

ASPECTE PRIVIND REPETITIVITATEA ȘI REPETABILITATEA REZULTATELOR OBTINUTE LA ANALIZA UNOR PARAMETRI AI APELOR DE PRECIPITAȚII

Chim. Carmen Iacoban
Stațiunea Experimentală
de Cultura Moldului
Câmpulung Moldovenesc

La nivel european s-a lansat încă din 1977 un "Program de cooperare pentru evaluarea și monitorizarea efectelor poluării aerului asupra pădurilor".

În cadrul acestui program, un rol foarte important revine monitorizării depunerilor umede, acțiune demarată și în țara noastră începând cu 1995.

În prima fază s-a realizat dotarea laboratorului de chimie al Stațiunii Experimentale de Cultura Moldului Câmpulung Moldovenesc cu aparatura corespunzătoare și din noiembrie 1995 s-a început testarea metodelor de analiză, pe probe de zăpadă recoltate din zona Câmpulung Moldovenesc.

Pentru ca datele obținute să poată fi folosite în cadrul "Programului european de monitorizare", la stabilirea intrărilor de poluanți în ecosistemul forestier, este necesară asigurarea unei precizii cât mai ridicate. Aceasta poate fi apreciată prin intermediul repetitivității și repetabilității rezultatelor analizelor chimice.

Repetitivitatea reprezintă probabilitatea găsirii aceluiași rezultat de către aceeași persoană, lucrând cu aceeași metodă și în aceleași condiții.

Repetabilitatea reprezintă probabilitatea găsirii aceluiași rezultat, la diferență de câteva zile, de către persoane diferite.

Atât repetitivitatea cât și repetabilitatea sunt direct influențate de erorile de laborator.

Eroarea totală măsurată pe un număr reprezentativ de probe a întregii populații este suma erorilor determinate de: metoda analitică folosită ($\sigma_{\text{met.}}$), eterogenitatea probelor ($\sigma_{\text{eterog.}}$), alte erori întâmplătoare ($\sigma_{\text{întâmpl.}}$)

$$\sigma_{\text{tot}}^2 = \sigma_{\text{met}}^2 + \sigma_{\text{eterog}}^2 + \sigma_{\text{întâmpl}}^2$$

În această formulă, ponderea cea mai mare o au erorile datorate metodei analitice¹⁾ și diferă în funcție de metoda folosită.

Erorile datorate eterogenității probelor au valori de maxim 1-1,5 %.

Parametrii determinați și la care se va face referire în cele ce urmează sunt: pH, conductivitate și ionii SO_4^{2-} , NH_4^+ , Cl^- .

1. Repetitivitatea

În continuare se va pune în evidență repetitivitatea obținută pentru fiecare parametru, folosind abaterea standard sau abaterea relativă.

1.1 pH-ul. Pentru determinarea pH-ului s-a folosit un pHmetru de laborator tip WTW-537. S-au făcut câte 3 determinări de pH în aceeași zi și aceleași condiții, pentru 2 probe de zăpadă recoltate pe straturi, în perioada 5 - 7.02.1995, din zona Câmpulung Moldovenesc (tabelul nr. 1). Deoarece determinarea pH-ului nu implică operații speciale de laborator, repetitivitatea rezultatelor depinde de precizia aparatului și de neomogenitatea probei.

1.2 Conductivitatea s-a măsurat cu ajutorul conductometrului de la laborator, tip Jenway 4010. S-au analizat 15 probe, colectate din zona Câmpulung Mold. în perioada 4-8. 01. 1996, pentru care s-au făcut câte două determinări, în aceeași zi și aceleași condiții (tabelul nr. 2).

Pentru valori ale conductivității mai mici de 10 $\mu\text{S/cm}$, abaterile au valori de până la 20%; pentru valori mai mari de 20 $\mu\text{S/cm}$, abaterile sunt mai mici de 10%. Repetitivitatea rezultatelor este influențată și în acest caz de neomogenitatea probei și precizia aparatului.

Tabelul 1

Valorile pH-ului determinate în aceeași zi și în aceleași condiții

Nr. probă	Locul recoltării	Data recoltării	Data analizei	Valoarea pH-ului	x	$x_{\sigma_{n-1}}$	x_{σ_n}	s %
1	I Stațiune	5.11.1995	5.11.1995	5,03;4,99;5,01	5,01	0,020	0,016	0,4
	II "	"	"	5,63;5,66;5,69	5,66	0,030	0,024	0,5
2	I Bodea	"	6.11.1995	5,64;5,35;5,32	5,44	0,176	0,144	3
	II "	"	"	6,14;6,12;6,05	6,10	0,047	0,038	0,8
	III "	"	"	5,40;5,36;5,32	5,36	0,040	0,033	0,7
	I "	"	7.11.1995	6,89;6,55;6,53	6,66	0,202	0,165	3
	II "	"	"	6,24;6,13;6,26	6,21	0,070	0,057	1
	III "	"	"	5,45;5,88;6,24	5,86	0,395	0,323	7

Tabelul 2

Valori ale conductivității determinate în aceleași condiții

Nr. Probei	Locul recoltării	Data recoltării	Data analizei	Valoarea conductivității $\mu\text{S/cm}$		C_2-C_1 %
				C_1	C_2	C_1
22	I Valea Seacă	8.01.1996	23.01.1996	57,5	60,8	+ 6
	II "	"	"	31,6	32,5	+ 3
	III "	"	"	37,9	40,5	+ 7
	IV "	"	"	34,8	35,4	+ 2
	V "	"	"	39,7	40,5	+ 2
23	I C-lung Tihăraia	4.01.1996	23.01.1996	16,57	16,36	- 1
	II "	"	"	8,49	9,62	+ 13
	III "	"	"	12,75	12,85	+ 1
	IV "	"	"	5,88	7,05	+ 20
	V "	"	"	9,86	10,25	+ 4
24	I C-lung V.Seacă	"	"	15,65	17,23	+ 10
	II "	"	"	12,73	13,25	+ 4
	III "	"	"	16,50	17,60	+ 7
	IV "	"	"	29,5	29,80	+ 1
	V "	"	"	28,8	30,9	+ 7

Tabelul 3

 Valori ale concentrației ionului SO_4^{2-} determinate în aceleași condiții

Nr. prob.	Locul recoltării	Data recoltării	Data analizei	Concentrația SO_4^{2-} (mgS/l) (x)	x med.	$x_{\sigma_{n-1}}$	x_{σ}	s %
17	V. Seacă	17.12.95	19.01.96	0,284;0,368;0,340;0,270;0,326	0,318	0,040	0,036	13
18	"	"	"	0,605;0,633;0,535;0,521;0,605	0,579	0,049	0,044	8
19	"	"	"	0,787;0,745;0,759;0,731;0,815	0,767	0,033	0,030	4
20	"	"	"	0,787;0,731;0,815;0,801;0,843	0,795	0,041	0,037	5
21	"	"	"	0,899;0,829;0,927;0,954;0,996	0,921	0,063	0,056	7
22 V	"	8.01.96	30.01.96	1,04;1,00;0,85;0,975	0,966	0,082	0,071	8
23 II	Tihăraia	4.01.96	"	0,22;0,35;0,212;0,25	0,258	0,063	0,055	24
24 I	V. Seacă	"	"	0,440;0,437;0,525;0,400	0,450	0,053	0,046	12
26 III	Rarău	8.01.96	"	0,298;0,312;0,350;0,375	0,333	0,035	0,030	11

1.3 SO_4^{2-} . Pentru determinarea concentrației ionilor SO_4^{2-} s-a folosit metoda perclorat de Ba-thorin²⁾ și s-a lucrat la spectrofotometrul Jenway Ltd. Model 6100.

S-au făcut un număr de 4-5 determinări, pentru probe de zăpadă recoltate în perioada 17.XII.1995 - 08.I. 1996 (tabelul 3).

Se observă că abaterea standard scade odată cu creșterea concentrației ionului SO_4^{2-} .

Repetitivitatea rezultatelor în acest caz este influențată de erorile datorate: metodei analitice, eterogenității probei, preciziei de lucru în laborator, preciziei aparatului.

1.4 Cl^- . S-a folosit metoda cu tiocianat mercuric și ioni Fe^{3+} , lucrându-se la același spectrofotometru.

În tabelul 4 sunt prezentate concentrațiile în ioni Cl^- , pentru 9 probe recoltate în perioada 4-8.II.1995 din zona Câmpulung Moldovenesc, traseul Valea Seacă - Rarău.

Tabelul 4

Valori ale concentrației ionului Cl^- determinate în aceleași condiții

Nr. prob.	Locul recoltării	Data recoltării	Data analizei	Concentrația Cl^- (mg Cl^- /l)	x med.	$x_{\text{Gn-1}}$	x_{G}	S %
17	V. Seacă	17.12.95	19.01.96	0,601;0,601;0,751;0,631;0,751	0,667	0,078	0,069	12
18	"	"	"	3,208;2,969;3,268;2,909;3,088	3,088	0,152	0,136	5
19	"	"	"	2,489;2,189;2,309;2,219;2,429	2,327	0,130	0,116	6
20	"	"	"	1,590;1,470;1,430;1,470;1,680	1,548	0,089	0,079	6
21	"	"	"	2,429;2,159;1,159;2,219;2,399	2,273	0,131	0,117	6
22 I	"	8.01.96	1.02.96	4,560;4,660;4,430	4,550	0,115	0,094	2
II	"	"	"	2,660;2,840;2,869	2,787	0,110	0,090	4
III	"	"	"	3,170;3,290;3,270	3,243	0,064	0,052	2
IV	"	"	"	3,270;3,420;3,390	3,360	0,079	0,065	2
V	"	"	"	4,610;4,890;4,690;4,840;4,840	4,774	0,118	0,106	2
23 II	Tihăraia	4.01.96	"	0,780;0,840;0,710;0,730;0,680	0,748	0,063	0,056	8
24 I	V. Seacă	"	"	2,460;2,250;2,710;2,660;2,740	2,564	0,270	0,185	8
25 II	Poiana Sihăstriei	5.01.96	"	1,440;1,470;1,440;1,270	1,330	0,154	0,134	11
26 II	Rarău	8.01.96	"	1,370;1,270;1,220;1,010;1,190	1,212	0,132	0,118	11

Tabelul 5

Valori ale concentrației ionului NH_4^+ determinate în aceleași condiții

Nr. prob.	Locul recoltării	Data recoltării	Data analizei	Concentrația NH_4^+ (mg NH_4^+ /l)	x med.	$x_{\text{Gn-1}}$	x_{G}	S %
17	V. Seacă	7.12.95	19.01.96	0,579;0,559;0,553;0,592;0,592	0,575	0,018	0,016	3
18	"	"	"	0,448;0,409;0,422;0,422;0,441	0,428	0,016	0,014	4
19	"	"	"	0,428;0,396;0,415;0,415;0,422	0,415	0,012	0,011	3
20	"	"	"	0,781;0,716;0,736;0,723;0,736	0,738	0,025	0,023	3
21	"	"	"	1,095;1,056;1,030;1,069;1,076	1,065	0,024	0,022	2
24 I	"	4.01.96	26.01.96	1,110;1,170;1,065;1,327;1,150	1,164	0,099	0,089	8
II	"	"	"	0,791;0,850;0,804;0,902	0,837	0,050	0,043	6
III	"	"	"	0,770;0,720;0,710;0,790	0,747	0,039	0,033	5
IV	"	"	"	0,928;1,006;0,895;1,013	0,960	0,058	0,050	6
V	"	"	"	0,810;0,915;0,869;0,908	0,875	0,048	0,042	5
25 II	Poiana Sihăstriei	5.01.96	"	0,392;0,379;0,444;0,438	0,413	0,032	0,028	8
26 II	Rarău	8.01.96	"	0,288;0,340;0,313;0,313	0,313	0,021	0,018	7

S-a determinat concentrația ionului NH_4^+ pentru 12 probe recoltate în perioada 7.XII.95 – 1.I.96, din zona Câmpulung Moldovenesc traseul Valea Seacă-Rarău (tabelul 5).

Abaterea standard variază invers proporțional cu valoarea concentrațiilor, cu excep-

ția probei 24 I, la care s-au introdus erori suplimentare prin determinarea concentrației pe proba inițială și proba diluată.

Repetitivitatea rezultatelor este influențată de aceleași erori la SO_4^{2-} și în plus de eroarea datorată momentului în care se face

citirea extincției probelor, aceasta modificându-se foarte rapid.

2. Repetabilitatea

Pentru aprecierea repetabilității rezultatelor obținute în laboratorul nostru s-au făcut exerciții de intercalibrare cu alte laboratoare.

Parametrii ce caracterizează apele de precipitații se modifică în timp, de aceea este de preferat ca intercalările să se facă folosind probe sintetice.

Rezultatele obținute la două exerciții de intercalare sunt prezentate în tabelele 6 și 7.

Tabelul 6

Rezultatele analizelor chimice obținute pentru o probă sintetică în Laboratorul Stațiunii Câmpulung Mold. și Laboratorul APM Suceava

Para- metru	Lab. C-lung.	Lab. Suceava	$\frac{C_{ICAS}-C_{APM}}{C_{ICAS}}\%$
pH	5,62	5,55	+ 1
Cond. (μ S/cm)	175,7	151,7	+ 14
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	30,6	25,6	+ 16
Cl ⁻ (mg/l)	22,15	20,87	+ 5
NH ₄ ⁺ (mg/l)	7,57	7,0	+ 7

Tabelul 7

Rezultatele analizelor chimice obținute pentru două probe sintetice, în Laboratorul Stațiunii ICAS și Laboratorul din Nancy - Franța

Parametrul	Proba P ₅		$\frac{C_{C-lung}-C_{Nancy}}{C_{C-lung}}\%$	Proba M 60 A		$\frac{C_{C-lung}-C_{Nancy}}{C_{C-lung}}\%$
	C-lung	Nancy		C-lung	Nancy	
SO ₄ ²⁻ (mgS/l)	3,34	3,19	+ 5	1,8	2,05	- 14
Cl ⁻ (mg/l)	1,86	1,18	+ 36	2,68	2,68	0
Na ⁺ (mg/l)	-	-	-	2,19	1,705	+ 22

C - parametrul corespunzător fiecărei rubrici din tabel

3. Concluzii

Pentru asigurarea calității rezultatelor obținute, repetitivitatea și repetabilitatea lor trebuie îmbunătățită permanent, prin eliminarea sau măcar reducerea surselor de eroare, atât la recoltarea probelor în teren cât și la analizarea lor în laborator.

Repetitivitatea este evaluată permanent în laborator și poate fi îmbunătățită folosind pipete automate pentru dozarea reactivilor și apă bidistilată cu aceeași parametri. Repetabilitatea va fi verificată în continuare prin exerciții de intercalibrare, pe plan național și european.

Un astfel de exercițiu este în curs de desfășurare cu Laboratorul Institutului italian de Hidrobiologie, care realizează intercalibrări cu peste 100 de laboratoare.

Se vor continua și intercalările cu Laboratorul Agenției de Protecția Mediului-Suceava.

Bibliografie

1. Documenta dell'Istituto Italiani di Idrobiologia. Vol. 54, 1995. AQUACON - MedBas- Subproject N.6 ACID RAIN ANALYSIS. Intercomparison 1/94, p. 3
2. EMEP Manual for sampling and chemical analysis. 1996. Norwegian Institute for Air Research

Summary

Aspects of repetitivity and repetability of the results obtained analysing some parameters of rainfalls

In order to establish the deposition of pollutants in forest is very important to assure the repetitivity and repetability of the results of chemical analysis. Repetitivity is the probability that the same person find the same result, using the same method, in the same conditions. Repetability is the probability that two persons find the same result, in the course of some days. It can be established by intercomparison exercises with other laboratoires.