții (aceeași acetilenă și aceeași apă distilată), în laboratorul I.C.A.S. Câmpulung s-a realizat o nouă serie de măsurători comparative, în perioada ianuarie-iunie 2000.

În figurile 1-2 sunt prezentate dreptele de regresie pentru concentrațiile ionilor metalici obținute cu AAS IL 351-S.U.A., respectiv cu flamfotometrul sau SAA-01. Pentru fiecare grafic s-a reprezentat și dreapta 1:1.

Se constată că prin analizele comparative ale tuturor cationilor bazici s-au obținut coeficienți de corelație foarte ridicați. În cazul ionilor de Na^+ și Mg^{2+} (fig. 1), pentru care s-a folosit aceeași metodă de analiză (spectrometria cu absorbție atomică), dar aparate diferite, dreptele de regresie se suprapun practic peste dreptele 1:1. Pentru ionii de Ca^{2+} și K^+ (fig. 2), la determinarea cărora s-au utilizat metode diferite (flamfotometrie, respectiv spectrometrie cu absorbție atomică), se înregistrează ușoare devieri ale dreptelor de regresie de la dreptele 1:1.

Analizând figura 2, se observă o ușoară tendință de supraestimare a rezultatelor obținute pentru concentrația K^+ prin flam-

fotometrie, comparativ cu spectrometria cu absorbție atomică, mai ales la valori cuprinse între 12 și 25 mg K/l. Supraestimarea este evidențiată și de panta dreptei de corelație, care este supraunitară.

Comparând termenii liberi ai ecuațiilor de regresie pentru cei patru ioni metalici, se constată că cea mai mare valoare se înregistrează în cazul Ca^{2+} (fig. 2). Chiar dacă pe reprezentarea grafică nu se distinge clar acest lucru, ținând cont de ecuația dreptei de regresie se constată că la valori mici ale concentrației ($<4 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{l}$) metoda flamfotometriei în flacără (FI) supraestimează valorile obținute prin spectrometria cu absorbție atomică (SAA), diferența fiind cu atât mai semnificativă, cu cât concentrația este mai redusă. Analizând panta dreptei de regresie și termenul liber, se constată că la valori ale concentrației ionului $\text{Ca}^{2+}>4 \text{ mg/l}$ valoarea termenului liber devine practic neglijabilă și rezultatele obținute prin flamfotometrie subestimează valorile înregistrate prin AAS.

Aceste rezultate sunt în concordanță cu cele obținute la exercițiile de intercalibrare AQUACON (Iacoban, 1999): din cele zece probe analizate în cadrul acestui proiect, șase au avut concentrații în $\text{Ca}^{2+}<4 \text{ mg/l}$ iar dintre acestea, în patru cazuri (67 %) s-au constatat supraestimări. Pentru celelalte patru probe, care au avut concentrații $>4 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{l}$, s-au constatat subestimări în cazul a trei probe (75 %).

O analiză mai detaliată a corelațiilor existente între măsurători s-a realizat prin reprezentarea în scară logaritmică a valorilor concentrațiilor ionilor metalici (fig. 3-6), pe intervale.

Pentru ionul Na^+ , se obțin corelații foarte strânse între măsurători pentru intervalul de concentrație $0,2\text{-}3,0 \text{ mg/l}$, în care au fost situate probele analizate (fig. 5). Abaterile sunt mai mici de $\pm 10 \%$ în 28 %

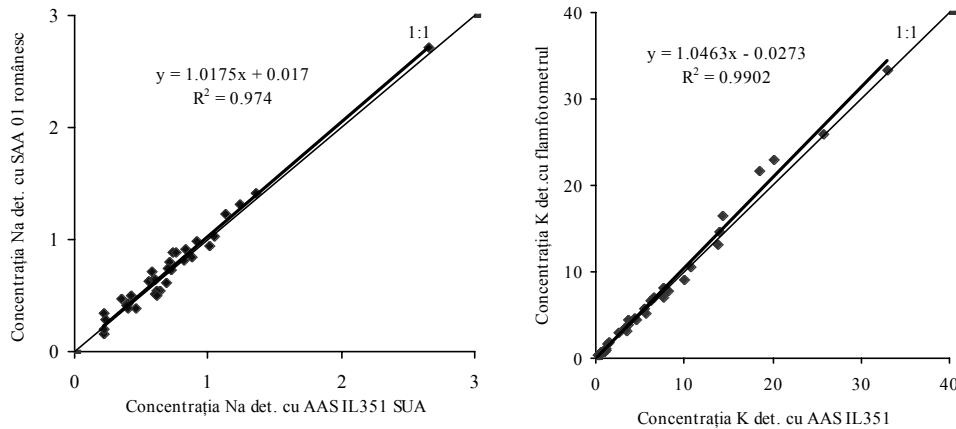


Fig. 1. Corelația între concentrațiile ionilor Na și Mg obținute cu AAS IL 351 SUA, respectiv cu SAA românesc cu AAS IL 351 SUA

Correlation between the concentrations of Na and Mg ions obtained with the AAS IL 351 USA, ion obtained with the AAS IL 351 USA, respectively with the romanian SAA

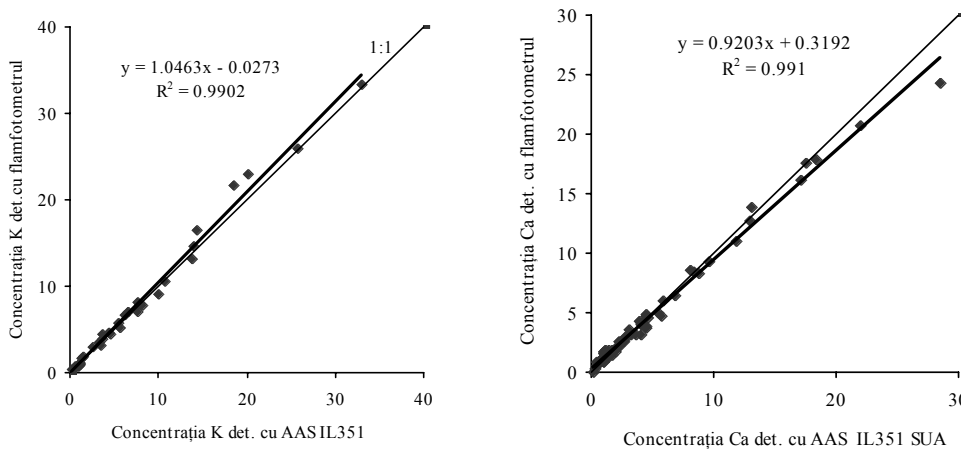


Fig. 2. Corelația între concentrațiile ionului K și Ca obținute cu AAS IL 351 SUA, respectiv cu flamfotometrul

Correlation between the concentrations of the K and Ca ions obtained with the AAS IL 351 USA, respectively with the flamephotometer

din cazuri. Pentru 47 % din probe se înregistrează supraestimări de peste 10 %, în medie de 20 %. În 24 % din cazuri se constată subestimări ce depășesc 50 %, fiind în medie de 17 %. Pentru concentrații ce depășesc 1 mg Na/l, abaterile se situează în

intervalul ± 10 %.

Pentru ionul Mg^{2+} (fig. 4), în intervalul 0-0,1 mg/l se constată o ușoară tendință de supraestimare a rezultatelor obținute cu aparatul SAA-01, comparativ cu cele obținute cu AAS IL 351 în toate cazurile, relevată de poziția drepte de corelație pen-

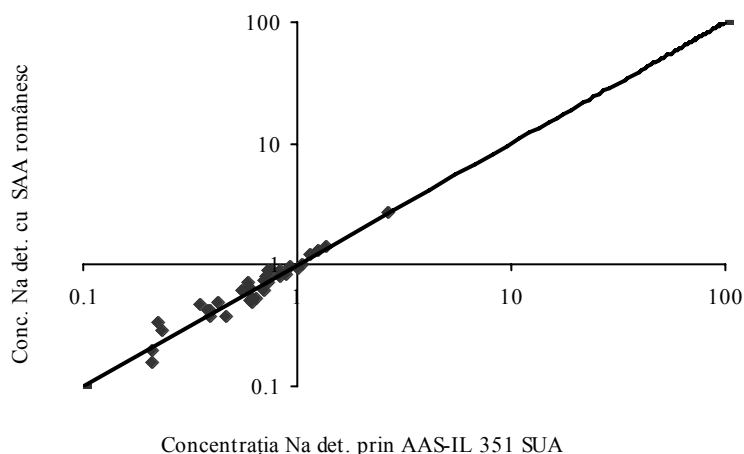


Fig. 3. Corelația dintre concentrațiile ionului Na obținute cu SAA românesc, respectiv cu AAS IL 351 SUA, reprezentată în scară logaritmică
Correlation between the concentrations of the Na ion obtained with the romanian SAA, respectively with AAS IL 351 USA, represented in logarithmic scale

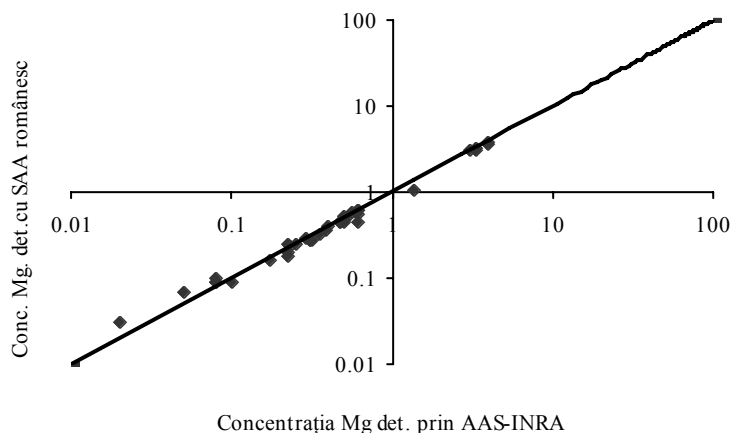


Fig. 4. Corelația dintre concentrațiile ionului Mg obținute cu SAA românesc, respectiv cu AAS IL 351 SUA, reprezentată în scară logaritmică
Correlation between the concentrations of the Mg ion obtained with the romanian SAA, respectively with AAS IL 351 USA, represented in logarithmic scale

tru intervalul respectiv, față de dreapta 1:1. Supraestimarea este în medie de 28 %.

În intervalul 0,1-1 mg Mg/l, valorile obținute cu cele două aparate sunt foarte bine corelate, în 83 % din măsurătorile efectuate în paralel abaterile nedeășind

± 10 %.

Pentru valori ale concentrației ionului Mg ce depășesc 1 mg/l s-a înregistrat o singură subestimare din cele șase determinări efectuate în paralel, care are o valoare mai

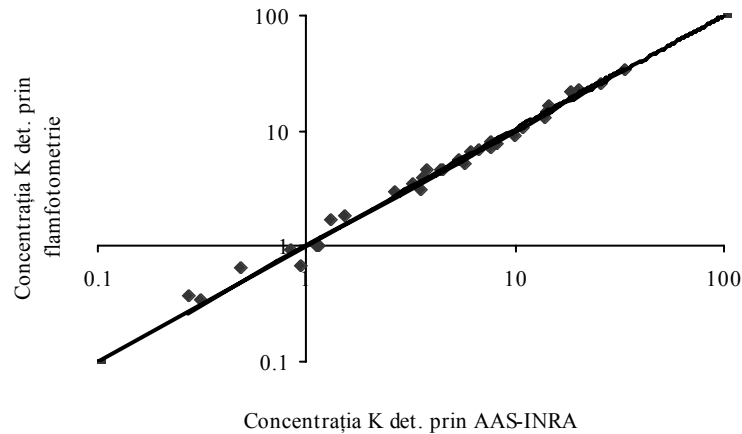


Fig. 5. Corelația între concentrațiile ionului K obținute cu flamfotometrul, respectiv cu AAS IL 351 SUA, reprezentată în scară logaritmică
Correlation between the concentrations of the K ion obtained with the flamephotometer, respectively with AAS IL 351 USA, represented in logarithmic scale

mare de 10 %.

În cazul ionului K^+ (fig. 5), se constată o ușoară tendință de supraestimare a rezultatelor obținute prin flamfotometrie, față de spectrofotometria cu absorbție atomică, pentru concentrații mai mici de 1 mg K^+ /l. Valorile obținute prin flamfotometrie sunt, în medie, cu 25 % mai mari decât cele obținute prin absorbție atomică. O ușoară tendință de supraestimare se înregistrează și pentru concentrații cuprinse între 1 și 10 mg K/l, tendință ce scade pe măsura creșterii concentrației. Pentru 19 % din totalul măsurătorilor, supraestimările Fl față de AAS depășesc 10%. În cazul a 10 % din măsurători, valorile obținute prin Fl subestimează valorile determinate prin AAS cu peste 10 %.

Pentru valori ce depășesc concentrații de 10 mg K/l, există o bună corelație între valorile obținute prin Fl și AAS. Se înregistrează, totuși, valori sistematic mai mari, determinate prin Fl față de AAS în 71 % din cazuri.

Analizând figura 6, se constată că pentru intervalul 0,1-1 mg Ca/l, valorile con-

centrației acestui cation, obținute prin flamfotometrie sunt sistematic mai mari decât cele determinate prin AAS (în 69 % din cazuri). Această tendință este relevată atât de panta, cât și de termenul liber al dreptei de regresie, pentru intervalul amintit. Supraestimările sunt în medie de 50 %.

Pentru intervalul de concentrații 1-10 mg Ca/l, se constată, de asemenea, tendința de supraestimare (pentru 63 % din cazuri). Pentru 10 % din totalul măsurătorilor supraestimarea depășește 10 %, ajungând la valori medii de 30 %.

La valori ale concentrației >10 mg Ca/l, se constată tendința de subestimare pentru 37 % din probe.

În figura 7 s-au reprezentat abaterile procentuale ale valorilor concentrațiilor determinate în laboratorul I.C.A.S. cu spectrofotometrul cu absorbție atomică românesc (Na, Mg) sau cu flamfotometrul (Ca, Mg), față de măsurătorile făcute pe aceleași probe cu spectrofotometrul american AAS-IL 351.

Pentru calculul abaterilor s-a folosit for-

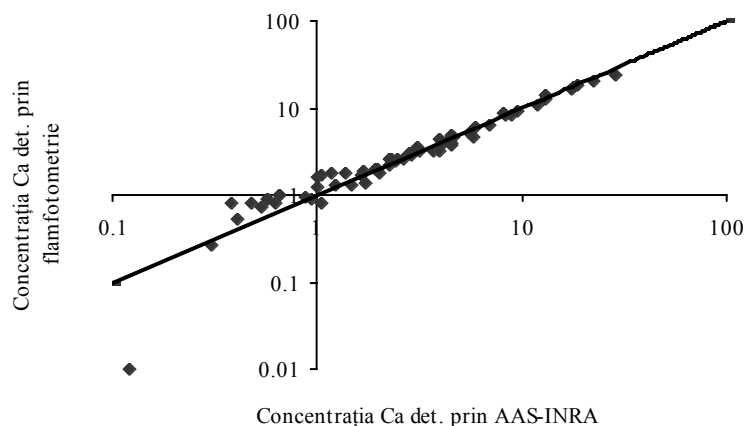


Fig. 6. Corelația între concentrațiile ionului Ca obținute cu flamfotometrul, respectiv cu AAS IL 351 SUA, reprezentată în scară logaritmică
Correlation between the concentrations of the Ca ion obtained with the flamephotometer, respectively with AAS IL 351 USA, represented in logarithmic scale

mula:

$$A\% = \frac{C_2 - C_1}{C_1} \cdot 100$$

în care :

A % - abaterea procentuală;

C1 - concentrația determinată cu spectrofotometrul american;

C2 - concentrația determinată cu spectrofotometrul românesc sau cu flamfotometrul.

Se constată, pentru toți ionii analizați (Na, Mg, K și Ca), că la valori scăzute ale concentrațiilor abaterile sunt mai mari decât cele înregistrate la concentrații ridicate.

În tabelul 2 s-au sintetizat abaterile pentru fiecare ion determinat, în funcție de domeniul concentrației medii a probei în ionul respectiv.

4. Concluzii

În urma analizelor s-a constatat că limita de detecție pentru ionul Mg^{2+} , obținută cu

spectrometrul AAS IL 351, a fost aceeași cu cea obținută cu spectrofotometrul românesc SAA 01, în timp ce pentru ionul Na^+ , limita de detecție s-a redus la jumătate. În cazul ionilor K^+ și Ca^{2+} , limitele de detecție s-au redus de trei ori, respectiv de aproximativ zece ori atunci când s-a folosit spectrofotometrul AAS IL 351, comparativ cu flamfotometrul.

Pentru ionul sodiu s-au calculat abateri de $\pm 30\%$ pentru probele cu concentrații mai mici de 0,5 mg/l, abateri de $\pm 20\%$ pentru concentrații ale probelor de 0,5-1,0 mg/l și abateri mai mici de $\pm 10\%$ pentru concentrații mai mari de 1 mg/l. Valorile concentrațiilor medii anuale decelate în teren liber au fost de 0,3-1,4 mg/l, iar sub coronament de 0,5-0,8 mg/l. Se poate concluziona că precizia de determinare a concentrației ionului de sodiu a fost, în medie, de $\pm 20\%$.

În cazul ionului Mg^{2+} , abaterile calculate au avut valori de $\pm 30\%$ sau mai mari pentru concentrații mai mici de 0,2 mg/l, abateri de $\pm 10\%$ pentru concentrații de 0,2-

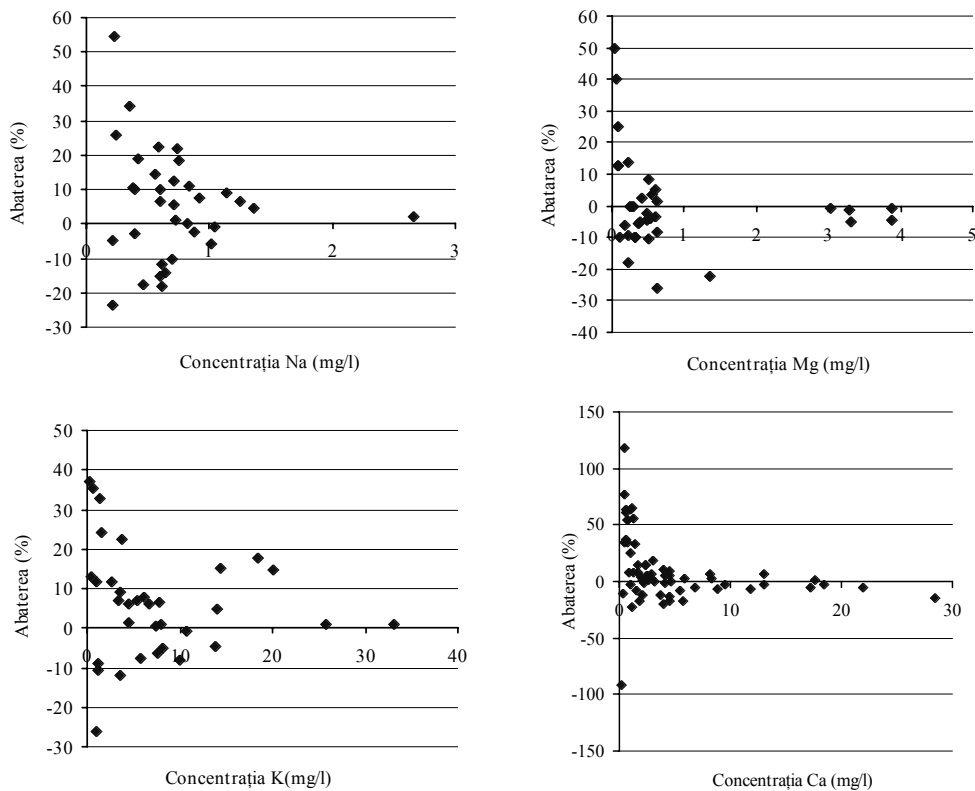


Fig. 7. Abaterrea concentrațiilor ionilor metalici determinate cu spectrofotometrul SAA românesc (Na, Mg) sau cu flamfotometrul (K, Ca) raportate la concentrațiile determinate cu spectrofotometrul AAS IL 351 SUA
 Deviations of the metallic ions concentrations determined with the romanian spectrophotometer SAA (Na, Mg) or with the flamephotometer (K, Ca) related to the concentrations determined with the spectrophotometer AAS IL 351 USA

1 mg/l și sub $\pm 10\%$ pentru concentrații mai mari de 1 mg/l în probele de precipitații analizate. Concentrațiile medii anuale în precipitațiile colectate în teren liber au fost cuprinse între 0,06 și 0,43 mg Mg/l, iar cele determinate în precipitațiile colectate sub coronament au avut valori de 0,12-1,4 mg/l.

Pentru concentrații ale potasiului mai mici de 2 mg/l abaterea medie este de $\pm 30\%$ sau chiar mai mare, pentru concentrații de 2-5 mg/l abaterea a fost mai mică de $\pm 20\%$, iar pentru concentrații mai mari de 5 mg/l abaterea scade la maximum $\pm 10\%$

față de valoarea decelată cu spectrometrul american. Domeniul de variație al concentrațiilor medii anuale al precipitațiilor a fost de 0,5-1,5 mg/l în teren liber și de 4-8,2 mg/l sub coronament (Barbu et al., 2000).

Este de remarcat deci că precizia de determinare a concentrațiilor precipitațiilor colectate în teren liber a fost afectată de erori mari ($\pm 30\%$), iar a celor colectate din pădure (sub coronament) de erori reduse ($\pm 10\%$ sau chiar mai puțin).

Abaterile decelate în cazul ionului Ca au fost de peste $\pm 50\%$ pentru concentrații

Tabelul 2. Abaterile concentrațiilor la măsurătorile efectuate cu spectrometrul românesc sau cu flamfotometrul față de măsurătorile făcute cu spectrometrul american

Deviations of the concentrations of metallic ions for the measurements made with the romanian spectrophotometer or with the flamephotometer related to those made with the american spectrophotometer

Ionul	Abateri maxime (\pm %) la concentrația (mg/l) de . . .				
	< 0,5	0,5 - 1,0	1,1 - 2	2,1 - 5	> 5
K ⁺	± 40	± 30	± 30	± 20	± 10
Ca ²⁺	± 100	± 70	± 50	± 20	± 10
Na ⁺	± 30	± 20	± 10	± 5	± 2
Mg ²⁺	± 20	± 10	± 10	± 5	-

S-a hașurat domeniul concentrațiilor medii anuale
Hatched - the field of mean annual concentrations

ale probei mai mici de 2 mg/l, de ± 20 % pentru concentrații de 2-5 mg/l și sub ± 10 % pentru concentrații mai mari de 5 mg/l. Domeniul de variație al concentrației medii anuale a ionului de Ca în precipitațiile măsurate în teren liber a fost de 1-3,5 mg/l iar în pădure (sub coronament) de 1,7-4,2 mg/l. Deci precizia de determinare a fost afectată de erori de 20 % în teren liber și de circa 10 % sub coronament.

Bibliografie

- Anonymous, 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, Programme Coordinating Centres, Hamburg, Praque, 177 p.
- Barbu, I., Iacoban, C., Popa, I., 2000. Monitorul intensiv al depunerilor atmosferice în perioada anilor 1997-1998 în 7 ecosisteme forestiere din

România, Revista Pădurilor 4: 16-20.

Iacoban, C., 1999. Rezultatele obținute în cadrul proiectului AQUACON la analiza probelor de precipitații și a apelor de suprafață de către laboratorul I.C.A.S. Câmpulung Moldovenesc, Bucovina forestieră 1-2, 25 -33

Iacoban, C., 2000. Comparabilitatea rezultatelor obținute la analiza unor parametri ai apelor de precipitații, Bucovina Forestieră 2: 3-14.

Summary

The comparison between the concentrations of metallic ions obtained in the same laboratory using different apparatus

In the framework of ICP Forests, within the period 1997-1999, the concentrations of Na and Mg in precipitation samples collected in open field and under the wood canopy were determined in the laboratory of ICAS Campulung by atomic absorption spectrophotometry, using a spectrophotometer produced in Romania in 1980. The concentrations of Ca and K for the same period and samples were determined by flame ionization, using an apparatus produced in Est Germany in 1970.

Beginning with 2000 until 2004, the concentrations of the four metallic ions were determined only by atomic absorption spectrophotometry, using a spectrophotometer produced in USA in 1975 and donate to the laboratory of ICAS Campulung by INRA Nancy.

In order to provide the comparability of the results obtained in time, the detection limits obtained were compared and 38 samples were analysed in parallel with the specific apparatus used within the two periods of measurements. The detection limit was the same for Mg, but much lower for Na (twice), K (tree times) and Ca (ten times) with the apparatus used in 2000-2004 than that used in 1997-1999.

The lowest deviations were obtain for Mg ($< \pm 20\%$) and Na ($< \pm 30$), because for these ions was used the same method (atomic absorption spectrophotometry), but different apparatus. For K and Ca were used different methods (flame ionization and respectively, atomic absorption spectrophotometry) and apparatus, so the deviations were higher (up to ± 100 and respectively up to ± 40

%).

Keywords: metallic ions, atomic absorption spectrophotometry, flame ionization

Autorii. Ing. Carmen Iacoban - cercetător principal III, activează în cadrul Stațiunii Experimentale de Cultura Molidului, Calea Bucovinei 73, 750125 Câmpulung Moldovenesc, jud. Suceava. E-mail: iacoban.carmen@icassv.ro

Dr. ing. Ion Barbu - cercetător principal I, activează în cadrul Stațiunii Experimentale de Cultura Molidului, Calea Bucovinei 73, 750125 Câmpulung Moldovenesc, jud. Suceava. E-mail: barbu.ion@icassv.ro

Prof.dr.ing. Matei Macoveanu activează la Catedra de Ingineria Mediului, Facultatea de Chimie Industrială - Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" - Iași.