

Comparabilitatea rezultatelor obținute la analiza unor parametri ai apelor de precipitații

Carmen Iacoban

1. Introducere

Comparabilitatea rezultatelor obținute în cadrul Programului ICP Forests (International Co-ordinating Program on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests) este esențială pentru calitatea datelor privind depunerile atmosferice.

Parametrii fizico-chimici analizați pentru probele de precipitații colectate din teren liber și de sub coronamentul arborilor includ de obicei conductivitatea, pH-ul, alcalinitatea (pentru probele cu $\text{pH} > 5$), SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ și N_{total} . Laboratoarele trebuie să utilizeze metode de recoltare, de transport, de tratare și analizare a probelor conforme standardelor europene. Se recomandă analiza periodică a unor probe de referință și repetarea măsurătorilor pentru cel puțin 5 % din totalul probelor analizate (EMEP, 1995). Erorile analitice pentru principalii ioni, determinați cu aceeași metodă în același laborator sunt de obicei mai mici de 5 % (Diederer, 1988, citat de Draaijers, 1996). Repetabilitatea rezultatelor este mai redusă în cazul apropierei valorilor parametrilor de limita de detecție a echipamentului utilizat. În acest caz, erorile pot ajunge până la 20 % (Dierden, 1988, citat de Draaijers et al.,

1996; Draaijers, 1993).

Pentru a asigura calitatea rezultatelor obținute, laboratoarele trebuie să participe periodic la exerciții de intercalibrare cu alte laboratoare. Acestea permit evaluarea comparabilității rezultatelor și punerea în evidență a cauzelor abaterilor înregistrate.

Probele utilizate de obicei în exercițiile de intercalibrare sunt probe sintetice (simulate), iar exercițiile sunt coordonate de EMEP Integrated Monitoring, HELCOM sau PAPCOM (Programme Co-ordinating Centres, 1994).

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 de 20 %. Pentru probele cu concentrații apropiate de cele ale precipitațiilor din teren liber, abaterile înregistrate au atins până la 90 %.

Probele reale de precipitații, mai ales cele colectate de sub coronament prezintă însă o compoziție mult mai complexă decât probele sintetice. Ele pot avea un conținut destul de ridicat în substanță organică, care poate să interfereze la determinarea unor ioni,

iar concentrațiile anumitor ioni se modifică în timp. S-a considerat că rezultatele unui exercițiu de intercalibrare în care să se utilizeze probe reale de precipitații ar furniza informații mult mai veridice decât probele sintetice în aprecierea comparabilității rezultatelor obținute de laboratoarele implicate în Programul ICP Forests. În acest scop s-au analizat conținuturile în ioni NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ pentru 10 probe reale de precipitații, mai întâi în laboratorul ICAS Câmpulung Moldovenesc și apoi în laboratoarele INRA și CNRS – Nancy, Franța.

2. Material și metodă

Cele 10 probe analizate în prezentul exercițiu de intercalibrare au fost probe de precipitații neconservate, colectate din teren liber și de sub coronamentul pădurii din suprafețele de monitoring - nivel II, instalate în România. În tabelul 1 sunt prezentate suprafețele, locul și data recoltării probelor.

Criteriile care au determinat alegerea celor 10 probe au fost: (1) colectarea să fi

fost făcută cu fiecare din cele trei tipuri de captatori utilizați pentru colectarea precipitațiilor (jgheab, pungă, cilindru), (2) să existe cel puțin două probe colectate din aceeași suprafață experimentală la aceeași dată, dar cu captatori diferiți, pentru care s-au obținut diferențe semnificative la majoritatea parametrilor în laboratorul ICAS (pentru verificarea autenticității acestor diferențe) și (3) concentrațiile în ioni K^+ să acopere un interval cât mai larg, pentru a elimina dubiul existenței unor erori sistematice în determinarea acestui ion în laboratorul ICAS.

Metodele analitice folosite de cele trei laboratoare participante la exercițiul de intercalibrare sunt prezentate în tabelul 2.

În laboratorul ICAS ionii NO_3^- , SO_4^{2-} și Cl^- s-au determinat după maxim 30 de zile de la data recoltării, iar ionii metalici într-un interval de timp de 10-90 de zile după recoltare. Pentru analize s-au folosit reactivi de puritate analitică produși de firmele MERK și FLUKA. Soluțiile standard s-au preparat prin cântărire, conform instrucțiunilor manualului EMEP, pentru fiecare element. S-a utilizat apă distilată produsă de distilatorul existent în dotarea laboratorului,

Tabelul 1. Date privind locul și data recoltării celor 10 probe analizate în exercițiul de intercalibrare
Data concerning the place and the day of collection for the 10 samples analysed in the inter-comparison exercise

Nr. probei în baza de date ICAS C-lung Mold.	Nr. probă în eșantion	SE din care a fost recoltată proba	Locul recoltării	Tip de captator	Data recoltării
2330	1	Ștefănești	Sub coronament	Cilindru	2.12.1998
2332	2	Ștefănești	Sub coronament	Jgheab	2.12.1998
2335	3	Ștefănești	Teren liber	Jgheab	2.12.1998
2651	4	Solca	Sub coronament molid	Pungă	17.05.1999
2654	5	Solca	Teren liber	Pungă	17.05.1999
2649	6	Solca	Sub coronament brad	Jgheab	17.05.1999
2816	7	Fundata	Sub coronament	Jgheab	1.06.1999
2697	8	Mihăiești	Teren liber	Pungă	16.05.1999
2637	9	Rarău	Sub coronament	Cilindru	17.05.1999
2624	10	Deia	Sub coronament	Cilindru	14.05.1999

Tabelul 2. Metodele de analiză folosite pentru determinarea parametrilor celor 10 probe de precipitații în laboratorul ICAS Câmpulung Moldovenesc, laboratoarele INRA și CNRS Nancy, Franța și metodele de analiză recomandate de manualul ICP Forests
Methods of chemical analysis used to determine the parameters of the 10 precipitation samples in the laboratory ICAS Câmpulung Moldovenesc, laboratories INRA and CNRS Nancy France and the methods recommended by the Manual ICP Forest

Para- metru	Metoda analitică utilizată			Metoda recomandată de ICP Forests
	ICAS Câmpulung	INRA	CNRS	
S- SO ₄ ²⁻	Spectrofotometrie (SP) - metoda thorin	Spectrofotometrie ICP - secvențială	Cromatografie ionică (CI) ICP - simultană	Cromatografie ionică (CI)
Cl ⁻	Spectrofotometrie (SP) - metoda cu tiocianat mercuric	-	Cromatografie ionică (CI)	Cromatografie ionică (CI)
NO ₃ ⁻	Spectrofotometrie (SP) - metoda cu salicilat de sodiu	-	Cromatografie ionică (CI)	Cromatografie ionică (CI)
Ca ²⁺	Flamfotometrie (FI)	Spectrofotometrie ICP - secvențială	Spectrofotometrie cu absorbție atomică (AAS)	Spectrofotometrie cu absorbție atomică (AAS)
Mg ²⁺	Spectrofotometrie cu absorbție atomică (AAS)	Spectrofotometrie ICP - secvențială	Spectrofotometrie cu absorbție atomică (AAS)	Spectrofotometrie cu absorbție atomică (AAS)
K ⁺	Flamfotometrie (FI)	Spectrofotometrie ICP - secvențială	Spectrofotometrie cu absorbție atomică (AAS) Spectrofotometrie cu emisie atomică (AES)	Spectrofotometrie cu absorbție atomică (AAS)
Na ⁺	Spectrofotometrie cu absorbție atomică (AAS)	Spectrofotometrie ICP - secvențială	Spectrofotometrie cu absorbție atomică (AAS) Spectrofotometrie cu emisie atomică (AES)	Spectrofotometrie cu absorbție atomică (AAS)

având conductivitatea de 2,8-4 mS/cm, și conținând deci urme de ioni minerali. Conductivitatea apei bidistilate ce se recomandă a fi utilizată conform manualului EMEP ar trebui să fie mai mică de 0,5 μS/cm.

În cele două laboratoare franceze, analizele au fost efectuate în perioada 20.09-6.10.1999. La determinarea ionilor metalici și a sulfului prin ICP s-a utilizat aceeași serie de etaloane, preparată din soluții standard produse de firma MERK. În cazul determinărilor făcute în laboratorul CNRS prin cromatografie ionică, pentru ionii NO₃⁻

SO₄²⁻ și Cl⁻ s-au folosit standarde certificate (CRM) de către „Standards Measurements and Testing Programme” al Comisiei Comunității Europene (Mosello et. al., 1999). Apa distilată utilizată în cele două laboratoare franceze a fost ultrapură, cu o conductivitate sub 0,5 mS/cm.

3. Rezultate obținute

Măsurătorile concentrațiilor unor ioni minerali din apele de precipitații făcute în

cele trei laboratoare au permis punerea în evidență a comparabilității rezultatelor obținute care va fi discutată în cele ce urmează.

Ionul Cl^-

Analizând abaterile obținute pentru concentrația acestui anion, precum și dreapta de corelație din fig. 1, se constată că există o foarte ușoară tendință de subestimare a rezultatelor în laboratorul ICAS comparativ cu Laboratorul CNRS, mai accentuată la valori sub 1 mg Cl^-/l . Acest fapt se datorează prezenței urmelor de ioni Cl^- în apa distilată folosită în laboratorul ICAS și faptului că extincția probei oarbe se scade din extincția fiecărui etalon și a fiecărei probe analizate.

Se poate aprecia că abaterile se situează în limite acceptabile, având în vedere că dreapta de corelație este foarte apropiată de dreapta 1:1.

Ionul NO_3^-

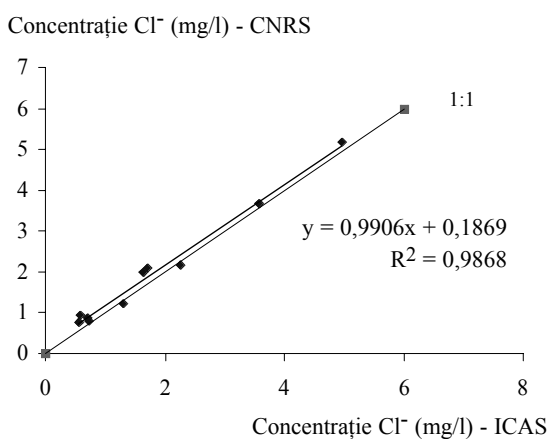


Fig.1. Corelația între concentrațiile ionului Cl^- determinate prin cromatografie ionică la CNRS și prin spectrofotometrie la ICAS
Correlation between concentrations of ion Cl^- determined by ion chromatography at CNRS (France) and by spectrophotometry at ICAS (Romania)

La acest ion se constată abateri foarte ridicate, explicabile prin transformarea în timp a compușilor cu azot prezenți în probele de precipitații. Draaijers et al. (1996) au pus în evidență atât creșteri, cât și reduceri ale concentrațiilor compușilor cu azot pe perioada păstrării lor, funcție de tipul de alge, bacterii și mici fragmente prezente în recipientul cu probă. Modificarea în timp a concentrației ionului NO_3^- constituie una din cauzele care nu permit utilizarea probelor reale de precipitații în exercițiile de intercalibrare.

În laboratorul ICAS Câmpulung s-a pus în evidență tendința de creștere în timp a concentrației ionului NO_3^- pentru 64 % din cele 226 probe reale de precipitații reanalizate la intervale de 3-90 zile de la recoltare (Barbu et al., 1999). Această tendință s-a constatat și în prezentul exercițiu de intercalibrare, după cum reiese din ecuația dreptei de corelație și din poziția ei față de dreapta 1:1 (fig. 2).

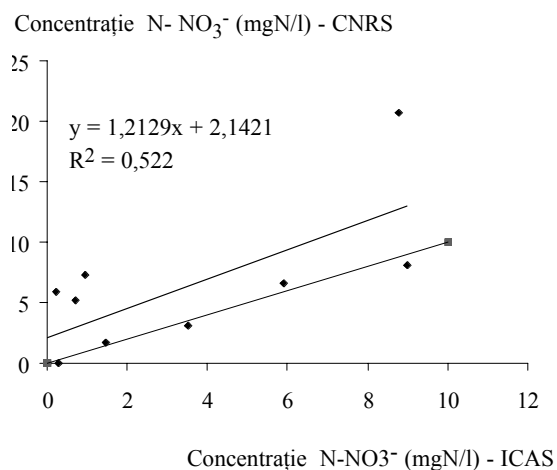


Fig.2. Corelația între concentrațiile ionului N-NO_3^- determinate prin cromatografie ionică la CNRS și prin spectrofotometrie la ICAS
Correlation between concentrations of ion N-NO_3^- determined by ion chromatography at CNRS (France) and by spectrophotometry at ICAS (Romania)

La analizarea acestui ion în cadrul exercițiilor de intercalibrare AQUACON (Iacoban, 1999) laboratorul ICAS a obținut rezultate foarte bune (abateri sub 20 % pentru concentrații peste 0,2 mg N-NO₃/l).

Pentru probele recoltate și analizate în laboratorul ICAS la un moment mai apropiat de cel al analizării în laboratorul CNRS, abaterile înregistrate pentru concentrațiile NO₃⁻ sunt reduse.

Ionul SO₄²⁺

Rezultatele obținute la analiza ionului sulfat prin cromatografie ionică și spectrofotometrie, respectiv a sulfului total prin ICP și abaterile înregistrate în cele trei laboratoare sunt prezentate în tabelul 4. Analizând datele prezentate în acest tabel și dispunerea valorilor obținute în raport cu dreapta 1:1 (fig. 3-4), se constată că pentru concentrații mai mici de 3,5 mg S/l, rezultatele obținute în laboratorul ICAS sunt foarte apropiate de rezultatele obținute în laboratoarele franceze, indiferent de metoda de analiză utilizată.

La valori ale concentrației în ioni

S-SO₄²⁻ mai mari de 3,5 mgS/l (probele 2 și 3), se constată o supraestimare a rezultatelor în laboratorul ICAS comparativ cu cele obținute la CNRS și INRA Nancy. Aceasta se datorează valabilității curbei de etalonare utilizate la ICAS până la concentrații de 3,5 mg S-SO₄²⁻/l. Pentru probele cu concentrații mai ridicate este necesară diluarea probei, ceea ce implică introducerea unei cantități suplimentare de ioni sulfat din apa distilată.

În cazul celor 10 probe sintetice analizate în cadrul exercițiilor de intercalibrare AQUACON (Iacoban, 1999) abaterile s-au situat în intervalul ±5 % pentru șapte din probele analizate, cu concentrații cuprinse între 0,5 și 23 mg S-SO₄²⁻/l. Pentru o singură probă cu conținut în ioni sulfat mai mic de 1 mgS/l, rezultatul obținut în laboratorul ICAS a fost cu 23 % mai mic decât cel obținut în laboratoarele de referință. La analiza a două probe cu concentrații cuprinse între 3,5 și 4,5 mg S-SO₄²⁻/l, rezultatele au fost supraestimate cu 17, respectiv 25 % în laboratorul ICAS față de laboratoarele de referință.

Tabelul 4. Concentrațiile ionului SO₄²⁻, exprimate în mgS/l, obținute în laboratorul ICAS Câmpulung Moldovenesc și laboratoarele INRA și CNRS Nancy, Franța pentru 10 probe de precipitații și abaterile înregistrate

Concentrations of the ion SO₄²⁻, expressed in mgS/l, obtained in the laboratory ICAS Câmpulung Moldovenesc and the laboratories CNRS and INRA Nancy, France for 10 precipitation samples and the deviations registered

Nr probă	ICAS (C ₁) SP	CNR S (C ₂) CI	INRA (C ₃) ICP	CNR S (C ₄) ICP	$\frac{(C_1 - C_2) \cdot 100}{C_2}$	$\frac{(C_1 - C_3) \cdot 100}{C_3}$	$\frac{(C_1 - C_4) \cdot 100}{C_4}$	$\frac{(C_2 - C_3) \cdot 100}{C_3}$	$\frac{(C_2 - C_4) \cdot 100}{C_4}$	$\frac{(C_3 - C_4) \cdot 100}{C_4}$
1	2.89	2.75	3.37	3.03	+5	-14	-5	-18	-9	+11
2	5.32	4.01	4.79	4.23	+33	+11	+26	-16	-5	+13
3	6.16	5.02	5.55	4.87	+23	+11	+26	-10	+3	+14
4	2.41	2.37	2.99	2.58	+2	-19	-7	-21	-8	+16
5	1.26	1.27	1.48	1.33	-1	-15	-5	-14	-4	+11
6	3.57	3.58	4.15	3.8	0	-14	-6	-13	-6	+9
7	1.9	2.06	2.48	2.31	-8	-23	-18	-17	-11	+7
8	1.56	1.46	1.74	1.69	+7	-10	-8	-16	-14	+3
9	2.22	1.92	2.19	2.08	+16	+1	+7	-12	-8	+5
10	2.92	2.94	3.39	3.23	-1	-14	-10	-13	-9	+5

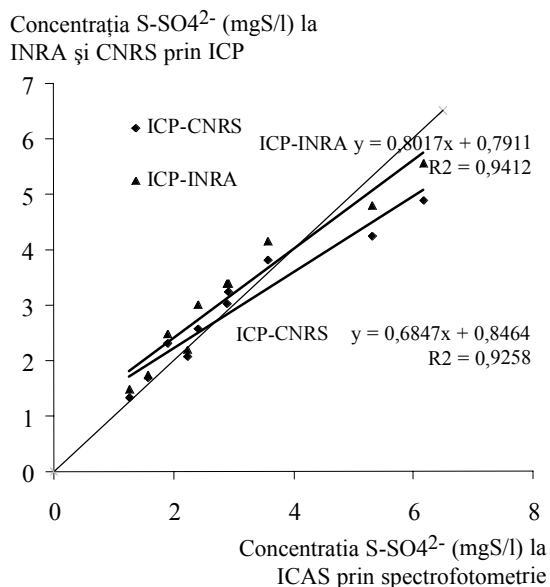


Fig. 3. Corelația între concentrațiile ionului S-SO₄²⁻ respectiv sulfului total exprimate în mg/l, obținute în laboratorul ICAS și în laboratoarele INRA și CNRS pentru 10 probe de precipitații și abaterile înregistrate
Correlation between concentrations of the S-SO₄²⁻ ion, respectively the total sulphur, expressed in mgS/l, determined at the ICAS laboratory and at INRA and CNRS laboratories and the deviations registered

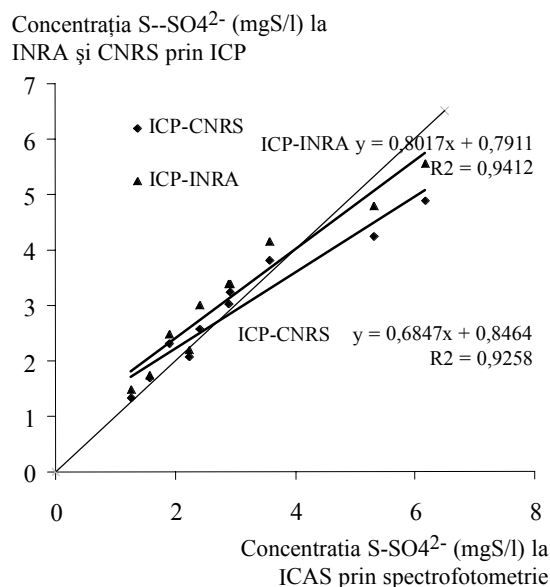


Fig.4. Corelația între concentrațiile ionului S-SO₄²⁻ determinate prin cromatografie ionică la CNRS și prin spectrofotometrie la ICAS
Correlation between concentrations of the SO₄²⁻ ion determined by ion chromatography at CNRS (France) and by spectrophotometry at ICAS (Romania)

Deoarece laboratoarele INRA și CNRS au determinat conținutul în sulf total prezent în probele de precipitații prin metoda ICP, în fig. 4 s-a reprezentat corelația dintre concentrațiile în ioni S-SO₄²⁻ obținute prin cromatografie ionică la CNRS și, respectiv spectrofotometrie la ICAS.

Se constată că în prezentul exercițiu de intercalibrare, deși laboratoarele CNRS și INRA au folosit aceeași metodă de analiză și aceleași soluții standard, rezultatele obținute în laboratorul INRA sunt sistematic mai mari decât cele determinate în laboratorul CNRS.

Ionul Mg²⁺

Analizând datele prezentate în tabelul 5

și în fig. 5, se constată o tendință de supraestimare a rezultatelor obținute în laboratorul ICAS în comparație cu cele două laboratoare franceze, mai accentuată în raport cu laboratorul CNRS care a utilizat aceeași metodă de determinare (spectrofotometrie cu absorbție atomică - AAS). Rezultatele laboratorului ICAS sunt mai bine corelate cu cele obținute la laboratorul INRA prin spectrofotometrie ICP, deși se constată și în acest caz tendința de supraestimare.

Aceasta se poate datora diferențelor între modurile de preparare a soluțiilor de etalonare și anume: prin cântărire, în laboratorul ICAS și, respectiv din soluții standard (MERK), în laboratoarele franceze.

Rezultatele obținute de laboratorul ICAS

Tabelul 5. Concentrațiile ionului Mg^{2+} , exprimate în mg/l, obținute în laboratorul ICAS Câmpulung Moldovenesc și laboratoarele INRA și CNRS Nancy, Franța pentru 10 probe de precipitații și abaterile înregistrate

Concentrations of the Mg^{2+} ion, expressed in mg/l, obtained in the laboratory ICAS Campulung Moldovenesc and the Laboratories CNRS and INRA Nancy, France for 10 precipitation samples and the deviations registered

Număr probă	ICAS(C_1) AAS	CNRS(C_2) AAS	INRA(C_3) ICP	$\frac{(C_1 - C_2) \cdot 100}{C_2}$	$\frac{(C_1 - C_4) \cdot 100}{C_4}$	$\frac{(C_2 - C_3) \cdot 100}{C_3}$
1	1.61	1.54	1.48	+5	+9	+4
2	2.97	2.34	2.75	+27	+8	-15
3	0.70	0.35	0.41	+100	+71	-15
4	0.53	0.41	0.44	+29	+20	-7
5	0.10	0.14	0.12	-29	-17	+17
6	0.85	0.61	0.62	+39	+37	-2
7	0.39	0.32	0.34	+22	+15	-6
8	0.03	0.08	0.01	-62	+200	+700
9	0.31	0.24	0.26	+29	+19	-8
10	0.54	0.40	0.42	+35	+29	-5

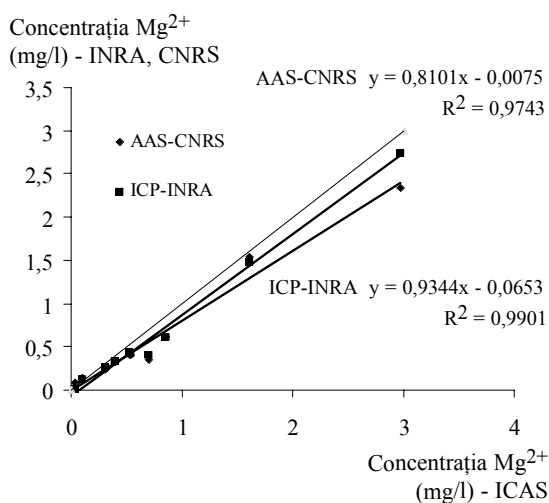


Fig. 5. Corelația între concentrațiile ionului Mg^{2+} , exprimate în mg/l, determinate prin AAS la laboratorul ICAS, prin AAS la laboratorul CNRS și prin ICP la laboratorul INRA
Correlation between concentrations of the Mg^{2+} ion, expressed in mg/l, determined by AAS at the ICAS laboratory, AAS at the CNRS laboratory and ICP at the INRA laboratory

în cadrul Proiectului AQUACON au pus în evidență abateri pozitive și negative față de laboratorul de referință, situate în domeniul $\pm 20\%$, pentru concentrații peste 0,11 mg Mg/l , deci nu poate fi vorba de o supraestimare sistematică a acestui ion.

Ionul Ca^{2+}

Analizând datele din tabelul 6 și graficele din fig. 6, se constată o tendință de supraestimare a rezultatelor prin metoda flamfotometriei folosită în laboratorul ICAS, comparativ cu rezultatele obținute prin AAS la CNRS, mai ales la concentrații sub 3 mg Ca/l . Metoda AAS folosită la CNRS este cea recomandată de manualul ICP Forests. Tendința de supraestimare s-a constatat și la exercițiile AQUACON și se datorează limitei de detecție ridicată (1,1 mg Ca/l) și coeficientului de variație a concentrației peste 40% a acestui ion la concentrații sub 4 mg/l (Barbu et al., 1997).

Rezultatele laboratorului ICAS sunt mai slab corelate cu cele ale laboratorului INRA, care a utilizat metoda spectrometriei

Tabelul 6. Concentrațiile ionului Ca²⁺, exprimate în mg/l, obținute în laboratorul ICAS Câmpulung Moldovenesc și laboratoarele INRA și CNRS Nancy, Franța pentru 10 probe de precipitații și abaterile înregistrate
 Concentrations of the Ca²⁺ ion, expressed in mg/l, obtained in the laboratory ICAS Campulung Moldovenesc and the laboratories CNRS and INRA Nancy, France for 10 precipitation samples and the deviations registered

Număr probă	ICAS (C ₁) FI	CNRS (C ₂) AAS	INRA (C ₃) ICP	$\frac{(C_1 - C_2) \cdot 100}{C_2}$	$\frac{(C_1 - C_4) \cdot 100}{C_4}$	$\frac{(C_2 - C_3) \cdot 100}{C_3}$
1	5.89	5.74	5.35	+3	+10	+7
2	12.80	14.85	13.38	-14	-4	+11
3	6.50	6.31	5.03	+3	+29	+25
4	1.00	1.41	1.77	-29	-43	-20
5	1.09	0.94	0.98	+14	+11	-4
6	4.00	3.37	3.35	+19	+19	0
7	2.30	1.68	1.86	+37	+24	-10
8	0.50	0.13	0.23	+284	+117	-43
9	1.26	1.39	1.43	-9	-12	-3
10	3.00	2.39	2.27	+26	+32	+5

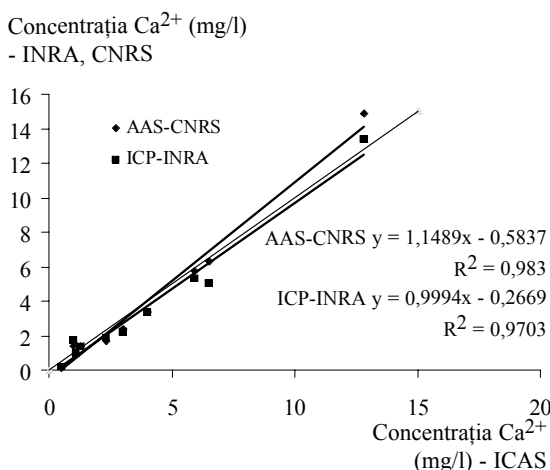


Fig. 6. Corelația între concentrațiile ionului Ca²⁺, exprimate în mg/l, determinate prin AAS la laboratorul ICAS, prin AAS la laboratorul CNRS și prin ICP la laboratorul INRA
 Correlation between concentrations of the Ca²⁺ ion, expressed in mg/l, determined by AAS at the ICAS laboratory, AAS at the CNRS laboratory and ICP at the INRA laboratory

ICP.

Ionul K⁺

Dintre toți ionii analizați, cele mai bune

rezultate s-au obținute pentru ionul potasiu, abaterile încadrându-se în domeniul ± 15 %, raportat la cele două laboratoare și cele trei metode folosite, după cum se constată analizând datele din tabelul 7. Cel mai ridicat coeficient de corelație (fig. 7) s-a obținut între rezultatele laboratorului ICAS (prin metoda AAS) și laboratorul INRA (prin metoda ICP). Foarte bine corelate sunt și rezultatele obținute prin spectrofotometrie absorbție atomică (AAS) la ICAS cu cele obținute prin spectrofotometrie cu emisie atomică (AES) la CNRS.

Ionul Na⁺

Valorile obținute în laboratorul ICAS pentru concentrațiile acestui ion, folosind spectrofotometria cu absorbție atomică (AAS) sunt cel mai bine corelate cu cele obținute în laboratorul CNRS prin spectrofotometrie cu emisie atomică (AES), abaterile înregistrate fiind mai mici de ±20 % (tabelul 8 și fig. 8). Se constată o ușoară tendință de supraestimare a concentrației Na⁺ în laboratorul ICAS comparativ cu rezultatele obținute în laboratorul CNRS. Se

Tabelul 7. Concentrațiile ionului K^+ , exprimate în mg/l, obținute în laboratorul ICAS Câmpulung Moldovenesc și laboratoarele INRA și CNRS Nancy, Franța pentru 10 probe de precipitații și abaterile înregistrate

Concentrations of the K^+ ion, expressed in mg/l, obtained in the Laboratory ICAS Campulung Moldovenesc and the Laboratories CNRS and INRA Nancy, France for 10 precipitation samples and the deviations registered

Nr. probă	ICAS (C ₁) FI	CNRS (C ₂) AAS	CNRS (C ₃) AES	INRA (C ₄) ICP	$\frac{(C_1 - C_2) \cdot 100}{C_2}$	$\frac{(C_1 - C_3) \cdot 100}{C_3}$	$\frac{(C_1 - C_4) \cdot 100}{C_4}$	$\frac{(C_2 - C_3) \cdot 100}{C_3}$	$\frac{(C_2 - C_4) \cdot 100}{C_4}$	$\frac{(C_3 - C_4) \cdot 100}{C_4}$
1	6,28	6,62	6,70	6,62	-5	-6	-5	-1	0	-2
2	9,00	8,70	8,75	9,37	+3	+3	-4	0	-7	-7
3	0,78	0,70	0,76	0,75	+11	+3	+4	-8	-7	+1
4	15,84	13,79	16,6	14,6	+15	-5	+8	-17	-5	+14
5	1,39	1,34	1,53	1,50	+4	-9	-7	-12	-11	+2
6	10,14	9,63	10,50	9,75	+5	-3	-4	-8	-1	+8
7	8,20	8,58	7,50	8,53	-4	+9	-4	+14	0	-12
8	1,05	0,92	1,02	0,98	+14	+3	+7	-10	-6	+4
9	3,32	3,13	3,51	3,34	+6	-5	0	-11	-6	+5
10	3,61	3,44	3,75	3,64	+5	-4	-1	-8	-5	+3

Concentrația K^+ (mg/l) - AAS și AES (CNRS), ICP (INRA)

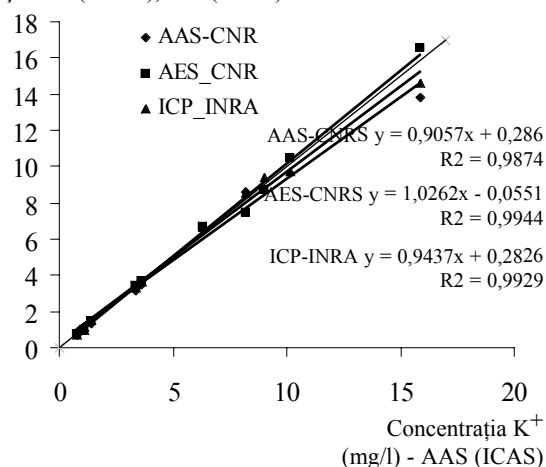


Fig. 7. Corelația între concentrațiile ionului K^+ , exprimate în mg/l, determinate prin AAS la laboratorul ICAS, prin AAS la laboratorul CNRS și prin ICP la laboratorul INRA
Correlation between concentrations of the K^+ ion, expressed in mg/l, determined by AAS at the ICAS laboratory, AAS at the CNRS laboratory and ICP at the INRA laboratory

remarcă și faptul că rezultatele obținute prin ICP în laboratorul INRA sunt sistematic mai mici decât cele determinate prin AAS la

ICAS sau prin AAS și AES la CNRS (coloanele 8, 10 și 11 din tabelul 8). Se poate afirma deci că există o tendință de subestimare a concentrației acestui ion prin ICP comparativ cu metodele AAS sau AES, deoarece acest lucru s-a constatat atât în cazul utilizării unor soluții standard diferite (coloana 8, tabelul 8), cât și atunci când s-au folosit aceleași soluții standard (coloanele 10 și 11, tabelul 8).

4. Concluzii

Între concentrațiile probelor 1 și 2, colectate cu captatori diferiți, există diferențe semnificative pentru toți ionii determinați, raportul acestora fiind cuprins între 1,5 și 2; aceste diferențe au fost confirmate de cele două laboratoare franceze și se pot datora direcției de cădere a precipitațiilor, precum și variabilității spațiale a acestora.

Concentrațiile ionului K deși au acoperit un domeniu larg, au fost foarte bine corelate cu cele obținute în laboratoarele franceze, iar abaterile rezultatelor obținute

Tabelul 8. Concentrațiile ionului Na⁺, exprimate în mg/l, obținute în laboratorul ICAS Câmpulung Moldovenesc și laboratoarele INRA și CNRS Nancy, Franța pentru 10 probe de precipitații și abaterile înregistrate

Concentrations of the Na⁺ ion, expressed in mg/l, obtained in the laboratory ICAS Campulung Moldovenesc and the laboratories CNRS and INRA Nancy, France for 10 precipitation samples and the deviations registered

Nr probă	ICAS (C ₁) AAS	CNRS (C ₂) AAS	CNRS (C ₃) AES	INRA (C ₄) ICP	$\frac{(C_1 - C_2) \cdot 100}{C_2}$	$\frac{(C_1 - C_3) \cdot 100}{C_3}$	$\frac{(C_1 - C_4) \cdot 100}{C_4}$	$\frac{(C_2 - C_3) \cdot 100}{C_3}$	$\frac{(C_2 - C_4) \cdot 100}{C_4}$	$\frac{(C_3 - C_4) \cdot 100}{C_4}$
1	0,43	0,39	0,43	0,35	+10	0	+23	-9	+11	+23
2	0,89	0,73	0,83	0,73	+22	+7	+22	-12	0	+14
3	0,63	0,55	0,60	0,59	+14	+5	+7	-8	-7	+2
4	0,92	0,83	0,90	0,70	+11	+2	+31	-8	+19	+29
5	0,50	0,42	0,42	0,37	+16	+16	+35	0	+14	+14
6	0,65	0,59	0,61	0,53	+10	+7	+23	-3	+11	+15
7	0,34	0,39	0,39	0,31	-13	-13	+10	0	+26	+26
8	0,52	0,52	0,53	0,48	0	-2	+8	-2	+8	+10
9	0,42	0,38	0,37	0,31	+10	+13	+35	+3	+23	+19
10	0,38	0,39	0,39	0,33	-3	-3	+15	0	+18	+18

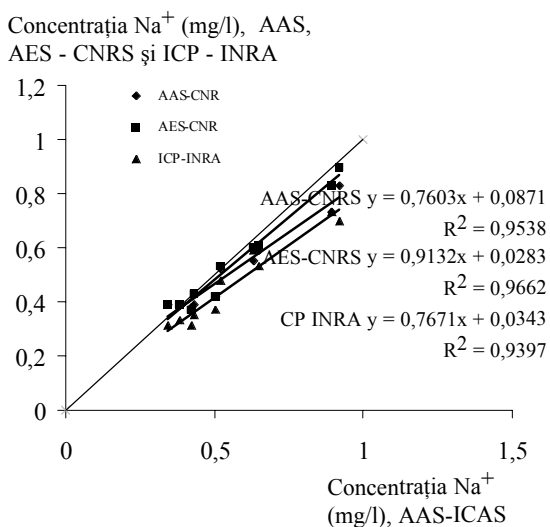


Fig. 8. Corelația între concentrațiile ionului Na⁺, exprimate în mg/l, determinate prin AAS la laboratorul ICAS, prin AAS la laboratorul CNRS și prin ICP la laboratorul INRA
Correlation between concentrations of the Na ion, expressed in mg/l, determined by AAS at the ICAS laboratory, AAS at the CNRS laboratory and ICP at the INRA laboratory

la ICAS raportate la cele de la INRA și CNRS nu au depășit 15 %, indiferent de

metoda analitică utilizată.

La determinarea conținutului în ioni Na⁺, cea mai bună corelație s-a obținut între rezultatele laboratorului ICAS, determinate prin spectrofotometrie cu absorbție atomică (AAS) și cele ale laboratorului CNRS, determinate prin spectrofotometrie cu emisie atomică (AES), ambele metode fiind recomandate de Manualul ICP Forests pentru determinarea acestui ion. Abaterile înregistrate în acest caz nu au depășit 16 %.

Pentru ionul SO₄²⁻, cu o singură excepție, s-au înregistrat abateri ale rezultatelor obținute la ICAS cuprinse în intervalul ±20 % pentru concentrații mai mici de 3,5 mg S-SO₄²⁻/l, indiferent de metoda utilizată de laboratoarele franceze. La concentrații mai ridicate decât această valoare s-a constatat o tendință de supraestimare, datorată diluării probelor în laboratorul ICAS.

Rezultatele obținute la determinarea conținutului în ioni Cl⁻ prin spectrofotometrie în laboratorul ICAS sunt comparabile cu cele obținute prin cromatografie ionică la CNRS, deși se costată o ușoară subestimare a valorilor în laboratorul ICAS.

Pentru ionul Ca^{2+} , abaterile rezultatelor obținute la ICAS se situează în intervalul $\pm 20\%$ față de cele determinate la CNRS prin AAS, pentru concentrații mai mari de 3 mg/l. Pentru concentrații mai mici, abaterile cresc odată cu apropierea de limita de detecție (1 mg Ca/l).

La determinarea concentrației ionului Mg^{2+} abaterile au atins în general valori de până la +40 %, fiind mai ridicate în apropierea limitei de detecție (0,03 mg Mg/l).

În cazul ionului NO_3^- , abaterile foarte mari se explică prin modificarea în timp a concentrației acestui ion.

Exercițiul de intercalibrare la care au participat cele trei laboratoare a permis verificarea unor ipoteze privind rezultatele obținute în laboratorul ICAS Câmpulung, precum și compararea performanțelor metodelor analitice folosite. În același timp, s-a pus în evidență faptul că rezultatele obținute de laboratorul ICAS sunt comparabile cu cele obținute de laboratoarele franceze, indiferent de metoda analitică utilizată.

Bibliografie

- Barbu, I., Iacoban, C., 1999. Armonizarea tehnicilor analitice care să permită supravegherea vătămărilor produse de poluare asupra speciilor forestiere. Referat științific parțial B24/1999, 99 p.
- 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.
- Draaijers, G. P. J., Crisman, J. W., Spranger, T., Wyers, G. P., 1996. The application of through fall measurements for monitoring. *Atmospheric Environmental*, vol. 30, nr. 19, p. 3349-3361.
- Draaijers, G. P. J., 1993. The variability of atmospheric deposition to forests. Ph. D. thesis, University of Utrecht, The Netherlands, 200 p.
- EMEP, 1995. 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 1/95, Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, Norway, 174 p.
- Iacoban, C., 1999. 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. *Bucovina Forestieră* 1-2: 25-33.
- Mosello, R., Bianchi, M., Geiss, H., Marchetto, A., Tartari, G.A., Serrini, G., Lanza, G.S. and Muntau, H., 1994 - AQUACON - Med. Bas - Subproject nr. 6 Acid Rain Analysis Intercomparison 1/93. Joint Research Centre, Ispra, Italy, 36 p.
- Programme Coordinating Centres (eds.). 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, Prague, 177 p.

Summary

Comparability of the results obtained analysing precipitation samples

In order to verify the precision of the results obtained for atmospheric deposition and the comparability of the results, 10 precipitation samples collected in Romania, in open field and under the wood canopy were analysed in 3 chemistry laboratories: ICAS Station Campulung Moldovenesc Romania, INRA and CNRS Nancy France. The analytical methods used were different or the same in the 3 laboratories. The concentrations of seven ions were determined: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .

The results obtained reveal significant differences between concentrations of the same ion analyzed in samples collected with different types of collectors, in the same place at the same moment. These differences were significant in each of the 3 laboratories which performed the analysis.

The best results for the intercomparison exercise were obtained for the concentration of K^+ , for which the deviation between measurements in the 3 laboratories did not exceed 15 %.

The concentration of Na^+ was systematic underestimated by ICP spectrometry in INRA laboratory comparative with the results obtained by AAS or AES spectrometry in ICAS or CNRS laboratories. The best correlation was that between the concentrations determined by AAS at ICAS and those determined by AES at CNRS.

For the concentrations of Ca^{2+} and Mg^{2+} , the correlations obtained between the results of the 3 laboratories were good, but high deviations, as normal, were obtained for values close to the detection limits.

The concentrations of SO_4^{2-} determined by spectrophotometry at ICAS were well correlated with those obtained by ion chromatography at CNRS. The results obtained by ICP spectrometry at INRA and CNRS were systematic higher because this method allows the determination of the total sulphur in precipitation samples, not only the SO_4^{2-} .

Deviations of the concentrations obtained by spectrophotometry at ICAS comparative with those determined by ion chromatography at CNRS were higher than 20 % at concentrations $< 1 \text{ mgCl}^-/\text{l}$. The tendency of underestimating the results in the ICAS laboratory is determined by the presence of the Cl^- ion in the distilled water used to prepare the calibration curve.

The systematic high deviations obtained for the NO_3^- ion can be explained by the high period of time between the determination in the 2 laboratories and the fact that the concentration of this ion vary in time.

The intercomparison exercise to which the 3 laboratories participated allowed to verify some hypothesis concerning the results obtained in the ICAS laboratory and to compare the performances of the analytical methods used.

Autorul. Ing. Carmen Iacoban activează în cadrul Stațiunii Experimentale de Cultura Molidului Câmpulung Moldovenesc, Calea Bucovinei 73 bis, 5950 Câmpulung Moldovenesc, jud. Suceava.