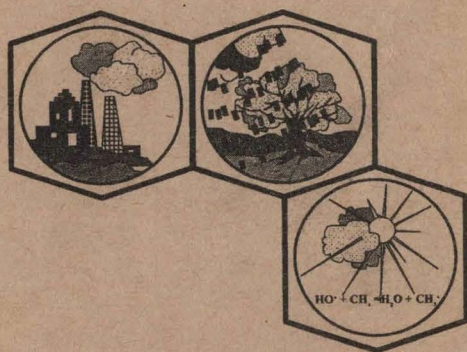


B. C. U.
III 464618

VICTOR DAVID

CONTROLUL ANALITIC AL POLUANȚILOR ATMOSFERICI



EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI



BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITARĂ
București

Cota

117467618

Inventar

- C. 2163/92

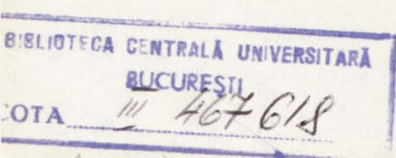
146901
VICTOR DAVID

LIBRARY
1997

CONTROLUL ANALITIC AL POLUANȚILOR ATMOSFERICI

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
1997

Referenți științifici: Prof. dr. CONSTANTIN PĂTROESCU
Prof. dr. doc. GEORGE-EMIL BĂIULESCU



423/97

B.C.U. București



C 02163 97

© Editura Universității din București
Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; Telefon 410.23.84

ISBN - 973 - 575 - 136 - 4

CUPRINS

	<i>pg</i>
I. Noțiuni introductive de toxicologie	1
<i>Bibliografie</i>	6
II. Clasificarea poluanților atmosferici reprezentativi	6
II.1. Compoziția de fond a atmosferei	6
II.2. Ciclurile atmosferice ale unor componenți atmosferici în urme	7
II.3. Surse de poluare a atmosferei	12
II.4. Reacții în atmosferă a unor poluanți	14
<i>Bibliografie</i>	15
III. Prelevarea și prelucrarea probelor de aer (Sampling)	16
III.1. Reprezentarea procesului analitic de măsură	16
III.2. Moduri de prelevare a probelor de aer	17
III.3. Metode utilizate în reținerea poluanților atmosferici	19
III.4. Erori în prelevarea probelor de aer	22
III.5. Prelucrarea probelor	23
<i>Bibliografie</i>	24
IV. Metode de separare utilizate în controlul poluanților atmosferici	25
IV.1. Extracția cu solvenți	25
IV.2. Principii ale separării cromatografice	27
IV.2.1. Cromatografia de gaze	28
IV.2.2. Cromatografia de lichide de înaltă performanță	32
IV.3. Detectori în cromatografie	36
IV.3.1. Caracteristicile detectorilor în cromatografie	36
IV.3.2. Detectori în cromatografia de gaze	37
IV.3.3. Detectori în cromatografia de lichide	46
IV.4. Exemple de aplicații ale separărilor cromatografice în controlul poluării atmosferice	48
<i>Bibliografie</i>	50
V. Metode fizice utilizate în determinarea poluanților atmosferici	51
V.1. Metode clasice de analiză	51
V.2. Spectrometria de absorbție UV-VIZ	52
V.2.1. Principiul metodei	52
V.2.2. Principalele metode de determinare a unor poluanți atmosferici	54
V.2.3. Interpretarea rezultatelor	60
V.3. Spectrometria de emisie moleculară	62

V.3.1 Principiul metodei	62
V.3.2. Determinarea unor poluanți anorganici	63
V.3.3 Determinarea unor poluanți organici	64
V.4 Spectrometria de absorbție în infraroșu	65
V.4.1 Noțiuni despre spectrometria IR	65
V.4.2 Caracterizarea și determinarea unor poluanți atmosferici prin spectrometrie IR	67
V.4.3 Spectrometria în IR nedispersiv	70
V.5 Metode chemiluminiscente	73
V.6 Spectrometria de emisie atomică cu plasma cuplată inductiv	77
V.6.1 Introducere	77
V.6.2 Plasma cuplată inductiv	79
V.6.4 Caracterizarea parametrilor analitici ai tehnicii ICP - AES	82
V.6.5 Aplicații în domeniul poluării atmosferice	82
V.6.6 Cuplajul ICP - MS	85
V.7 Spectrometria de absorbție atomică (AAS)	88
V.7.1 Principiul metodei	88
V.7.2 Sensibilitatea și limita de detecție în AAS	89
V.7.3 Aplicații analitice AAS în controlul unor poluanți atmosferici	91
V.8 Sensori solizi	92
V.8.1 Mecanism	93
V.8.2 Avantaje și dezavantajele acestor sensori	94
V.8.3 Exemple de sensori solizi utilizați în determinări de poluanți atmosferici	97
V.9 Aspecte privind automatizarea în controlul analitic al poluanților atmosferici	101
V.9.1 Conceptul de automatizare	101
V.9.2 Metode spectrometrice automatizate	105
V.9.3 Metode electrometrice automatizate	112
V.9.4 Rolul calculatorului într-un sistem analitic	115
V.10 Sisteme analitice bazate pe transmisia datelor	120

V.11 Procese analitice de teledetectie	127
<i>Bibliografie</i>	133
VI Prelucrarea informatiei in domeniul poluarii atmosferice	135
VI.1 Functia de raspuns a procesului de masurare	135
VI.2 Notiuni de statistica utilizate in domeniul poluarii	137
VI.3 Validarea datelor analitice	140
VI.4 Fiabilitatea informatiei analitice	142
VI.5 Cantitatea de informatie obtinuta dintr-un proces analitic	144
VI.5.1 Cantitatea de informatie obtinuta din analiza calitativa	145
VI.5.2 Cantitatea de informatie obtinuta in analiza semicantitativa	147
VI.5.3 Cantitatea de informatie obtinuta in analiza cantitativa	148
VI.6 Tratarea informatica a sistemelor automate	152
VI.7 Tipuri de amestecuri gazoase etalon	153
VI.7.1 Amestecuri etalon statice	154
VI.7.2 Amestecuri etalon dinamice	158
VI.8 Metode de preparare a amestecurilor gazoase etalon	159
<i>Bibliografie</i>	163

I. NOTIUNI INTRODUCTIVE DE TOXICOLOGIE

Poluarea chimică a unui sistem (atmosfera, apă, sol) reprezintă perturbarea (modificarea) compoziției sale de fond sau locală, datorită unor procese de transport, difuziune și transformare a substanțelor chimice poluante (SCP). Fenomenul de poluare poate fi naturală (activitatea biosistemului planetar, erupții vulcanice, cutremure, inundații, eroziune, etc) și în special artificială (activitatea de transformare a omului, numită și antropogenă). Efectele poluării sunt imediate (de scurtă durată) sau pe termen lung. Clasificarea componentilor aerului în: component, contaminant și poluant se poate face urmând recomandările Agenției de Protecție a Aerului (EPA)¹. Un component al aerului este numit *contaminant* dacă: *a)* nu este nociv; *b)* este în cantitate suficient de mică ca să nu influențeze compoziția chimică standard a atmosferei; *c)* nu prezintă efecte cumulative. De exemplu, CO₂, vaporii de apă în troposferă sunt considerați contaminanți și nu poluanți, deoarece nu au fost stabilite efecte nocive ale concentrațiilor lor curente. Pentru un *poluant* poate fi dată următoarea definiție: acel material prezent într-un sistem a cărei concentrație atinge sau depășește un nivel încât să se observe: *a)* efecte opuse asupra comportării și sănătății umane, a vieții animalelor și plantelor; *b)* avarii asupra obiectelor și materialelor de valoare ale societății. Ca urmare a efectelor biologice produse de poluanții chimici, legislația țărilor avansate tehnologic, sau cu o industrie chimică puternică, a luat în considerare și impus valori limită pe care nu trebuie să le depășească concentrațiile poluanților atmosferici (concentrații maxime admise - CMA). Pentru impunerea unor astfel de valori, care în caz de depășire vor fi luate măsuri legale de respectare, sunt necesare date științifice cu privire la interacțiunea substanțelor cu organismele vii și care fac obiectul disciplinei numită *toxicologie*. Igiena industrială este o știință aplicată având ca scop prevenirea îmbolnăvirilor profesionale și sporirea condițiilor de confort a personalului dintr-o unitate industrială. Interacțiunea unei substanțe chimice cu un organism începe în momentul pătrunderii în organism și se încheie, dacă este cazul, în momentul eliminării din organism, în forma inițială sau transformată. Principalele căi de pătrundere a unei substanțe chimice poluante în organism sunt: absorbția (tegumentară, digestiv și respirator) și biotransformarea. Caracterul toxic al unei substanțe chimice este estimat experimental, fiind redat în așa-numita doză letală LD₅₀, care reprezintă cantitatea de

substanță chimică (de obicei exprimată în mg), raportată la kg corp, introdusă în organism și care produce 50% decese în rândul lotului de animale supuse experimentelor (șobolani, șoareci, cobai, hamsteri, câini, pisici, iepuri, etc). Funcție de modul de administrare a substanțelor chimice se stabilește doza LD₅₀ pe cale orală, intravenoasă, respiratorie, pe piele, etc.

Substanțele chimice poluante pot fi clasificate din punct de vedere toxicologic în²:

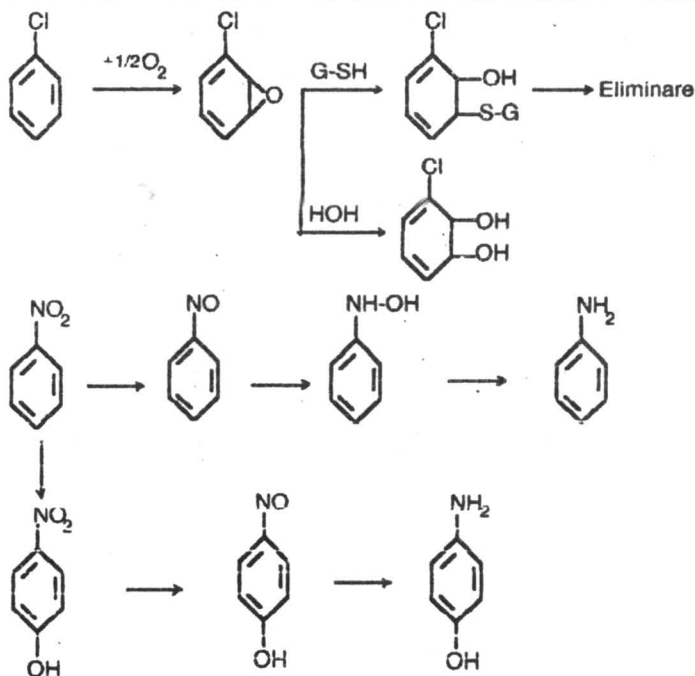
- extrem de toxice, având doza letală LD₅₀ < 50 mg/kg corp;
- toxice, cu LD₅₀ cuprins între 50 și 200 mg/kg corp;
- moderat toxice, cu LD₅₀ între 200 și 1.000 mg/kg corp;
- redus toxice, cu LD₅₀ > 1.000 mg/kg corp.

După procesul de pătrundere în organism a unei substanțe poluante urmează procesul de biotransformare care cuprinde două faze distincte²:

- reacții de metabolizare, conducând la schimbarea caracterului lipofil prin reacții catalizate de sistemul oxidazic cu funcții multiple din organism (SOFM);

- reacții de detoxifiere, conducând la eliminarea din organism a produșilor primei etape, datorită unor reacții de conjugare a acestor produși intermediari cu compuși naturali, precum acid glucuronic, glutatation (tripeptidă conținând o grupare tio liberă, notată cu G-SH), etc.

Există două tipuri de reacții de biotransformare a substanțelor care pătrund în organism: oxidarea și reducerea. In continuare sunt date două exemple de procese de biotransformare, catalizate de SOFM².



Efectele toxicologice ale substanțelor chimice asupra organismului uman sunt discutate în monografiile de specialitate, fiind rezultatul unor cercetări și observații medicale îndelungate, referindu-se în special la²:

1) *intoxicarea acută*: răspunsul organismului uman la doze masive de substanță chimică;

2) *intoxicarea cronică*: răspunsul organismului la doze mici și repetate de substanță.

Valorile concentrațiilor maxime admise (CMA) au un suport științific, depinzând de doza letală, efectele date de intoxicarea acută și cronică, deși trebuie menționat că aceste valori sunt uneori destul de diferite de la țară la țară.

Un caz aparte îl reprezintă efectele biologice ale poluanților metalici. Cei mai mulți ioni metalici au un rol deosebit în metabolismul uman, dar pot deveni toxici atunci când organismul vine în contact cu o cantitate mai mare de ion metalic decât este necesară. Din punct de vedere al concentrației și rolului lor în organismul uman, ionii metalici se clasifică în³:

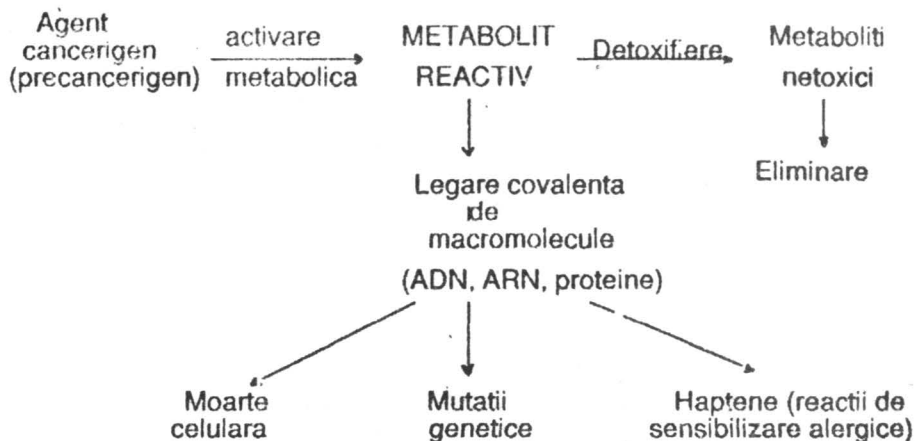
1. Macroelemente (Na, K, Ca și Mg), esențiale pentru desfășurarea normală a metabolismului uman.

2. Microelemente esențiale (Fe, Co, Zn, Cu, Ni, Cr, Mo, Mn, V, Se, Al, Sn, Li), ale căror concentrații determinate în țesut uscat sunt sub 0,01%.

3. Microelemente potențial esențiale (Ba, Rb, Sr, Ge, Ti).

4. Ioni metalici toxici: Be, Pb, Hg, Cd, actinide, etc.

Dintre poluanții atmosferici, de departe cei mai periculoși sunt substanțele cancerigene sau precancerigene. Datele cu privire la activitatea cancerigenă a unor substanțe sunt cuprinse, de exemplu, în monografiile editate de *Agenția Internațională de Cercetare a Cancerului* (IARC), cu sediul la Lyon. Activitatea cancerigenă (cancerogeneza) este complicată, și uneori de lungă durată. Studiile experimentale au demonstrat existența unor etape distincte în procesul de cancerogeneză, cuprinse schematic în diagrama de mai jos (după Olinescu)². Activarea metabolică a unei substanțe cancerigene implică transformarea sa într-un alt compus, cu reactivitate mare, care are mai multe posibilități de a continua procesul de biotransformare din organism. Posibilitatea de a urma una dintre cele două căi menționate în schema următoare depinde în ultimă instanță de capacitatea organismului de a se apăra la agenți perturbatori, decurgând deci cu o anumită probabilitate.



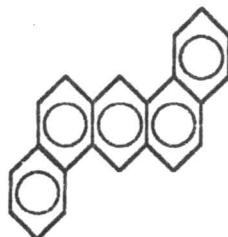
Procesul de detoxifiere este important să aibă loc și este datorat unor reacții de conjugare a metabolitelor reactive cu produși naturali din organism (glutation), sau hidroliză, în prezența epoxihidrolazei. Dintre agenții cancerigeni, cei mai studiați sunt hidrocarburile policiclice aromatice (HPA). Pentru prima dată s-a pus în evidență caracterul lor cancerigen, prin experimente pe animale, de către Yamagiwa și Ichikawa.⁴ HPA apar în procese de ardere incompletă a cărbunelui și substanțelor organice, de exemplu fiind incluse în compoziția negrului de fum, foarte utilizat în industria chimică. Cele mai importante hidrocarburi policiclice aromatice cancerigene sunt:



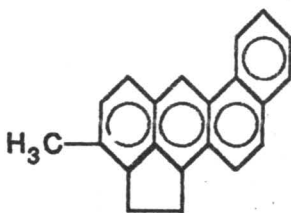
Piren



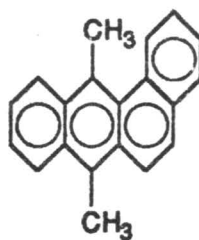
Benzpiren



1,2,5,6-Dibenzantracen

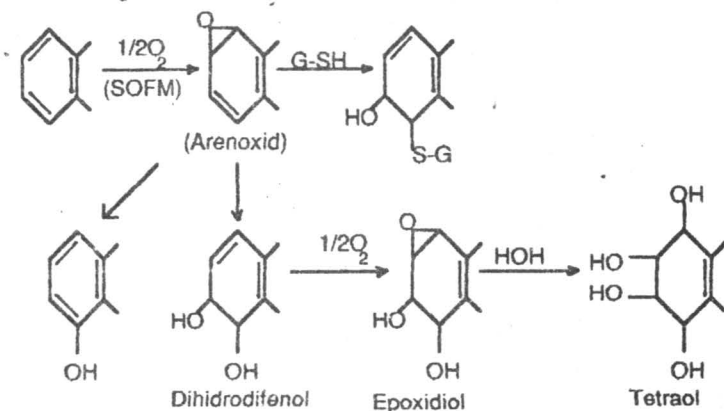


3-Metilcolantren



**9,10-Dimetil-1,2-Benzantracen
(DMBA)**

Dintre aceste hidrocarburi, cel mai puternic cancerigen este DMBA. Activarea metabolică a acestor hidrocarburi este reprezentată schematic mai jos²:



Așadar, există două direcții mari cu privire la problema poluanților atmosferici. În primul rând, sunt necesare date cu privire la mecanismele de interacție între substanțele chimice poluante, caracterizarea intermediarilor din procesele de biotransformare, precum și efectele finale asupra sănătății organismului uman. Aceste aspecte fac obiectul unor cercetări intense, multidisciplinare, cum ar fi: medicina, toxicologia, biologia, biochimia, chimia cuantică, chimia-fizică și chimia analitică. Tehnici moderne ca spectrometria de masă, spectrometria de absorbție în infraroșu, spectrometria de rezonanță electronică de spin, sau spectrometria de rezonanță magnetică nucleară au mari aplicații în stabilirea structurii unor intermediari de biotransformare, datorită cantității mari de informație utilă produse de acestea. Termenul de "*pattern-recognition*" este deja desemnat pentru a defini cercetarea în scopul identificării unei anumite structuri (configurații) necunoscute. De asemenea, în această direcție sunt stabilite experimental limitele pe care le poate tolera organismul viu, animal sau uman, la impactul cu cantități de SCP.

A doua direcție, discutată în cadrul acestei lucrări, se referă la determinarea și uneori identificarea poluanților atmosferici, chimia analitică având deosebitul rol de elaborare a acelor metode performante de a îi izola, separa și determina, în vederea stabilirii unor măsuri eficiente pentru rezolvarea acestei atât de importante probleme a zilelor noastre, poluarea atmosferică.

BIBLIOGRAFIE

1. E.Meszaros, *Atmospheric Chemistry. Fundamental Aspects*, Akad. Kiado, Budapest (1981).
2. R.Olinescu, M.Greabu, *Mecanisme de Apărare a Organismului Impotriva Poluării Chimice*, Ed. Tehnică, București (1990).
3. M.B.Jacobs, *The Analytical Toxicology of Industrial Inorganic Poisons*, Interscience Publishers (1967).
4. C.D.Nenițescu, *Chimie Organică*, Vol. I, Ed. Didactică și Pedagogică, București (1980).

II. CLASIFICAREA POLUANTILOR ATMOSFERICI REPREZENTATIVI

II.1 Compoziția de fond a atmosferei

Atmosfera este învelișul care înconjoară planeta noastră, fiind un sistem deschis în care au loc deplasări de mase de aer care contribuie la climatul de pe planetă, dar mai ales în care au loc transformări ale componentelor sale. De asemenea, atmosfera este sistemul în care ajung majoritatea poluanților chimici, eliminați din activitatea omului sau de activitatea biosistemului. Structura sa poate fi reprezentată din două puncte de vedere¹:

1) Funcție de masa moleculară medie (M):

- homosfera, care se situează între nivelul solului și 80-100 km altitudine, strat în care $M = 28,973$;
- heterosfera, deasupra primului strat, având $M = 28,022$.

2) Funcție de variația temperaturii cu altitudinea:

- troposfera, cuprinsă între 0-18 km la ecuator și 0-8 km la poli, unde temperatura scade cu altitudinea.
- stratosfera (18 - 50 km), unde temperatura crește cu altitudinea, datorită interacțiilor radiației solare cu λ mic și diferitele specii de oxigen (O_2 , O_3).
- mezosfera (50 - 100 km), unde temperatura scade cu altitudinea.
- termosfera (>100 km), unde au loc procese de disociere moleculară, cum ar fi $O_2 \rightarrow 2O$.

Compoziții atmosferice sunt caracterizate printr-un anumit timp de viață, numit și timp de staționare (τ), definit prin relația:

$$\tau = \frac{m(X)}{v_f} = \frac{m(X)}{v_d}$$

, unde $m(\bar{X})$ reprezintă masa componentului atmosferic X (în tone), iar v_f și v_{el} - vitezele de formare, respectiv - eliminare din atmosferă (exprimate în t/an).

Compoziția atmosferei, funcție de concentrațiile componentelor săi cei mai importanți și timpul de staționaritate, menționat mai sus, este redată în tabelul nr.1.

Tabel nr. 1 Compoziția atmosferei¹.

Component	Procent (% volume)	ppm (volume)	Timp de staționare
<u>Componente</u> <u>cvasipermanente</u>			
Oxygen (O ₂)	20,95		5·10 ³ ani
Azot(N ₂)	78,08		10 ⁶ ani
Argon (Ar)	0,93		~ 10 ⁷ ani
Neon (Ne)		18	10 ⁷ ani
Heliu (He)		5	10 ⁷ ani
Kripton (Kr)		1,1	10 ⁷ ani
Xenon (Xe)		0,08	10 ⁷ ani
<u>Componente</u> <u>variabile</u>			
Bioxid de carbon (CO ₂)		330	5 - 6 ani
Metan (CH ₄)		1,5	4 - 7 ani
Hidrogen (H ₂)		0,5	6 - 8 ani
Ozon (O ₃)		0,25 - 0,35	2 ani
Protoxid de azot (N ₂ O)		1-5·10 ⁻²	25 ani
<u>Componente cu</u> <u>variabilitate înaltă</u>			
Apă (H ₂ O)		0,4 - 40.000	10 zile
Oxid de carbon (CO)		0,05 - 0,25	0,2-0,5 ani
Bioxid de azot (NO ₂)		0,1 - 5·10 ⁻³	8 - 10 zile
Amoniac (NH ₃)		0,1 - 10·10 ⁻³	5 zile
Bioxid de sulf (SO ₂)		0,03-30·10 ⁻³	2 zile
Hidrogen sulfurat (H ₂ S)		6-600·10 ⁻⁶	0,5 zile

II.2 Ciclurile atmosferice ale unor componenți atmosferici în urme

Concentrațiile componentelor în urme din atmosferă sunt variabile, în timp și spațiul atmosferic, iar timpul lor de staționaritate în atmosferă

sunt de ordinul anilor, lunilor, sau zilelor, uneori mai puțin. Permanenta transformare a acestora conduce la existența unor cicluri atmosferice caracteristice fiecărui component în urme care cuprinde: modul de formare sau sursa ("source") și posibilitățile de eliminare sau transformare ("sink"). Excepție de la participarea la cicluri atmosferice o fac doar gazele nobile, mai puțin He și Rn, cărora totuși li se cunosc unele surse de apariție în atmosferă.

O contribuție deosebită la aceste cicluri atmosferice o au radicalii prezenți în atmosferă, unii în concentrații semnificative: radicali hidroxil ($\text{HO}\cdot$), aproximativ 10^6 radicali/ cm^3 aer, $\text{O}\cdot$, NO_3 , $\text{H-O-O}\cdot$.

În continuare se vor da ca exemple câteva din ciclurile cele mai importante ale unor componente atmosferice în urme.

Ciclul hidrogenului

Determinările de H_2 din atmosferă au arătat existența a 3 zone diferite de răspândire a acestuia:

- (a) zonele atmosferice poluate (ex. Mainz, RFG) - 0,8 ppm;
- (b) Oceanul Atlantic, emisfera nordică - 0,575 ppm;
- (c) Oceanul Atlantic, emisfera sudică - 0,550 ppm.

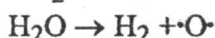
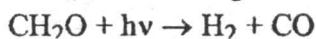
Sursele de formare a hidrogenului din atmosferă sunt:

- (1) activitatea umană;
- (2) suprafața oceanelor;
- (3) suprafața solului;
- (4) formarea fotochimică în troposferă.

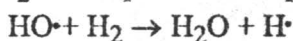
Eliminarea hidrogenului din atmosferă se face:

- (1) prin reacții chimice din troposferă;
- (2) de către sol.

Formarea fotochimică a hidrogenului în troposferă se datorează reacțiilor:



Eliminarea H_2 din troposferă este provocată de reacția cu radicalii $\text{HO}\cdot$:



Ciclul metanului

Prezența CH_4 în atmosferă a fost pusă în evidență pentru prima dată de Migeotte (1948)², prin spectrometrie IR. Cercetări recente prin cromatografie de gaze au arătat că nivelul concentrației de CH_4 din straturile inferioare ale troposferei sunt în intervalul 1,3 - 1,6 ppm. Originea metanului atmosferic poate fi estimată prin determinarea abundenței de izotopi ^{14}C . Această abundență trebuie să fie identică cu conținutul plantelor, dacă metanul are origine biologică. CH_4 rezultat din

combustibili fosili sau din activitatea vulcanică este practic fără conținut de ^{14}C , deoarece depozitele de astfel de combustibili sunt foarte vechi. Măsurătorile abundenței ^{14}C au demonstrat că 80% din CH_4 provine din materiale organice de origine biologică, iar restul de 20% provine din activitatea omului. Se estimează că aproximativ $8 \cdot 10^8$ t CH_4 /an intră în compoziția atmosferei. Dintre sursele naturale de producere a metanului ponderea cea mai mare o deține producerea de către unele bacterii anaerobe din mlaștini, bălți și orezării.

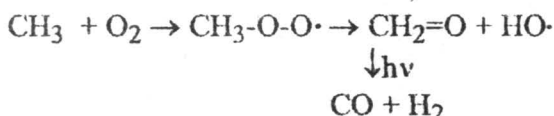
Eliminarea CH_4 din atmosferă este realizată doar prin procese chimice, în special prin reacția:



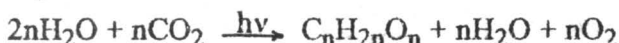
Se estimează că în troposferă se găsesc radicali hidroxil într-o concentrație de aproximativ 10^6 radicali/ cm^3 , rezultați în special prin scindarea moleculelor de apă, sau prin interacția atomilor de oxigen cu molecule de apă:



Radicalii metil fiind foarte reactivi vor reacționa cu oxigenul:



Oxidul de carbon rezultat se transformă în CO_2 care împreună cu apa este preluat de plante în procesul de fotosinteză, care încheie astfel ciclul atmosferic al metanului. Procesul de fotosinteză poate fi rezumat prin transformarea globală:



Pé de altă parte, această transformare a stat la baza creșterii nivelului de concentrație a oxigenului din atmosfera planetei noastre de-a lungul perioadelor geologice.

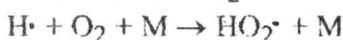
Ciclul oxidului de carbon

Formarea oxidului de carbon în atmosferă este datorată surselor antropogene (în special arderea incompletă a combustibililor fosili):



și surselor naturale: oxidarea metanului în aer, activitatea biologică a oceanelor sau direct de către plante.

Eliminarea sa are loc în troposferă, pe baza reacțiilor:

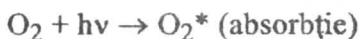




S-a demonstrat că și solul are capacitatea de transformare a CO.

Ciclul ozonului

Ozonul este un component atmosferic în urme foarte important, ciclul său având rolul de protecție împotriva radiațiilor dure din domeniul ultraviolet (sub 200 nm); aceste radiații sunt absorbite în straturile superioare ale atmosferei datorită proceselor de formare și eliminare a ozonului:



M + energie termică

(Moleculele de O_2 la altitudine de 30-40 km absorb radiația luminoasă din ultravioletul de vid, între 175-205 nm, iar radiația în ultraviolet, de lungime de undă 210 nm joacă un rol important în fotoliza oxigenului)³.

Sau:



(Ozonul absoarbe radiația luminoasă din domeniul 200-320 nm). În final între cele două transformări se stabilește un echilibru dinamic, având ca rezultat absorbția radiației UV.

Un alt mod de eliminare a ozonului, responsabil pentru unele schimbări de climă din atmosferă, este dat de prezența prin difuzie a hidrocarburilor clorofluorurate în stratosferă (CFCl_3 , CF_2Cl_2). Prezența lor conduce la modificarea echilibrului de mai sus.



mecanism în lanț

În troposferă ozonul este mult mai stabil deoarece în această zonă radiația din domeniul ultraviolet nu ajunge ușor.

Cichurile compuşilor cu azot

Dintre oxizii cunoscuți ai azotului (N_2O , NO, N_2O_3 , N_2O_4 , NO_2 , N_2O_5), la temperatura normală și presiuni parțiale mici, N_2O_3 , N_2O_4 și N_2O_5 se descompun astfel:



(incolor) (roșu-brun)



Practic, în atmosferă se găsesc numai protoxidul de azot (N_2O) și NO_x ($x=1$, sau 2), dacă neglijăm faptul că aceștia se transformă în prezența apei în HNO_2 și HNO_3 . S-a arătat experimental (în laborator) că protoxidul de azot poate fi eliberat de către soluri diferite, conținând anumite bacterii⁴:



De asemenea, se presupune că apa oceanelor eliberează în atmosferă o cantitate aproape dublă față de cantitatea de N_2O eliberată de sol.

Modalitățile de eliminare a protoxidului de azot din aer sunt mai puțin cunoscute, propunându-se în general următoarele căi:



Participarea N_2O la un ciclu atmosferic + apă + sol poate fi rezumată astfel:



Un alt compus al azotului, a cărei origine este aproape în totalitate de origine biologică este amoniacul. Acesta trece ușor în ionul amoniu care este antrenat de către apa de precipitații. Literatura de specialitate propune că o parte nu tocmai neglijabilă din cantitatea de amoniac este convertită în oxizi de azot, în principal datorită reacției de bază:



NO este produs în timpul unor procese de dinitrificare care au loc în soluri acide. Acesta se oxidează în aer sau în condiții aerobice la NO_2 . Există discuții contradictorii cu privire la rolul sursei datorate descărcărilor electrice din atmosferă în balanța surselor de NO_x . Bioxidul de azot din atmosferă se transformă ușor în HNO_3 care este antrenat de precipitații:



Ciclul compuşilor cu sulf

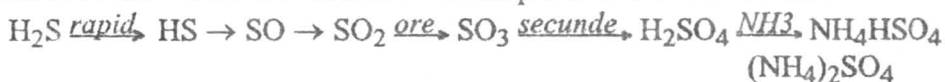
Sursele de producere a compuşilor cu sulf în atmosferă sunt:

- descompunerea materiei organice (conține și sulf);
- arderea combustibililor fosili (surse antropogene);
- aerosoli conținând săruri ale sulfului, provenind din apa mărilor și oceanelor;
- activitatea vulcanică.

Sursele antropogene (industria chimică și petrochimică, centralele electrice, transporturi) produc în special SO_2^- (90% din poluarea cu compuși cu sulf). Biosfera eliberează în special H_2S , precum și derivați ca $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$ (dimetilsulfură) sau chiar CS_2 . Apa mărilor și oceanelor eliberează aerosoli conținând SO_4^{2-} sau SO_3^{2-} .

S-a stabilit că zona cea mai poluată cu SO_2 este zona vest-europeană, apoi centrală și de est. De asemenea, s-a stabilit că pe verticală concentrația de SO_2 scade rapid cu altitudinea, astfel că la 1000 m altitudine concentrația de SO_2 este pe jumătate din cea de la suprafață.

Se cunosc puține date privind mecanismele de transformare a compușilor de sulf, deși este ușor de presupus că principalele transformări care au loc în atmosferă nu pot fi decât următoarele:



În cele din urmă compușii de sulf ajung la suprafața pământului și de aici alte cicluri, sub formă de aerosoli, conținând acizi sau săruri.

II.3 Surse de poluare a atmosferei

Poluarea atmosferei poate fi rezultatul unor surse naturale, dar mai ales datorită activității omului (antropogenă). Toți poluanții produși de aceste surse se numesc "*poluanți primari*". Acest subiect poate el însuși depăși paginile acestei cărți, fiind tratat de monografiile de specialitate, cum ar fi cele dedicate ecologiei. Practic, orice proces de obținere a unui material sau obiect poate deveni, în lipsa unor măsuri de prevenire, o sursă de poluare. Dintre aceste procese pot fi menționate ca exemple, următoarele⁵:

- industria chimică prin unitățile sale, poluând atmosfera cu produși realizați în cadrul lor. Poluarea produsă de combinatele chimice deține un rol important, efectele ei resimțindu-se pe zone foarte întinse în jurul lor.
- centralele termo-electrice (pe cărbune, gaz metan, păcură) produc poluanți: SO_2 , SO_3 , CO , HCl , etc.
- traficul urban este o sursă de poluare cu: NO_x , CO , Pb , hidrocarburi.
- combinatele de creștere a animalelor: NH_3 , substanțe urât mirositoare.
- exploatările de suprafață a unor resurse naturale: praf.
- industria metalurgică: pulberi, CO , CO_2 , SO_2 , SO_3 , HF , metale toxice (ex. Be , Pb , Cd), As .
- centralele nucleare: pulberi și gaze radioactive.
- industria cosmetică: freoni, substanțe organice.

Pentru surse majore, cum ar fi coșurile de evacuare în atmosferă a noxelor, există modele teoretice de predicție a concentrației $C(x,y,z)$ pe care o poate atinge un anumit poluant într-un punct de coordonate (x,y,z)

față de o sursă considerată punctiformă și de coordonate (0,0,z=înălțimea sursei). Un astfel de model utilizează ecuația Sutton⁶ de dispersie în atmosferă a poluanților^{7,8}:

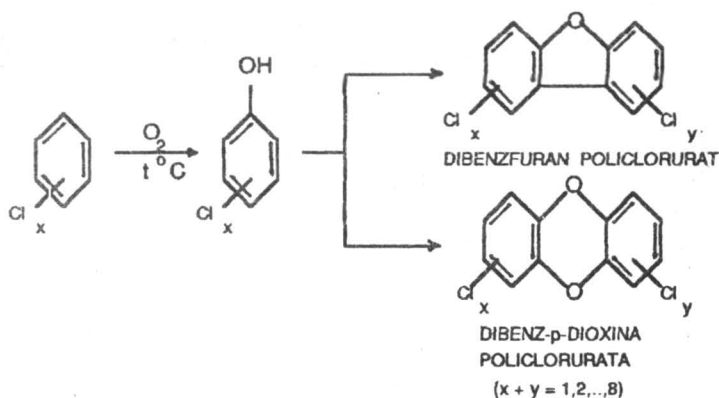
$$C(x,y,z) = \frac{Q}{\pi\sigma_y\sigma_z u} \exp\left[-\left(\frac{y^2}{2\sigma_y^2} + \frac{z^2}{2\sigma_z^2}\right)\right]$$

, unde: Q este debitul de emisie a poluantului la sursă (unități/sec), σ_y , σ_z - deviațiile standard pe direcțiile y și z (numiți parametri de dispersie), iar u este viteza vântului.

Termenul de "*poluanți secundari*" este corelat cu termenul de "efect secundar" asupra mediului ambiant, vieții și sănătății umane. Uneori activitățile omului se îndreaptă către îmbunătățirea calității produselor (alimente, medicamente, apă potabilă) sau către îndepărtarea reziduurilor rezultate din activitatea sa, având ca rezultat compuși cu un grad înalt de toxicitate. De exemplu, procesele de incinerare a reziduurilor pot deveni surse de poluare cu compuși extrem de toxici. Astfel, procesele de ardere a materialelor plastice conținând polihalogenuri de difenil, fenol policlorurat, benzen polihalogenat, conduc la o clasă de compuși organici cu cea mai mare toxicitate și stabilitate cunoscuți până în prezent:

- dibenz-p-dioxina policlorurată (DBDC);
- dibenzfuran policlorurat (DBFC).

Mecanismul de formare a acestora în procesele de ardere nu se cunoaște, dar prezența lor a fost dovedită experimental prin formarea din compuși clorfenolici (la 280-300°C), derivați policlorurați ai benzenului (550-650°C), derivați bromurați ai difenileterului (600-800°C)⁵.



Dintre compușii de mai sus, derivatul 2,3,6,7-tetraclordibenz-p-dioxina este cel mai toxic compus organic cunoscut, având $DL_{50} = 5 \mu g/kg$ corp.

II.4 Reacții în atmosferă a unor poluanți

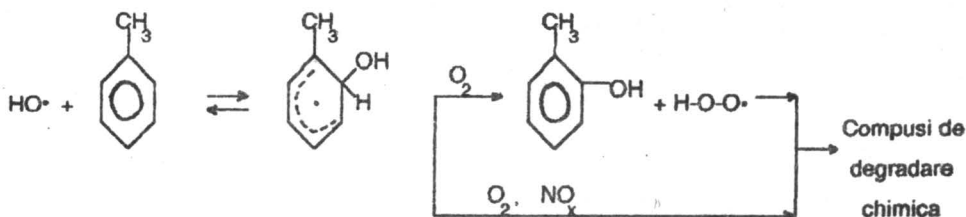
O serie de poluanți atmosferici parcurg anumite cicluri de transformări, ajungând în final în ape și sol, unde suportă acțiunea de biodegradare datorată activității microbiene. Ciclurile atmosferice ale componentilor în urme (II.2) asigură un nivel de concentrație destul de stabil. Majoritatea poluanților atmosferici reacționează în atmosferă, în special sub influența oxigenului, apei, unor radicali și a radiației luminoase. Astfel, aldehidele se oxidează ușor în aer la acizii carboxilici corespunzători, prin intermediul peroxiacizilor (autooxidare). De exemplu, formaldehida se oxidează ușor în aer la acid formic, care la rândul său, sub influența luminii ultraviolete, se descompune:



Ca și H_2S , mercaptanii sunt sensibili la autooxidare, conducând într-o primă fază la disulfuri ca intermediari:



Hidrocarburile aromatice se oxidează în timp, trecând printr-un intermediar de tip fenolic, datorită interacției cu radicali hidroxil¹⁰:



Izoprenul în atmosferă are ca surse naturale emisiile datorate copacilor, în special cei din zonele tropicale. O fracție importantă din el este eliminat în urma reacției cu radicali hidroxil, iar alta prin reacția de ozonoliză. În urma reacției de ozonoliză a izoprenului rezultă unii compuși stabili, cum ar fi:

$\text{CH}_3\text{-CO-CH=CH}_2$ (metilvinilcetona)

$\text{CH}_2\text{=C(CH}_3\text{)-CH=O}$ (metacrilaldehida)

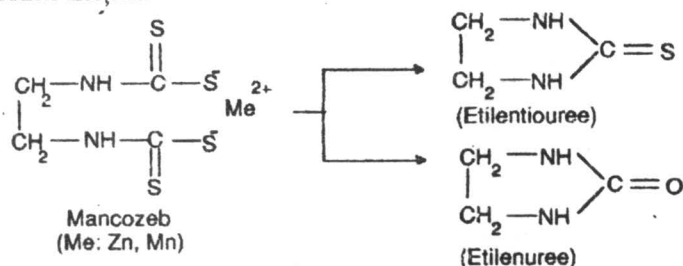
$\text{CH}_3\text{-CO-CH=O}$ (metilglioxal)

$\text{CH}_2\text{=O}$, CO , CO_2 .

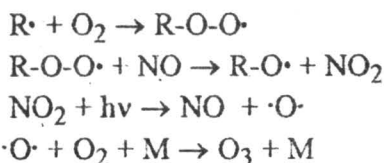
Un poluant produs de către unele bacterii situate pe fundul mlaștinilor, bălților este $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ (dimetilmercurul), care fiind volatil ajunge în atmosferă, unde se descompune:



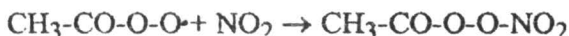
Un alt exemplu de transformare în atmosferă este fotodescompunerea fungicidului Mancozeb, producând compuși mai toxici decât fungicidul inițial:



Alcanii constituie o clasă majoră de emisii antropogene de hidrocarburi. În zonele urbane aceștia reacționează ziua cu radicalii HO și noaptea cu NO. Radicalul alchil R reacționează rapid cu O₂, având ca rezultat final creșterea concentrației de ozon¹¹:



Un radical foarte important care se formează în atmosfera urbană prin procese oxidative a unor alchene este radicalul peroxiacetat, care reacționează cu NO₂ formând peroxiacetatul de nitril (PAN)¹²:



Peroxiacetatul de nitril se poate descompune la 25°C în 45 minute. De exemplu, determinările de PAN în orașul Los Angeles (SUA) au stabilit valori în intervalul 5-10 ppb⁵. Această combinație este doar una dintre multele componente (compuși organici volatili, ozon, ceață) care alcătuiesc smogul urban. Caracterul său este puternic oxidant; vegetația este mult afectată de această combinație căpătând un aspect metalic de bronz.

BIBLIOGRAFIE

1. E.Meszaros, *Atmospheric Chemistry. Fundamental Aspects*, Akad. Kiado, Budapest (1981).
2. M.V.Migeotte, *Phys.Rev.*, 74, 519 (1948).
3. C.E.Junge, *Atmospheric Chemistry and Radioactivity*, Academic Press, New York (1963).
4. C.C.Delwiche, *Pure and Appl. Geophys.*, 116, 414 (1978).
5. J.Namiesnik, T.Gorecki, W.Wardencki, B.Zygmunt, L.Torres, *Secondary Effects and Pollutants of the Environment*, Gdansk (1993).
6. O.G.Sutton, *J.R.Met.Soc.*, 73, 257, 426 (1947).

7. P.D.Ursu, D.P.Frosin, I.Bergea-Tatu, D.Popa, D.Frosin-Rada, *Protejarea Aerului Atmosferic*, Ed. Tehnică, București (1978).
8. V.David, *Revista de Chimie (București)*, 35, 910 (1984).
9. R.Olinescu, M.Greabu, *Mecanisme de Apărare a Organismului Impotriva Poluării Chimice*, Ed. Tehnică, București (1990).
10. EUROTRAC, Annual Report (1992).
11. G.Toupance, *Pollut. Atmos.*, Janvier/Mars, 32 (1988).
12. J.H.Seinfeld, *Science*, 243, 745 (1989).

III. PRELEVAREA SI PRELUCRAREA PROBELOR DE AER (SAMPLING)

III.1 Reprezentarea procesului analitic de măsură

Procesul prin care se stabilește compoziția calitativă și/sau cantitativă, parțială sau integrală a unei probe sau un sistem de probe de analizat se numește proces analitic de măsură. Acesta începe cu materialul (sistemul de investigat) și se termină cu procesul decizional. În fig. 1 este redată o reprezentare schematică a principalelor etape ce intervin în cadrul procesului analitic de măsură.

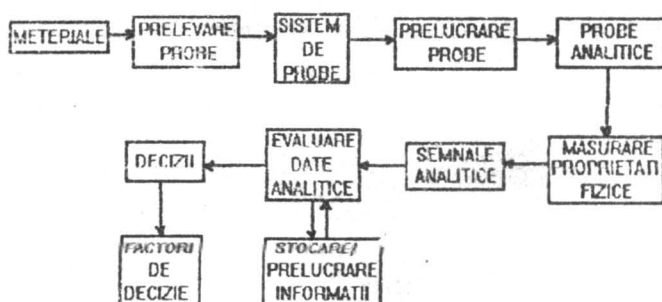


Fig.1 Reprezentarea procesului analitic de măsură¹.

În cazul poluării atmosferice, materialele de investigat sunt date în primul rând de aerul atmosferic, dar și de ape poluate, sol contaminat, vegetație și alimente contaminate, etc., deoarece întreg sistemul aer - apă - sol - biosistem se află în interdependență. Condiția care se cere este ca materialele de prelevare, precum și numărul lor, să fie reprezentative pentru problema pusă în discuție, precum și să existe posibilitatea de a stabili materiale echivalente de referință. Un aspect important în chimia

analitică este dat de omogenitatea materialului de investigat, care în cazul atmosferei se regăsește în elaborarea hărților de poluare pe zone mai mult sau mai puțin întinse, funcție de mărimea surselor și proceselor de poluare atmosferică. În acest sens, pot fi date două exemple cu privire la materialele de prelevare în cazul studierii poluării atmosferice:

A) În jurul unui combinat chimic, ce reprezintă o sursă majoră de poluare, probele de aer se recoltează în imediata vecinătate a surselor, în cât mai multe puncte situate pe direcția vântului, în 2-3 puncte situate pe direcția opusă vântului, în puncte situate la mare distanță de surse (50 - 100 km), cu ajutorul unui punct de recoltare mobil. În acest caz stabilirea parametrilor meteorologici este o altă direcție de cercetare, efectuată în colaborare cu un specialist în domeniu.

B) În scopul studierii poluării de fond a atmosferei, prelevarea probelor se face în general la altitudine ridicată și medie, departe de orice sursă de poluare.

C) Poluare urbană face obiectul unei cercetări continue, în foarte multe puncte. Majoritatea realizărilor în acest domeniu au la bază sensori de urmărire continuă a concentrațiilor principalelor noxe și sisteme de avertizare în caz de depășire a valorilor CMA.

Decizia finală se referă chiar la însuși procesul analitic de măsură:

- prelevarea probelor: uneori trebuie schimbați parametrii de prelevare, locul, ora și numărul de poluanți investigați.
 - prelucrarea probei, atunci când ea nu este efectuată corespunzător, regăsindu-se în lipsa de informații obținute în final.
 - alegerea proprietății fizice: uneori este necesară chiar schimbarea instrumentației analitice deoarece s-a ales o metodă necorespunzătoare.
 - îmbunătățirea fiabilității instrumentației utilizate.
- , sau la sistemul (procesul investigat):

- îmbunătățirea parametrilor tehnologici pentru a evita depășirea valorilor CMA.
- întreruperea acelor procese tehnologice până la coborârea valorilor concentrațiilor noxelor cu mult sub limita CMA.
- utilizarea unei tehnologii de epurare a gazelor eliminate de către sursele de emisie.
- măsuri punitive pentru acei factori perturbatori (agenți economici, persoane responsabile) până la respectarea legislației.
- alarmarea opiniei publice prin mass-media, etc.

Trebuie menționat că desfășurarea unui proces analitic de măsură în scopul studierii poluării atmosferice nu se justifică în absența deciziilor luate în urma evaluării datelor experimentale.



III.2 Moduri de prelevare a probelor de aer

A) *Prelevarea dinamică* se realizează cu ajutorul unei pompe prin aspirare și barbotare de aer într-o soluție de reținere a componentului/componentelor urmărite a fi determinate sau pe suprafața unui solid (tuburi umplute cu un material ce reține componentii de analizat).

Volumul de aer (V_{aer}) prelevat este:

$$V_{\text{aer}} = D \cdot t$$

, unde: D este debitul de aspirare, de obicei în l/min; t - timpul de prelevare (min).

Debitul D este ales funcție de:

- concentrația posibilă a noxei studiate;
- capacitatea de absorbție/adsorbție în soluție, respectiv pe suprafața solidă.

Timpul de prelevare este astfel ales încât concentrația analiților din soluția de reținere să depășească limita de detecție a metodei de analiză.

În fig.2 este redată schema unei instalații de prelevare a probelor de aer în scopul determinării SO_2 din aer, utilizată în studiile de evaluare a gradului de poluare în jurul marilor surse producătoare de bioxid de sulf și care este recomandată de majoritatea metodelor standard din domeniul poluării atmosferice. Sistemul poate fi folosit și la prelevarea probelor de aer în vederea determinării altor poluanți atmosferici, schimbându-se doar soluția de reținere.

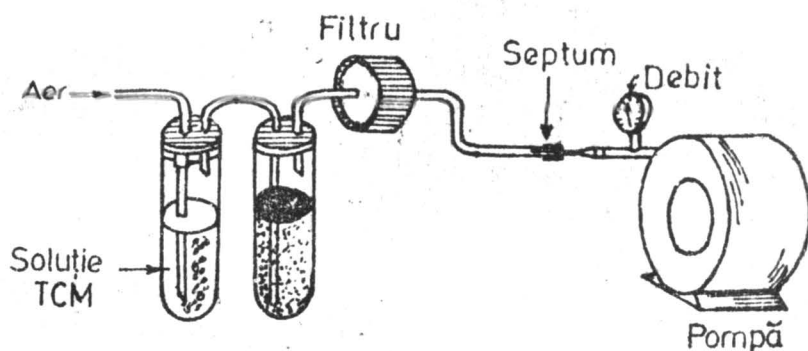


Fig.2 Sistem de prelevare a probelor de aer pentru reținerea SO_2 .

B) Prelevarea statică se realizează prin trecerea aerului în vase calibrate, fie prin dislocuirea unui lichid din interiorul lor, fie prin trecerea în dinamică cu ajutorul unei pompe de aspirare. De cele mai multe ori, după prelevare, în vasele de recoltare se introduc reactivii necesari și se așteaptă un timp necesar pentru desfășurarea reacțiilor.

III.3 Metode utilizate în reținerea poluanților atmosferici

a) Reținerea mecanică

Această metodă se aplică la prelevarea particulelor solide în suspensie sau a aerosolilor. În analiza poluanților atmosferici se folosesc curent trei tipuri de filtre:

- filtre de celuloză (Whatman 1 și 41);
- filtre din fibre de sticlă (Gelman A și Whatman GF/C);
- filtre din membrană de nitroceluloză (Synpor).

Aceste filtre se montează la capătul unei pâlnii Palmer, aerul fiind aspirat cu ajutorul unei pompe. Înainte de utilizare acestea se cântăresc la o balanță analitică, filtrele din celuloză având ușoare proprietăți higroscopice comparativ cu cele din fibră de sticlă sau membrane din nitroceluloză. Particulele reținute pe aceste filtre sunt trecute în soluție și determinate apoi speciile ionice.

Reținerea mecanică a particulelor în suspensie din atmosferă se mai poate face și prin depunere electrostatică ce are loc în două etape:

- încărcarea electrică a particulelor în suspensie;
- depunerea particulelor încărcate pe un electrod colector sau filtru colector. Forma electrodului de colectare are un efect marcant asupra eficienței de prelevare.

Pentru prelevarea particulelor pe sensori analitici, cum sunt cupa Delves - în spectrometria de absorbție atomică cu flacără, sau cupa CRA Varian - în spectrometria de absorbție atomică fără flacără, foarte utilizate sunt filtrele electrostatice.

b) Adsorbția

Prin această metodă poluantul este reținut la suprafața de contact a unui mediu lichid, dar mai ales solid. Tipurile de adsorbții pot fi: fizice (van der Waals) și chimice (chemisorbție).

În studiul poluării atmosferice, tehnicile de adsorbție sunt de obicei utilizate pentru reținerea unuia sau mai multor poluanți. Un exemplu tipic este dat de trecerea unui debit de aer printr-un tubușor conținând ca adsorbant cărbune activ, alumină sau silicagel. După această operație de reținere specia studiată este eliberată de pe suprafața adsorbantului în

vederea determinării prin aplicarea căldurii, trecerea unui gaz inert sau extracția într-un mediu lichid.

Cărbunele activ este un adsorbant foarte utilizat deoarece toate substanțele gazoase și volatile se adsorb pe suprafața sau în porii masei sale, cu excepția unor molecule mici (O_2 , N_2 , CO). Cel mai utilizat proces de desorbție a speciilor reținute din cărbune activ este extracția cu un solvent.

Foarte utilizate în reținerea poluanților organici din aer sunt materialele pe bază de silicagel modificat, utilizate de asemenea ca faze staționare în tehnicile cromatografice. Aplicații largi au și adsorbantii de natură polimerică, redați în tabelul nr. 2, desorbția făcându-se de regulă termic. De exemplu, acești adsorbantii pot fi utilizați la reținerea unor derivați halogenați din aer.

Tabel nr. 2 Caracteristici ale unor adsorbantii polimerici³.

Adsorbant	Compoziție polimerică	Suprafața specifică (m^2/g)	Temperatura maximă de desorbție ($^{\circ}C$)
Tenax	2,6-difenil-p-fenilenoxid	20 - 30	450
Chromosorb 101	stiren-divinilbenzen	50	300
Chromosorb 102	stiren-divinilbenzen	300-400	250
Chromosorb 105	poliaromatic	600-700	200
Porapak P	stiren-divinilbenzen	100-200	250
Porapak Q	etilvinilbenzen-divinilbenzen	600-800	250
XAD - 2	stiren-divinilbenzen	300	200
XAD - 4	stiren-divinilbenzen	750	200
Spheron SE	stiren-etilendimetacrilat	70	280
C activ		>1000	500

c) Absorbția fizică

Absorbția fizică implică dizolvarea fizică a unui poluant atmosferic (A) într-un mediu lichid, fără a reacționa cu componenții săi. Procesul este de obicei reversibil:



Acest echilibru este influențat de:

- solubilitatea poluantului A în mediul de reținere;
- presiunea sa parțială din atmosferă;
- temperatura absorbantului (solubilitatea scade de obicei cu creșterea temperaturii);
- puritatea absorbantului.

Absorbantul ideal ar trebui să fie: nevolatil, necoroziv, stabil, puțin vâscos, neinflamabil, netoxic și destul de ieftin.

Exemple: a) apa distilată este un absorbant pentru o serie de gaze (SO_2 , H_2S , NH_3), dar mai ales pentru poluanți volatili (aldehide, acizi carboxilici inferiori).

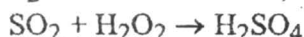
b) alcoolul etilic, deși este ușor volatil, se utilizează pentru reținerea unor poluanți atmosferici, cum ar fi aminele.

d) Absorbția chimică

Sorbția poluanților în diferite medii joacă un rol important în studiul poluării atmosferice, în special în cadrul metodelor analitice "pe cale umedă" ("wet-chemical methods"). Prin absorbția chimică a unui poluant într-un lichid sau într-o soluție de prelevare (absorbant) aceasta își schimbă compoziția chimică, datorită reacției dintre specia absorbită și solvent sau componenții dizolvați într-un solvent. Aceasta este în prezent cea mai utilizată metodă în cadrul laboratoarelor specializate în controlul poluării atmosferice produse de sursele industriale. Un parametru important al acestei metode este randamentul de absorbție: nu întreaga cantitate de poluant este reținută în soluția de prelevare la barbotarea aerului prin ea. Această eroare sistematică poate fi evitată prin calibrarea procesului analitic, utilizând amestecuri gazoase etalon de poluant studiat, barbotate în același mod cu probele investigate.

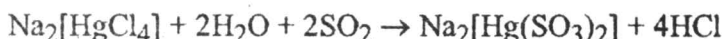
Dintre multe exemple care pot fi date s-au ales următoarele cazuri de soluții de prelevare:

- reținerea SO_2 din aer într-o soluție de H_2O_2 :

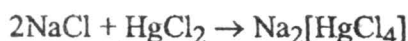


, iar H_2SO_4 rezultat este ulterior determinat: pH-metric, gravimetric, volumetric, nefelometric, spectrometric în vizibil, etc.,

- reținerea SO_2 într-o soluție de tetracloromercurat de sodiu cu formarea disulfitomercuratului de sodiu, care ulterior, în mediu acid puternic, produce acid sulfuros (H_2SO_3), ce este determinat prin metoda *West* și *Gaeke*⁴.



Soluția de prelevare se obține prin amestecarea a două soluții de HgCl_2 și NaCl :

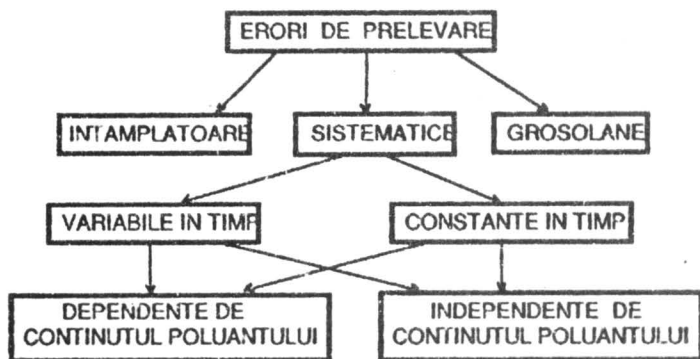


- reținerea NO_x , HCl , HF , CO_2 , H_2S , etc. în soluții de NaOH .
- reținerea NH_3 într-o soluție diluată de H_2SO_4 .

Exemplul extrem este dat de absorbția chimică a poluantului gazos într-o soluție în care se găsesc toți reactanții de culoare necesari. În felul acesta timpul de prelevare poate fi controlat direct, prin observarea vizuală a intensității culorii soluției.

III.4 Erori în prelevarea probelor de aer

În general, procesul de prelevare a probelor de aer introduce cele mai mari erori care afectează rezultatele finale, obținute în urma determinării. Erorile care intervin în această etapă determină calitatea și corectitudinea informației analitice; acestea sunt reprezentate schematic mai jos⁵:



Eroarea sistematică în prelevarea probelor de aer afectează informația analitică într-un singur sens, de obicei cu o valoare constantă față de valoarea adevărată. *Exactitatea informației analitice este influențată de eroarea sistematică; dacă considerăm $C(P)_{\text{exp}}$ valoarea medie a concentrației poluantului P stabilită în urma determinărilor a n probe prelevate identic din același material (aer) și $C(P)_{\text{real}}$ - valoarea sa reală, atunci eroarea sistematică (ϵ) va fi:*

$$\epsilon = |C(P)_{\text{exp}} - C(P)_{\text{real}}| \quad (3.1)$$

Eroarea sistematică este aditivă, fiind suma erorilor sistematice ce afectează etapele procesului global de măsură: prelevare, prelucrare, determinare și interpretare, dintre care prima este cea mai importantă.

De cele mai multe ori eroarea sistematică la prelevarea probelor de aer se datorează modificărilor de debit ale sistemelor de aspirare a aerului

și reținerii numai parțiale a speciei poluante P în mediul (soluția) de reținere.

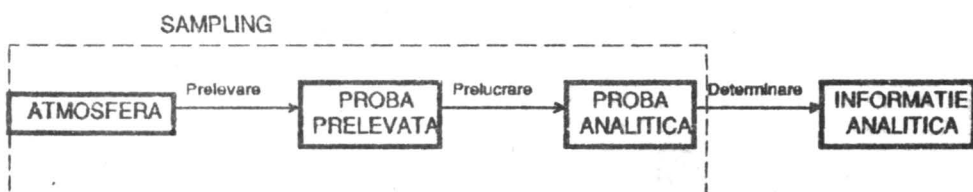
Erorile întâmplătoare influențează precizia informației analitice. Contribuția preciziei procesului de prelevare a probelor de aer asupra preciziei rezultatelor analitice este mai greu de evaluat.

Eroarea grosolană este definită ca o eroare întâmplătoare intermitentă, care afectează mult informația analitică. Aceasta poate avea loc atunci când sistemele de aspirare și barbotare a aerului nu sunt bine calibrate sau se defectează în timpul operației de prelevare.

De asemenea, o sursă de introducere a erorilor sistematice și grosolane o reprezintă chiar procesul de calibrare al determinării speciei analizate (obținerea *funcției de răspuns*), discutate la cap. VI.1.

III.5 Prelucrarea probelor

Prelucrarea probelor recoltate se efectuează astfel încât probele obținute, numite probe analitice, să fie pretabile procesului de determinare utilizat. Există opinii cu privire la oportunitatea desemnării acestor două etape de prelevare și prelucrare în una singură, definită prin termenul "*Sampling*", ca o etapă foarte importantă în cadrul procesului analitic de măsură, de care depinde foarte mult calitatea informației analitice obținute.



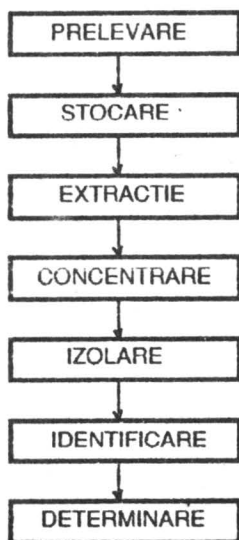
Timpul necesar acestei etape are o pondere însemnată, de cele mai multe ori determinând timpul de obținere a informației analitice.

În general principalele operații în cadrul procesului de prelucrare a probelor de aer sunt:

- luarea unei cote-părți din proba prelevată;
- adăugarea reactivilor;
- ajustarea pH-ului;
- aplicarea unui tratament termic pentru desfășurarea unor reacții;
- extracția într-un solvent în scopul separării și concentrării speciei analizate sau îndepărtării unor interferenți;

- separarea cromatografică, etc.

În diagrama de mai jos sunt redate principalele etape care intervin în cazul unei analize cromatografice a unei probe din mediul ambiant (aer, apă, sol):



Pe lângă parametrii analitici (sensibilitate și selectivitate) procesele analitice de măsură sunt comparate și din punct de vedere al simplității etapei de prelucrare a probelor; o etapă de prelucrare care poate micșora timpul de obținere a informației analitice are ca efect în cele din urmă și scăderea prețului de cost efectiv per probă analizată, mai ales că în domeniul poluării atmosferice sunt necesare de cele mai multe ori un număr mare de probe.

BIBLIOGRAFIE

1. V.David, D.Ciomărtan, *Revista de Chimie (București)*, 36, 954 (1985).
2. M.L.Wilson, D.F.Elias, R.C.Jordan, *Atmospheric Sampling*, Student Manual, U.S.Environmental Protection Agency (1980).
3. R.G.Melcher, M.L.Langhorst, *Anal.Chem.*, 57, 238R (1985).
4. P.W.West, G.C.Gaeke, *Anal.Chem.*, 28, 1818 (1956).
5. C.Liteanu, I.Rică, *Optimizarea Proceselor Analitice*, Ed. Academiei RSR, București (1985).

IV. METODE DE SEPARARE UTILIZATE ÎN CONTROLUL POLUANTILOR ATMOSFERICI

IV.1 Extracția cu solvenți

Extracția lichid-lichid este foarte utilizată în domeniul controlului poluanților atmosferici, cu scopul izolării sau concentrării speciilor de determinat. Eficiența procesului de extracție depinde de afinitatea speciilor față de solventul utilizat (redată prin constanta de repartitie K_D), raportul dintre faze (v/V) și numărul de operații de extracție. Extracția cu solvenți poate fi efectuată discontinuu, când se realizează un echilibru între două faze nemiscibile, și continuu, când condițiile de realizare a echilibrului nu sunt realizate. Aceste tehnici pot fi utilizate în separarea compușilor volatili, substanțe lichide sau solide, și au următoarele avantaje: posibilitatea alegerii sistemului de solvenți nemiscibili care să determine solubilitatea și selectivitatea repartitiei, instrumentație relativ simplă, etc.

Dintre procedeele de extracție utilizate la separarea sau concentrarea unor poluanți atmosferici sunt date ca exemple următoarele cazuri.

Dimetilsulfoxidul (DMSO) are o eficiență mare de extracție față de compuși care pot da legături de hidrogen sau conțin electroni π . Astfel, sistemul de solvenți pentan-DMSO este extrem de util pentru separarea hidrocarburilor saturate de hidrocarburile aromatice (HPA), substanțe extrem de toxice. Deși DMSO însuși este toxic, această posibilitate poate fi utilizată în cadrul tehnicilor cromatografice, fiind redată schematic mai jos (fig.4)¹.

Ionii metalelor: Fe, Mn, Ni, Cu, Pb, Cd, etc. formează complecși stabili cu pirolidinditiocarbamatul de amoniu (APDC), sau dietilditiocarbamatul de dietilamoniu (DDDC) la diferite valori ale pH-ului, care pot fi extrași în diverși solvenți, din care sunt determinați prin spectrometrie de absorbție atomică (AAS). Scopurile extracției în acest caz sunt cel puțin două: în primul rând concentrarea ionilor metalici pentru încadrarea concentrațiilor lor în intervalul de determinare al metodei, iar în al doilea rând eliminarea matricei probei inițiale, care dacă este complexă ridică probleme atât de interferență, cât și de interpretare a rezultatelor analitice. Ca solvenți recomandați pentru extracția complecșilor ionilor metalici cu APDC sunt: acetonitrilul,

metilizopropilcetona, metilizobutilcetona, metilizoamilcetona, acetatul de izobutil, white-spirit, xileni. Nu pot fi utilizați ca solvenți compuși: cloroform, dietileter, clorură de metil, etc., deoarece acești solvenți produc un fond pronunțat al flăcării, utilizată ca sistem de atomizare.

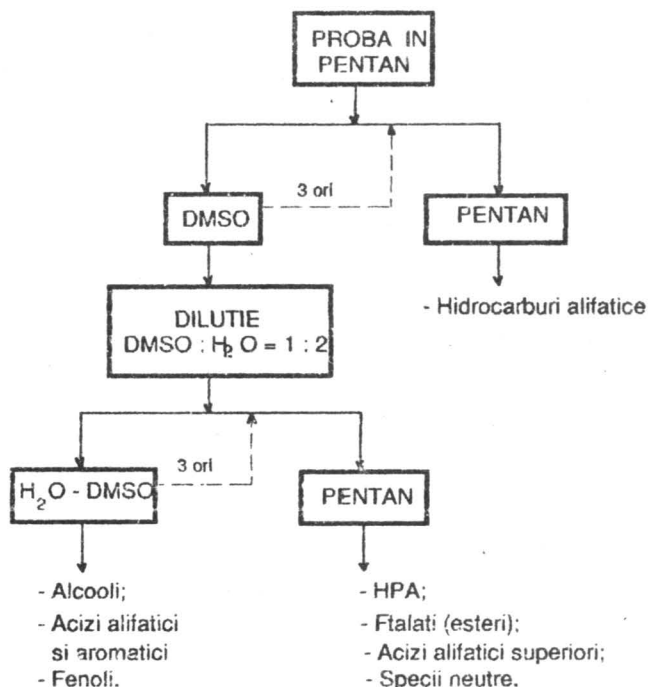


Fig.4 Schema separării HPA de alți compuși organici¹

Extracția solid-lichid este utilizată atunci când poluanții atmosferici au fost reținuți pe un adsorbant solid sau mecanic (pulberi, din care se urmăresc anumite specii moleculare), reprezentând o etapă de prelucrare a probelor des utilizată în separarea și determinarea cromatografică. De exemplu, în cazul determinării hidrocarburilor policiclice aromatice din aer, mai întâi acestea sunt reținute trecând un volum cunoscut de aer printr-un filtru de fibră de sticlă, după care se folosește o procedură de extracție în ciclohexan, într-un extractor Soxhlet, timp de 8 ore. Soluția de ciclohexan rezultată este concentrată la un volum mic, după care urmează procedura cromatografică de separare și determinare a componentelor HPA din amestec.

Reținerea mercaptanilor, recunoscuți pentru mirosul neplăcut la concentrații extrem de mici, pe cărbune activ este urmată de un procedeu de extracție în sulfură de carbon, după care se utilizează o tehnică cromatografică, de separare și determinare.

IV.2 Principiile separării cromatografice

În domeniul controlului analitic al poluanților atmosferici cromatografia deține un loc foarte important, datorită în primul rând complexității problemelor analitice legate de probele de analizat, ceea ce impune separarea constituenților probei înainte de a fi determinați.

Primele încercări de separare cromatografică sunt datorate lui *Tvet* (1901), care a și propus denumirea de "*cromatografie*" pentru tehnicile de separare pe o coloană umplută cu un anumit material. *Martin și Syng*e (1941) au separat un amestec de aminoacizi pe o coloană cu silicagel saturat cu apă, realizându-se pentru prima dată cromatografia de repartiție. Inceputurile *cromatografiei de gaze* (GC) datează din 1952, fiind datorate lui *James și Martin*.

Separarea cromatografică este una dintre cele mai aplicate tehnici de separare în chimia analitică, cu scopul îmbunătățirii selectivității determinărilor. Instrumentul analitic (cromatograful) este alcătuit din următoarele componente:

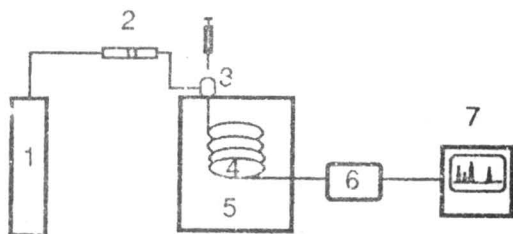


Fig. 5 Părți-componente ale unui cromatograf: 1 - sursa de fază mobilă; 2 - debitmetru; 3 - sistemul de injecție a probei; 4 - coloana cromatografică; 5 - incinta de termostatare; 6 - detector; 7 - sistem de înregistrare, integrare și prelucrare a datelor (microprocesor).

Din fig.5 reiese că principiul separării cromatografice este următorul: proba multicomponent este introdusă în sistemul de injecție, de unde este preluată de faza mobilă, ajungând în coloana cromatografică, unde au loc interacții între componentii probei și faza staționară. Datorită acestor interacții, componentii probei părăsesc coloana cromatografică în mod diferențiat (separat) și pot fi determinați cu ajutorul unui detector, determinare bazată pe măsurarea unei proprietăți fizice (v. fig.6). Pentru separarea componentilor gazoși sau volatili și stabili termic se utilizează tehnica GC, iar pentru separarea compușilor nevolatili - cromatografia de lichide de înaltă performanță (HPLC).

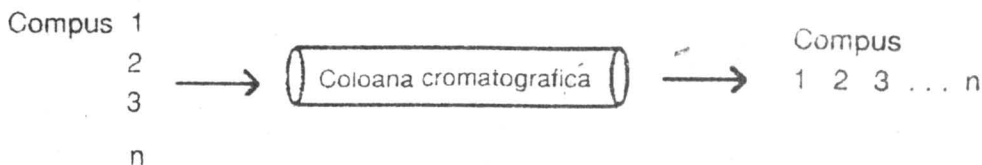


Fig.6 Principiul separării cromatografice.

IV.2.1. Cromatografia de gaze

În cadrul tehnicii cromatografice gaz-lichid (LGC), faza staționară este un lichid nevolatil depus pe un suport inert (poros) sau sub forma unei pelicule pe pereții unei coloane capilare, iar faza mobilă este un gaz purtător (H_2 , N_2 , He, Ar, etc). Procesul care stă la baza separării cromatografice a componentilor probei injectate este o repartitie diferită gaz-lichid pentru componentii de separat, datorită solubilităților diferite în faza staționară lichidă.

Coloana cromatografică în LGC se obține prin depunerea fazei staționare lichide pe un suport inactiv. În general două aspecte sunt luate în discuție cu privire la alegerea unui suport:

- structura sa;
- caracteristicile de suprafață.

Structura contribuie la eficiența suportului, în timp ce caracteristicile suprafeței determină participarea suportului în procesul de separare. Un material este considerat un suport ideal, dacă din punct de vedere chimic este inert față de toate tipurile de probe. Acesta ar trebui să aibă o suprafață de contact astfel încât faza staționară să fie depusă sub forma unui film subțire, iar structura suprafeței trebuie să fie aleasă astfel încât să rețină corespunzător filmul lichid. Cu toate acestea, aria suprafeței de contact nu este o garanție în favoarea unei bune eficiențe de coloană.

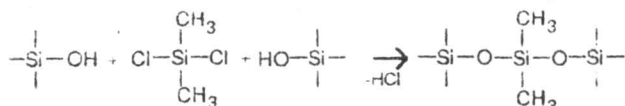
În mod curent cele mai folosite materiale cu rol de suport sunt acelea realizate din *diatomit*. Alte materiale întâlnite pot fi silice, teflon, săruri anorganice, bile de sticlă, bile subțiri poroase, polimeri poroși, carbon, etc.

Centrii activi de adsorbție de pe suprafața suportului de tip silicagel pot fi eliminați prin mai multe căi:

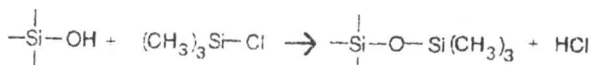
- a) îndepărtarea prin spălare acidă;
- b) îndepărtarea prin reacții ale grupărilor silanol ($Si-OH$);
- c) saturarea suprafeței suportului cu fază staționară lichidă;
- d) acoperirea cu un material solid inactiv.

Nu se cunoaște exact ce se realizează printr-un tratament acid al suportului, dar se presupune că ionul de fier este îndepărtat de pe suprafața suportului.

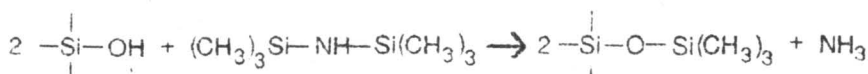
Dintre reacțiile de îndepărtare a grupărilor silanol cea mai cunoscută este reacția cu dimetildiclorosilan (DMCS):



Această reacție conduce la formarea de grupări funcționale tip silileteri. În cazul în care o singură grupare -OH este implicată în procesul de silanizare, atunci procesul care are loc este reprezentat astfel:



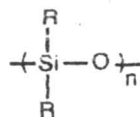
În cazul în care se utilizează ca reactiv de silanizare hexametildisilazan (HMDS) s-a propus următoarea reacție:



De menționat că procesul de silanizare reduce aria suprafeței de contact a materialului care este folosit ca suport.

În cromatografia de gaze majoritatea aplicațiilor recente sunt date de *cromatografia pe coloană capilară*, pe pereții căreia s-a depus după o prealabilă dezactivare, un film lichid de grosime 0,05 - 10 μm, format din ulei de tip silonic. Din ecuația *Golay-Giddings* rezultă că viteza de separare, precum și eficiența separării cresc odată cu micșorarea diametrului interior al coloanei².

Uleiurile siloxanice pot fi nepolare (metilsiloxan), slab polare (metilfenilsiloxan, fenilsiloxan) și polare (trifluorpropil, cianopropil) și au structura următoare:



Dintre cele mai polare faze staționare în cromatografie de gaze este faza staționară conținând polietilenglicoli cu masă moleculară mare, dar dezavantajul major al acestor faze este slaba lor stabilitate termică (tab.3).

Imobilizarea unui film lichid de tip siloxanic pe suprafața interioară a unei coloane capilare poate fi efectuată în două moduri diferite:

- fizică (depuneri prealabile de BaCO₃, NaCl, strierea suprafeței interioare a coloanei capilare), dar această tehnică nu este utilizată

datorită mai multor dezavantaje, printre care cel mai important este acela al micșorării suprafeței de contact.

- chimică, prin reacția dintre grupările silanol și grupări funcționale ale fazei lichide.

Tabel 3 Tipuri de faze staționare disponibile comercial.¹

Nume comercial	Tip	Structura	Greutate moleculară medie
OV-1	Dimetilsiloxan	CH_3	$>10^6$
OV-101	Dimetilsiloxan	CH_3	$3 \cdot 10^4$
OV-7	Fenilmetildimetil-siloxan	$80\% \text{CH}_3$; $20\% \text{C}_6\text{H}_5$	10^4
OV-17	Fenilmetilsiloxan	$50\% \text{CH}_3$; $50\% \text{C}_6\text{H}_5$	$4 \cdot 10^3$
OV-25	Fenilmetildifenil-siloxan	$25\% \text{CH}_3$; $75\% \text{C}_6\text{H}_5$	10^4
OV-210	Trifluorpropilmetil-siloxan	$50\% \text{CH}_3$; $50\% -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_3$	$2 \cdot 10^5$
OV-225	Cianopropilmetil-fenilmetilsiloxan	$50\% \text{CH}_3$; $25\% \text{C}_6\text{H}_5$; $25\% -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$	$8 \cdot 10^3$
OV-275	Amestec de 2-cianoetil și 3-cianopropilsiloxan		$5 \cdot 10^3$

Îmbunătățirea selectivității coloanei capilare ("*selectivity tuning*") se poate realiza prin trei procedee generale:

1) utilizarea unui amestec de monomeri într-un anumit raport și efectuarea reacției de polimerizare și depunere pe suprafața interioară a coloanei;

2) utilizarea unui amestec de polimeri pentru acoperirea suprafeței interioare a coloanei, dar aceste două tehnici nu sunt prea utilizate datorită nereproductibilității caracteristicilor de separare ale coloanei;

3) utilizarea înseriată a două coloane de polarități diferite, astfel încât compușii neseparați în prima coloană să fie separați în cea de-a doua coloană.

Cromatografia gaz-solid (SGC) se bazează pe procesul de adsorbție reversibilă a componentilor amestecului injectat, la suprafața unui adsorbant solid. Acest proces de adsorbție este descris de izotermele de adsorbție de tip *Langmuir*, iar eficiența coloanei cromatografice este descrisă de ecuația *van Deemter*³:

$$H = A + \frac{B}{v} + Cv$$

, unde: H - înălțimea tălerului teoretic, v - viteza lineară a gazului purtător în coloană, iar A , B și C - constante.

Principalii adsorbanti, utilizați cei mai frecvent în SGC, sunt: cărbunele activ, silicagelul, oxidul de aluminiu, sitele moleculare și polimeri organici poroși. Proprietățile de adsorbție ale acestor faze staționare depind de modul de preparare și activare. Astfel, activarea *cărbunelui activ* se face în funcție de clasa de compuși ce urmează a fi separați. Pentru separarea hidrocarburilor inferioare se utilizează un cărbune activat la 200-250°C, după care se impregnează cu 1,5% squalan pentru reducerea asimetriei picurilor cromatografice. Pentru separarea CO_2 de CO se poate utiliza chiar cărbune activ obișnuit, fără umiditate, în schimb pentru separarea substanțelor polare foarte utilizat este cărbunele activ grafitat, cu mari aplicații la coloanele capilare, când acesta este depus sub forma unui strat foarte subțire pe pereții capilarei.

Sitele moleculare (zeoliții) cuprind o clasă mare de silicați de aluminiu cristalini, naturali sau sintetici, cu formula generală:



unde: $M(I)$ - Li, Na, K, iar M' - Ca, Ba, Sr.

Structura tridimensională a acestor zeoliți depinde de raportul Si/Al care poate varia între 1 și 5, conducând la existența unor micropori, de dimensiuni variabile (de ordinul Å), funcție de acest raport. Activarea acestora se face prin încălzire la 350-400°C, într-un curent gazos uscat, înainte sau după umplerea coloanei cromatografice.

În general, procesul de separare pe site moleculare este mai complex, datorându-se atât fenomenului de adsorbție diferențiată a componentilor amestecului de separat, cât și procesului de difuzie diferită în porii zeolitului. Astfel, sita moleculară de 5 Å (silicoaluminat de sodiu și calciu, notată cu 5A) nu poate fi utilizată la separarea unor izoparafine sau hidrocarburi aromatice, datorită dimensiunilor lor moleculare mai care nu pot permite pătrunderea în porii sitei. În schimb, acest zeolit poate fi utilizat la separarea unor n-parafine, n-olefine, aldehide, acizi carboxilici, sau chiar compuși anorganici cu dimensiuni moleculare mici (CO_2 , NO_2 , NH_3 , etc). De exemplu, această sită moleculară de 5A permite separarea componentilor majori ai aerului (N_2 , O_2 , Ar), cromatograma procesului de separare, urmat de determinarea cu un detector de conductivitate termică, fiind redată în fig.7.

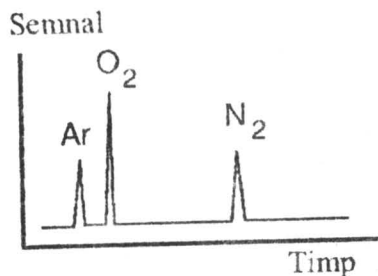


Fig. 7. Separarea și determinarea cromatografică, utilizând o coloană capilară de 90 m, umplută cu sită moleculară de 5A, la 30°C.

Silicagelul este un adsorbant cu suprafață specifică mare. Activarea sa se face prin uscare în etuvă până la temperatura maximă de 250°C, funcție de gradul de activare necesar. Poate fi utilizat la separarea hidrocarburilor până la 4 atomi de C și a CO₂, la temperatură normală.³ Prin silanizare activitatea sa scade foarte mult, determinând utilizarea sa ca suport în vederea depunerii fizice a fazei staționare. Procesul de condiționare a coloanei cromatografice umplută cu o fază staționară depusă pe un suport de SiO₂ silanizat are ca scop îndepărtarea urmelor de solvenți rămași sau a impurităților din reactivi. Această operație se efectuează timp de câteva ore, la o temperatură cu aproximativ 50°C mai mică decât temperatura de descompunere a fazei staționare (stabilită termogravimetric), prin trecerea prin coloana cromatografică de gaz purtător și decuplarea detectorului de coloană, pentru a evita o eventuală contaminare a acestuia. După operația de condiționare se efectuează o verificare, fie cu o probă analizată anterior, dar bine conservată, sau cu un amestec etalon cunoscut.

Separarea prin cromatografie de gaze depinde de o serie de factori importanți:

- natura fazei staționare utilizate;
- regimul de temperatură: se poate lucra în regim constant sau programat, în una sau mai multe trepte, ori o combinație a acestora;
- lungimea coloanei cromatografice;
- debitul gazului purtător.

Criteriile de apreciere a calității unei coloane cromatografice sunt:

- numărul de talere teoretice;
- eficiența separării;
- timpul de separare necesar.

IV.2.2. Cromatografia de lichide de înaltă performanță

Cromatografia de lichide de înaltă performanță (HPLC - High Performance Liquid Chromatography) a cunoscut în ultimii ani o mare dezvoltare din punct de vedere a aparaturii și largi aplicații în multe domenii, printre care cel al controlului poluanților mediului.

Cromatograful de lichide de înaltă performanță (fig.8) are în componența sa următoarele două componente importante:

- pompa de înaltă presiune, capabilă să realizeze presiuni mari în coloana cromatografică (50 - 400 atm);
- coloanele cromatografice, cu diametre mici până în 10 mm și lungime de 10 -30 cm, sunt realizate din oțel inoxidabil în care se introduce după o procedură specială faza staționară.

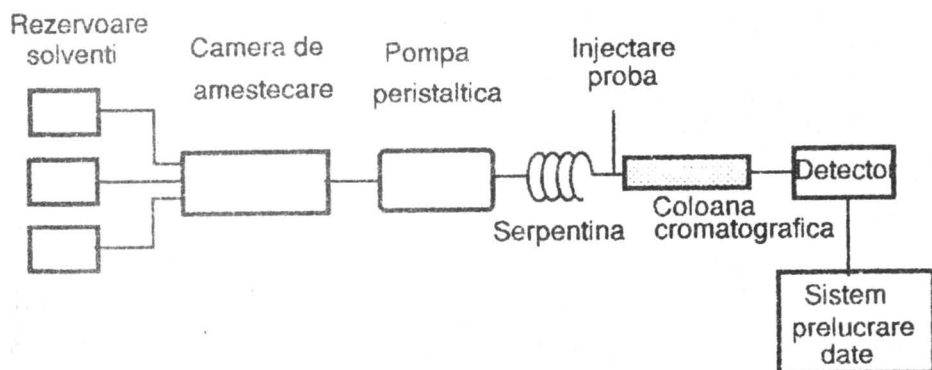


Fig. 8. Componentele unui cromatograf HPLC⁴.

În cromatografia de lichide în fază normală care utilizează faze staționare polare și faze mobile nepolare sau moderat polare cel mai cuprinzător model de reținere este considerat a fi așa-numitul model Snyder-Soczewinski⁵.

Astfel se consideră că după condiționarea coloanei cu faza mobilă, moleculele solventului S sunt adsorbite pe suprafața fazei staționare cu formarea unui monostrat. La introducerea probei în faza mobilă moleculele componentului X migrează prin umplutura coloanei, difuzând în porii fazei staționare. În apropierea stratului de solvent adsorbit pe faza staționară are loc o competiție între X și S pentru centrii activi de pe suprafața acesteia.



, unde subscriptul *ad* se referă la specia adsorbită.

Procesul de adsorbție-desorbție este presupus a fi reversibil și cinetica sa atât de rapidă, încât echilibrul termodinamic este repede realizat. Adsorbția componentului X este astfel determinată de:

- volumele relative ale fazelor adsorbite și neadsorbite;
- energia de adsorbție netă a componentului X.

Adsorbția componentului X se datorează forțelor de atracție printre care se menționează forțele de dispersie London, forțele de inducție și interacțiuni prin transfer de sarcină. Ultimile două efecte denumite interacțiuni specifice sunt cele mai importante din punct de vedere al reținerii și adsorbției selective.

Cromatografia de lichide în fază normală presupune de asemenea utilizarea fazelor staționare obținute prin modificarea chimică a silicagelului (cu grefarea unor grupări terminale polare) și faze mobile nepolare sau moderat polare. Exemple:

- (a) $-\text{Si}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$
- (b) $-\text{Si}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, raport $\text{OH} : \text{NH}_2 = 6 : 1$.
- (c) $-\text{Si}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, raport $\text{OH} : \text{NH}_2 = 1 : 1$.

Dintre solvenții cei mai utilizați în cadrul cromatografiei de lichide de înaltă presiune în fază normală se menționează: n-pentan; 2,2,4-trimetilpentan; tetraclorură de carbon; benzen; dietileter; tetrahidrofuran; etc.

În cromatografia de lichide în fază inversă, interacțiunea între moleculele diferiților componenți și suprafața fazelor staționare chimic legate constituie obiectul a numeroase publicații apărute în literatura de specialitate, dar mecanismul de separare constituie încă obiectul a numeroase discuții⁶.

Un prim mecanism posibil l-ar constitui repartiția componenților între două faze lichide (faza mobilă și faza staționară), cromatografia de lichide în fază inversă fiind un fel de cromatografie lichid-lichid. Un alt proces posibil l-ar putea constitui adsorbția pe suprafața fazei staționare considerată ca un adsorbant nepolar.

Astfel, cromatografia în fază inversă este tratată similar cu cromatografia de adsorbție clasică lichid-lichid, cu următoarea diferență fundamentală: în timp ce în cromatografia de adsorbție lichid-lichid reținerea componenților este determinată de existența unor interacțiuni specifice, în cromatografia în fază inversă interacțiunile componenților cu faza staționară sunt slabe (interacțiuni de tip van der Waals), astfel că interacțiunea cu faza mobilă are un rol predominant.

Un mecanism posibil a fost sugerat de Knox și Pryde⁷ care consideră că faza mobilă formată din apă plus un solvent organic miscibil cu apa este adsorbită pe suprafața fazei staționare, astfel că repartiția moleculelor componenților are loc între faza mobilă și această "nouă" fază staționară.

În momentul de față este unanim acceptat faptul că o imagine oarecum completă a mecanismului de interacțiune cu faza staționară chimic legată este dată de *teoria solvofobică* a lui Horwarth⁸, care

presupune existența unor interacțiuni nepolare între component și suprafață. Se consideră că în absența unui component organic în faza mobilă (solvenți apoși) interacțiunea componentilor cu lanțul hidrocarbonat din faza staționară constituie principala cauză a reținerii lor în coloana cromatografică. Cu alte cuvinte, în aceste cazuri procesul cromatografic este guvernat de efectul hidrofobic⁹. Interacțiunile hidrofobice se bazează pe repulsia netă dintre moleculele apei și ligandul nepolar legat de faza staționară, ca și pe repulsia dintre moleculele apei și partea nepolară a componentilor de separat din probă.

Fazele mobile utilizate în cromatografia de lichide în fază inversă sunt constituite din solvenți polari sau amestecuri ale acestora. Cele mai multe sisteme de faze mobile utilizează apa drept component al amestecului (tab. 4).

Tabel 4. Solvenți utilizați în HPLC în fază inversă.

Solvent	p.f.(°C)	ϵ	$\mu(D)$
Apa	100	78,5	1,84
Metanol	65	32,7	1,66
Etanol	78	24,5	1,68
Acetonitril	82	38,8	3,37
Tetrahidrofuran	66	7,58	1,70
Dioxan	101	2,21	0,45

De menționat că dacă în cromatografia de gaze pentru obținerea unei separări selective se schimbă faza staționară (faza mobilă fiind practic inactivă), cromatografia de lichide în fază inversă constituie un fel de imagine în oglindă a primei: faza mobilă devine un partener activ în procesul de separare, faza staționară fiind relativ pasivă, analog fazei mobile în cromatografia de gaze.

Majoritatea fazelor staționare în cromatografia de lichide de înaltă performanță au la bază faze staționare chimic legate la un suport activ - silicagelul. Este cunoscut că o fază staționară în procesul cromatografic se comportă diferit din punct de vedere cromatografic dacă este chimic legată de suport față de situația în care ar fi depusă pe acesta în mod convențional. În chimia silicagelului termenul de "*modificare*" poate fi tratat din două puncte de vedere:

a) proceduri care permit controlul și variația parametrilor privind structura porilor și suprafața specifică, modificare care este considerată exclusiv geometrică.

b) modificarea chimică care este rezervată tuturor proceselor care conduc la schimbarea compoziției chimice a suprafeței silicagelului (legarea covalentă a unor grupări funcționale ca rezultat al unei reacții între silicagel prin grupările silanol și anumiți reactivi).

Posibilitatea legării de suprafața silicagelului a diferitelor grupări funcționale înseamnă modificarea polarității acesteia, parametru utilizat în vederea îmbunătățirii selectivității proceselor de separare cromatografice. Din punct de vedere cromatografic s-a constatat că soluția optimă este legarea pe suprafață a grupărilor n-alchil, aril sau alchiaril. Gruparea grefată poate conține substituenți cu funcționalități diferite ca halogen, alcool, fenol, amină, carbonil sau carboxil.

IV.3 Detectori în cromatografie

IV.3.1 Caracteristicile detectorilor în cromatografie

Caracteristicile care determină performanțele detectorilor în aplicațiile analitice în cadrul metodelor cromatografice sunt: sensibilitatea, limita de detecție, domeniul dinamic, domeniul de linearitate al răspunsului, zgomot și clasele de compuși care pot fi determinați. Se recomandă împărțirea detectorilor în două grupe: detectori de concentrație care răspund la modificările de masă per unitate de volum de fază mobilă (g/mL) și detectori de masă ce răspund la variația masei de analit per unitate de timp (g/s). *Sensibilitatea* (S) poate fi definită ca o valoare a semnalului analitic per unitate de masă sau concentrație de substanță-test în faza mobilă. Pentru detectori de concentrație sensibilitatea este $S = A F/w$, iar pentru detectori de masă: $S = A/w$, unde A este aria picului (semnalului) cromatografic, F - debitul fazei mobile în detector, iar w - cantitatea de probă. Trebuie menționat că sensibilitatea detectorilor cromatografici este dependentă și de zgomotul detectorului, care se stabilește experimental în absența analitului. *Limita de detecție* este definită ca valoarea cantității de substanță-test căreia îi corespunde un pic cromatografic de 2 sau 3 ori mai mare decât deviația standard a zgomotului de detector. *Zgomotul* detectorului poate fi static, atunci când acesta este izolat de coloana cromatografică, și dinamic, obținut în condiții de lucru, când faza mobilă trece prin el. În mod ideal, aceste două tipuri de zgomot ar trebui să fie identice sau foarte apropiate ca valori statistice. *Domeniul dinamic* reprezintă intervalul de masă sau concentrație de substanță-test în care detectorul înregistrează o modificare a semnalului la modificarea de masă sau concentrație. *Domeniul de linearitate* poate fi mai restrâns decât domeniul dinamic,

deoarece presupune o relație lineară între masa (concentrație) de analit și răspunsul detectorului.

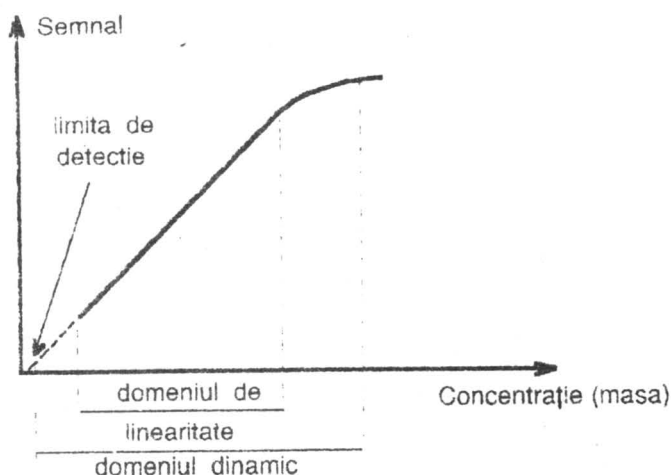


Fig. 9 *Reprezentarea parametrilor unui detector în cromatografie.*

Funcție de natura compușilor care pot produce o modificare în semnalul detectorilor, aceștia se pot împarte în:

- *universali*, cu aplicații la un număr mare de clase de compuși;
- *specifici* la un număr limitat de clase de compuși.

IV.3.2 Detectori în cromatografia de gaze

Detectorul de conductivitate termică (TCD)

Una dintre proprietățile cele mai utilizate pentru detecția compușilor separați în coloana cromatografică este conductivitatea termică a fazei mobile, care se schimbă atunci când un alt component este prezent. Celulele de măsurare a conductivității termice se mai numesc catarometre și constau, în general, dintr-un element încălzit electric situat în curentul gazos. Rezistența sa electrică este măsurată în mod continuu cu ajutorul unei punți Wheastone, reprezentată schematic în fig. 10. Când gazul purtător trece prin celulă, conductivitatea termică este constantă. În aceste condiții elementul încălzit pierde în mod continuu energie termică către pereții celulei și se stabilește un echilibru între viteza de intrare a căldurii provenită din încălzirea elementului și pierderea prin conducție, astfel încât t și R rămân constante. Dacă în curentul gazos trece un component eluat, atunci se modifică conductivitatea gazului purtător care deranjează echilibrul de mai sus.

Caracteristicile detectorului TCD:

- a) este un detector de tip universal;

- b) limita de detecție: - 50 ng pentru TCD clasic;
- 1 ng pentru micro-TCD;
- c) domeniul dinamic: 1 ng - 100 μ g;
- d) nedistructiv;
- e) dependență de concentrație.

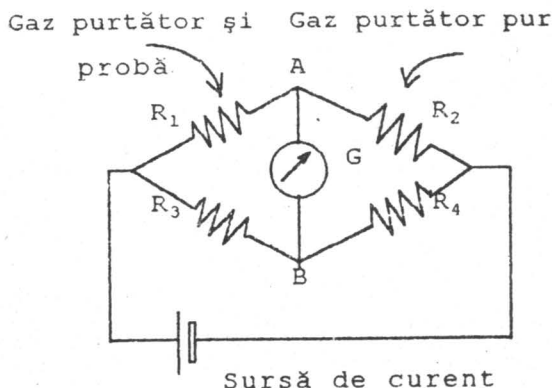


Fig.10. Puntea Wheastone.

Microdetectorul de conductivitate termică (μ TCD) a fost realizat pentru prima dată în anul 1984. Volumul său este foarte mic (3,5 μ L), iar ca gaz purtător este recomandat He, H₂, N₂ sau Ar.

Detectorul de ionizare în flacără (FID)

Acest detector utilizează o flacără produsă prin combustia hidrogenului în aer. În această flacără se formează un număr destul de mic de ioni care asigură o anumită conductibilitate electrică flăcării utilizate. În momentul în care un compus eluat trece prin flacără are loc o creștere a conductibilității sale electrice, care este proporțională cu cantitatea de compus din flacără (fig. 11).

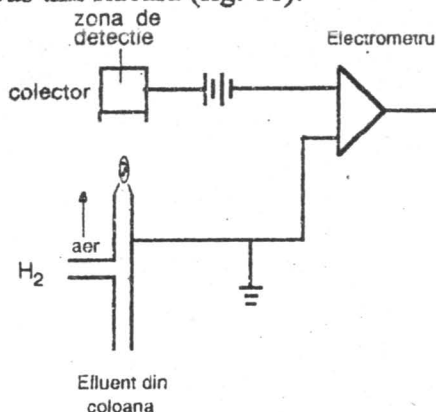


Fig. 11. Schema detectorului de ionizare în flacără.

Caracteristicile detectorului de ionizare în flacără:

- a) este un detector de tip universal. Este utilizat numai pentru determinarea compușilor organici. Nu pot fi determinați: N_2 , O_2 , H_2 , He, CO, CO_2 , H_2O . Răspuns slab: CS_2 , $HCOOH$, CH_2O , $CHCl_3$, CCl_4 , etc.
- b) limita de detecție: 100 pg;
- c) domeniul dinamic: 10 pg - 10 μ g;
- d) detector distructiv;
- e) dependență de masă.

Detectorul de azot și fosfor

Un astfel de detector, numit și detector termoionic este în aparență asemănător cu detectorul FID. În acest detector sunt introduși ioni ai unui metal alcalin, într-o flacără unde hidrogenul și aerul ard într-un raport mai mic decât în FID, minimizând potențialul normal al hidrocarburilor și crescând ionizarea compușilor cu N și P, care ajung în detector, după separarea în coloana cromatografică. Sunt utilizate săruri de rubidiu sau cesiu pentru determinarea N și P, iar pentru determinarea P mai sunt folosite săruri de sodiu sau potasiu.

Caracteristicile detectorului NPD:

- a) selectiv la compuși cu N și P;
- b) limita de detecție: 10 pg (N) ; 1 pg (P);
- c) domeniul dinamic: 1 pg - 10 ng;
- d) distructiv;
- e) sensibil la masă de component.

Detectorul cu captură de electroni (ECD)

Principiul acestui detector are la bază faptul că electronii liberi, în special cei cu energii suficient de mici, pot fi captați de către atomi sau molecule neutre cu afinitate pentru electroni, rezultând ioni negativi care se recombina mult mai repede cu ioni pozitivi decât electronii liberi, astfel încât rezultatul adăugării într-un gaz purtător a unui compus cu afinitate mare pentru electroni este descreșterea conductibilității electrice din interiorul său. Ca sursă de electroni lenți se utilizează ^{63}Ni , 3T , etc.

Principalele procese care au loc în detectorul cu captură de electroni sunt redate mai jos:

- 1) $\beta^* + N_2 \rightarrow \beta + N_2^+ + e^-$
- 2) $\beta^* + Ar \rightarrow \beta + Ar + e^- + Ar^* \text{ (11,6 eV)}$
 $Ar^* + CH_4 \rightarrow Ar + e^- + CH_4^+$
- 3) $e^- + AB \rightarrow AB + h\nu$
 $e^- + AB \rightarrow A + B$

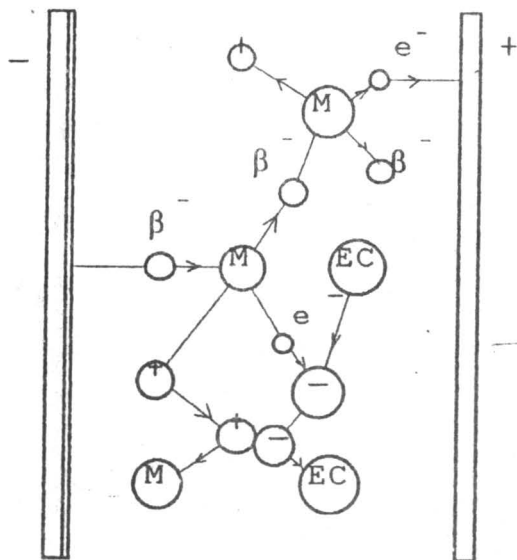


Fig.12. Procesele care au loc în detectorul cu captură de electroni (ECD).

Caracteristicile detectorului ECD:

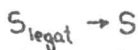
- a) selectiv la compuși halogenati;
- b) limita de detecție: 1 pg (funcție de component);
- c) domeniul dinamic: 1 pg - 1 ng;
- d) nedistructiv;
- e) dependent de concentrație.

Detectorul cu captură de electroni poate fi utilizat la determinarea derivaților clorurați, bromurați, iodurați, nitroderivaților aromatici precum și a sistemelor cu legături duble conjugate¹⁰. Răspunsul acestui detector poate fi amplificat dacă în compuși se află mai mulți atomi de halogeni substituienți la același atom de carbon, în ordinea: $F < Cl < Br < I$. Solvenți precum CCl_4 sau CCl_3F sunt printre speciile moleculare cu afinitatea cea mai mare pentru electroni. Pe de altă parte, compuși precum CF_4 , CH_3Cl și $CHClF_2$ au afinități reduse față de electroni, fiind deci determinați cu o limită mică de detecție de către ECD. În general, astfel de compuși mai puțin activi față de ECD sunt determinați prin GC-MS.

Sensibilitatea detectorului în determinările de specii moleculare mai puțin active față de electroni poate fi îmbunătățită introducând în gazul purtător de O_2 sau H_2O ca dopanți, care produc ioni O_2^- și HO^- în celula de detecție. Concentrația optimă a O_2 ca dopant în gazul purtător este de circa 0,2%¹¹. Factorul de multiplicare al semnalului corespunzător CH_3Cl este de 1000 ori, atunci când se utilizează O_2 ca dopant în concentrația optimă de mai sus. Prin utilizarea urmelor de protoxid de azot ca dopant (20 ppm N_2O), limita de detecție a unor specii precum CO_2 , CH_3F , C_2H_3Cl și $CHClF_2$ este îmbunătățită¹².

Detectorul Flame-Fotometric (FPD)

Acest detector măsoară intensitatea radiației de emisie la anumite lungimi de undă, atunci când un component este introdus într-o flacără reducătoare. Cei mai cunoscuți compuși organici care răspund într-un astfel de detector sunt compușii cu sulf, în special mercaptanii, care dau într-o flacără reducătoare următoarele procese:



Intensitatea radiației de emisie este proporțională cu concentrația componentului activ în acest detector.

Caracteristicile detectorului FPD sunt următoarele:

- a) selectiv la compuși cu S și P;
- b) limita de detecție: 20 pg (S) - 1 ng (P);
- c) domeniul dinamic: 10^3 ordine de mărime pentru S și 10^4 ordine de mărime pentru P;
- d) metodă distructivă;
- e) dependent de masă.

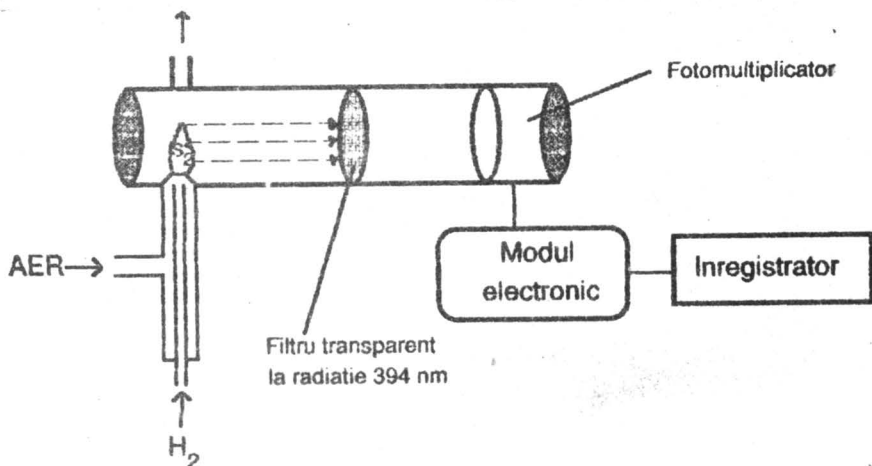


Fig.13 Schema detectorului FPD.

Spectrometrul de masă (MS)

Spectrometria de masă este o metodă de investigație cu aplicații largi în chimie; cea mai mare aplicație este dată de posibilitatea stabilirii structurii compușilor organici¹³.

Părțile componente principale ale unui spectrometru de masă sunt:

- camera de ionizare;
- separatorul de ioni (analizor de masă);
- detector de ioni.

În camera de ionizare are loc scindarea compusului investigat sub incidența unui flux de particule încărcate. Dacă ionizarea se face cu ajutorul unui flux de electroni accelerați, atunci în această incintă au loc următoarele procese:



, unde A_i și B_i sunt fragmente moleculare.

Analizorul de masă joacă rolul monocromatorului din spectrometria optică și are rolul de a separa între ele speciile ionice rezultate din scindarea compusului, funcție de valorile rapoartelor masă/sarcină (m/e). Această capacitate de discriminare a analizorului de masă, funcție de valorile raportului masă/sarcină, se datorează comportamentului diferențiat sub aspect cinetic al particulelor încărcate, rezultate în urma scindării compusului investigat, în interacțiile cu câmpuri electrice sau magnetice exterioare, dispuse în raport cu direcția inițială de mișcare în poziții geometrice bine stabilite. În funcție de principiul fizic care stă la baza separării speciilor ionice, în raport cu valoarea m/e , analizoarele de masă pot fi:

- analizoare magnetice;
- analizoare electrostatice;
- analizoare ale timpului de zbor ("time of flight");
- analizoare cu quadrupol.

Detectorul ionic este furnizorul informației cantitative, având rolul de a transforma proporțional în valori ale curentului, numărul de particule caracteristice pentru aceeași valoare a raportului m/e ce străbat analizorul de masă și sunt colimate pe un electrod colector. Vom aminti în succesiunea apariției lor:

- incinte Faraday;
- tuburi electrostatice;
- electrometre cu sistem de grile în vibrație;
- multiplicatoare electrostatice;
- multiplicatoare magnetice.

Dintre spectrometrele de masă, cele cu quadrupol au cele mai largi utilizări în cuplarea cu o tehnică cromatografică de gaze, datorită în special posibilității de miniaturizare a lor.

În fig.14 sunt redată părțile-componente cele mai importante ale unui spectrometru de masă cu quadrupol, utilizat ca detector în cromatografia de gaze.

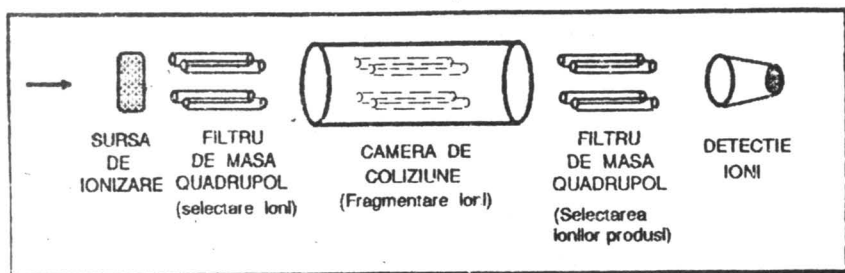


Fig.14 Părțile componente ale unui spectrometru de masă cu quadrupol.

Reprezentarea schematică a unui sistem cuplat GC-MS, asistat de un calculator de mare putere, având rolul în principal de achiziție, stocare și interpretare a informației analitice obținută, dar și de control al parametrilor operaționali ai sistemului, este redată schematic în fig. 15.

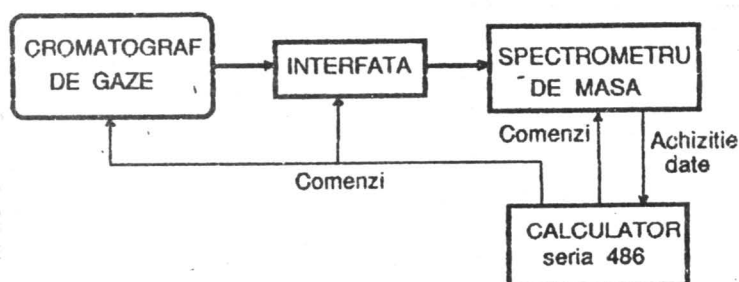


Fig.15. Configurația unui sistem GC-MS.

Interfața din acest cuplaj are rolul de a prelua continuu o parte din cantitatea de fază mobilă în care se află componentii separați, care vor intra în sistemul de ionizare al spectrometrului, deoarece spectrometrele de masă lucrează la un vid înaintat (10^{-5} - 10^{-6} tori). În cazul cromatografiei de gaze pe coloane capilare, utilizarea interfeței, de cele mai multe ori, nu este necesară, datorită volumului mic de fază mobilă care trece.

Fragmentarea unei molecule de analit separat în coloana capilară are loc în sistemul de ionizare prin interacția sa cu un fascicol de electroni și este specifică fiecărui compus organic, funcție de structura sa, conducând la fragmente ionice mai mici. Semnalele analitice din spectrul de masă obținut sunt cu atât mai intense cu cât cantitatea de compus este mai mare și, mai ales, din punct de vedere al interpretării calitative, cu cât stabilitatea în timp a fragmentelor corespunzătoare este mai mare.

Spectrometrul de masă este un detector universal, oferind informații atât calitative, cât și cantitative. De aici rezultă importanța lui la determinarea componentilor necunoscuți dintr-o probă de analizat. Sensibilitatea sa este extrem de mare, ajungând la ordinul 10^{-12} g.

Câteva dintre regulile foarte utile la interpretarea spectrelor de masă sunt prezentate mai jos. De menționat că de multe ori chiar aceste reguli sunt mai puțin îndeplinite, o cauză a acestor abateri fiind dată de condițiile experimentale în care s-au efectuat spectrele de masă.

- La alcani cu cât lanțul hidrocarbonat este mai mare cu atât probabilitatea fragmentărilor secundare crește și deci intensitatea liniilor spectrale crește.

Picul molecular este slab la n-alcani și foarte slab la cei cu catenă ramificată.

Fragmentul ($M - 1$) este intens la alcani și izoalcani.

Fragmentul ($M - 15$) este slab la alcani.

Alcanii cu ramificație se rup preferențial la punctul de ramificație.

O reacție importantă de scindare a alcanilor este eliminarea unei molecule de etenă; alături de aceasta apar atomi liberi de hidrogen sau radicali liberi care pot suferi transpoziții cu formare de ioni mai stabili.

- La cicloalcani ionul ($M - 1$) este destul de abundent. Fragmentelor rezultate prin îndepărtarea catenei laterale a cicloalcanilor le corespund linii spectrale intense.

- Electronii π ai dublei legături stabilizează mai bine sarcina pozitivă a ionului molecular. Dintre scindările care pot avea loc cea mai întâlnită este cea din poziția β față de dubla legătură.

- La alchine ionul molecular este mai stabil decât la alchene.

- La arene ionul molecular este foarte intens, deoarece sarcina pozitivă a ionului molecular este stabilizată de către sistemul de electroni π ai nucleului aromatic.

- Alcoolii de tip parafinic dau ioni ($M - 18$) și ($M - 15$) foarte stabili.

- Aldehidele superioare prezintă un pic foarte intens la $m/e = 44$.

- Nitroderivații prezintă un pic molecular foarte intens. Pentru nitroderivații alifatici, fragmentele cele mai importante sunt ($M - 16$) și ($M - 46$).

- Acizii carboxilici cu un număr de atomi mai mare decât 4 dau reacții de transpoziție McLafferty.

În general principalele reacții de fragmentare întâlnite în MS sunt:

- 1) Fragmentări simple ce decurg cu eliminarea unui fragment neutru (radical sau moleculă) prin ruperea unei singure legături.

- 2) Fragmentări ce decurg cu transpoziția unui atom de hidrogen de la un atom la altul (de exemplu, clasa alcoolilor).

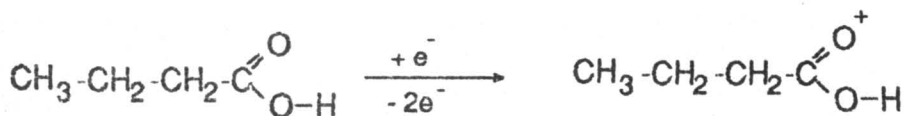
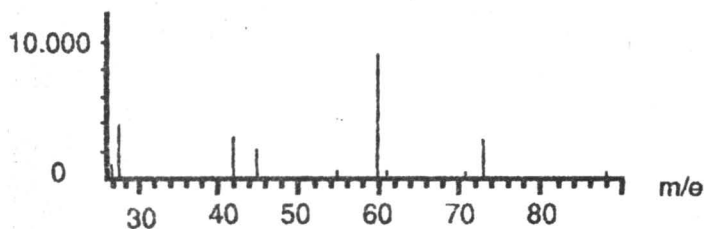
- 3) Fragmentări complexe în care sunt cuprinse reacțiile ce au loc în ionii conținând un sistem ciclic și sau aromatic, în care se elimină fragmente ce conțin atomi din ciclu.

- 4) Fragmentări ce decurg cu dubla transpoziție a H.

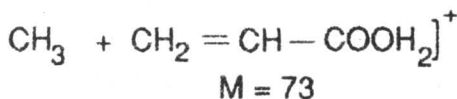
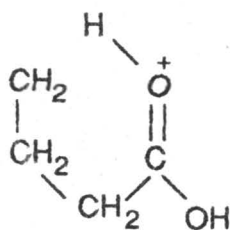
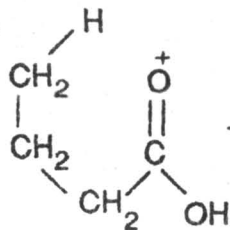
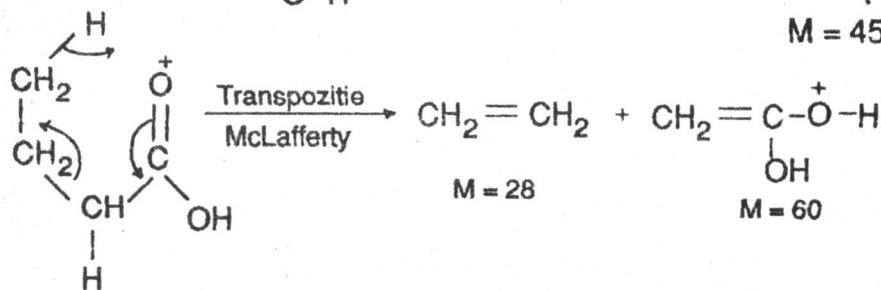
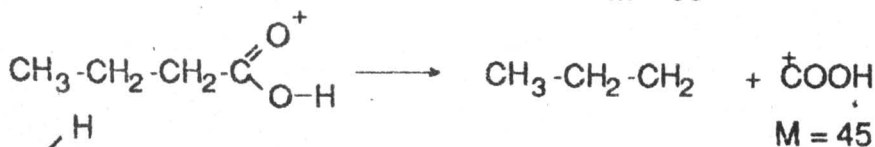
5) Fragmentări ce implică alte feluri de transpoziții, în special transferul altor atomi și grupări de atomi.

În continuare se redă spectrul MS al acidului butiric și interpretarea sa, prin atribuirea unora dintre liniile spectrale.

Abundenta



M = 88



IV.3.3 Detectori în cromatografia de lichide

Cei mai importanți detectori spectrometrici în HPLC sunt detectorul de absorbție în UV-VIZ și detectorul de fluorescență. Operarea detectorilor de absorbție se bazează pe măsurarea absorbanței unui fascicul monocromatic în concordanță cu legea Lambert - Beer. Cei mai mulți detectori produc un semnal de absorbanță liniar pe domeniul de concentrații al probelor de 10^4 - 10^5 și limita de detecție în cazurile cele mai favorabile se situează în domeniul 0,1 - 1,0 ng.

Detecția de fluorescență este mai sensibilă decât detecția de absorbție, dar mai restrânsă ca aplicabilitate, deoarece un mic număr de compuși ce absorb radiație în UV sunt fluorescenți (cum ar fi hidrocarburile policiclice). În mod curent limitele de detecție de 1 - 10 pg pot fi obținute folosind detectori convenționali cu un domeniu liniar de 10^3 . Detectorii de fluorescență pe bază de laser sunt capabili de limite de detecție mai joase, folosind volume de detecție foarte mici, ceea ce este esențial pentru menținerea eficienței separărilor pe microcoloane.

Există trei feluri de detectori bazați pe absorbție UV-VIZ:

- *detectori cu o singură lungime de undă fix* implică o lampă cu vapori de mercur la presiune joasă care emite cea mai intensă linie la 253,7 nm împreună cu o serie de linii de emisie spectrală mai slabe, care sunt filtrate cu ajutorul unui filtru potrivit. O lentilă de cuarț focalizează radiația UV pe o pereche de celule în flux și în final pe două fotodetectoare.
- *detectori cu lungime de undă variabilă de tip dispersiv*.

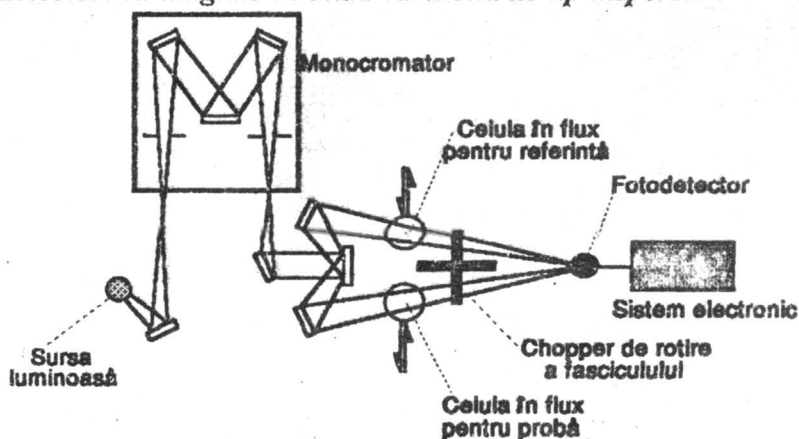


Fig.16. Schema unui detector cu lungime de undă variabilă cu fascicul dublu.

Unii dintre acest tip de detectori pot fi utilizați la înregistrarea întregului spectru de absorbție UV-VIZ al analitului, care este "prins" în celula în flux prin oprirea pompei. Alți detectori ai acestui tip au o selecție manuală a

lungimii de undă în domeniul 260 - 850 nm, care permite selectarea fie a lungimii de undă la care analitul are absorbantă maximă, fie a lungimii de undă la care oricare interferent are absorbție minimă. Se utilizează surse de energie înaltă o lampă cu descărcare în deuteriu pentru domeniul 190 - 350 nm și o lampă de tungsten pentru domeniul 350 - 800 nm.

- *detectori cu lungime de undă variabilă cu multitudinea de diode (diode-array)*. Acești detectori sunt cei mai avansați detectori HPLC. În acest sistem un policromator dispersează spectrul sursei de radiații, după trecerea ei prin celula în flux, de-a lungul unei diode multiple. Astfel, întregul spectru de absorbție al analitului cu absorbție în UV este obținut simultan în câteva msec. Avantajul major al acestui tip de detector constă în faptul că spectrul UV-VIZ al fiecărui pic cromatografic poate fi măsurat fără perturbarea fluxului de eluent. Dezavantajele majore sunt sensibilitatea redusă, datorită creșterii în timp scurt a zgomotului electric și optic, domeniu liniar de lucru mai mic precum și faptul că sunt mai costisitori decât detectoarele UV tradiționale.

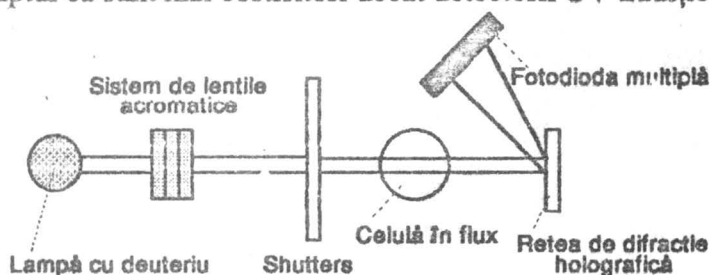


Fig. 17 Schema detectorului fotometric cu diodă multiplă liniară.

Detectoarele de fluorescență în HPLC diferă în principal prin metoda folosită pentru generarea și izolarea lungimii de undă de excitație și izolarea lungimii de undă de emisie. Întrucât intensitatea semnalului este direct proporțională cu intensitatea sursei, se folosesc linia energetică înaltă (mercur), sau surse în arc continue (deuteriu sau xenon). Sursa de mercur produce linii spectrale care pot fi izolate cu un filtru simplu. Totuși, liniile de emisie disponibile pot să nu se suprapună cu lungimea de undă de excitație maximă probei diminuând răspunsul detectorului. Surselor în arc cu deuteriu (190 - 400 nm) și xenon (200 - 850 nm) sunt folosite cu un policromator pentru selecția variabilă continuă a lungimii de undă de excitație. De asemenea, policromatorul poate fi programat să modifice fie una, fie ambele lungimi de undă de excitație și de emisie în timpul unei separări pentru a menține selectivitatea și sensibilitatea optime de-a lungul unei cromatograme. Izolarea lungimii de undă de emisie se realizează folosind fie filtre, fie un monocromator. Monocromatoarele cu fantă cu bandă îngustă realizează o selecție continuă a lungimii de undă și prin stoparea fluxului, poate realiza un spectru de emisie al picurilor de interes.

IV.4 Exemple de aplicații ale separărilor cromatografice în domeniul poluării atmosferice

Tehnicile cromatografice sunt utilizate la separarea și determinarea componentelor probelor mai mult sau mai puțin complexe, prelevate din aer, deoarece rezolvă problema selectivității determinării. Valoarea informațiilor produse de aceste tehnici este prea mare pentru a pune în discuție prețul aparaturii. În domeniul poluării atmosferice, principalii compuși anorganici și organici care pot fi investigați prin aceste tehnici sunt:

- compuși gazoși în condiții normale;
- compuși volatili;
- compuși nevolatili, găsindu-se în compoziția aerosolilor sau particulelor în suspensie din atmosferă.

În continuare, se vor prezenta câteva exemple de aplicații ale tehnicilor cromatografice în cadrul acestui domeniu.

Unul dintre poluanții anorganici cei mai importanți ai atmosferei urbane este CO, pentru care se cunoaște un număr mare de metode de determinare, dar aproape toate au inconvenientul limitei de detecție mici care nu permit determinarea concentrațiilor mici (de ordinul ppm - pentru zonele urbane poluate, sau ppb - pentru concentrație de fond), precum și a lipsei de selectivitate. Determinarea CO din aer se realizează foarte bine prin cromatografie de gaze. Williams și colab.¹⁴ au realizat o metodă de separare cromatografică și determinare a CO în prezența CO₂ și hidrocarburilor, având limita de detecție de 10 ppb. Prin această metodă, CO, CO₂ și hidrocarburele dintr-o probă de aer sunt separate pe coloană cromatografică conținând o fază staționară tip Porapak (Q și T), după care la ieșirea din coloana cromatografică sunt transformați catalitic la CH₄, pe o post-coloană conținând Ni fin divizat depus pe un suport inactiv, în prezența hidrogenului, folosit ca gaz purtător, și la 400°C. Această conversie CO → CH₄ este necesară pentru a putea determina indirect CO și CO₂, cu ajutorul unui detector FID, mult mai sensibil față de CH₄ comparativ cu CO, sau decât un detector de conductivitate termică, folosit direct pentru determinarea CO.

Cu ajutorul polimerilor poroși tip Porapak se pot separa și amestecuri complexe de compuși reactivi și cu toxicitate mare¹⁵. În fig.18 este redată cromatograma unui amestec complex de gaze.

Tehnica GC-MS datorită limitei de detecție foarte mari, în special când determinarea se face pentru un anumit ion specific (variantă numită SIM - *Selected Ion Monitoring*) poate fi utilizată în aplicații extreme de

importantă la determinarea trasorilor atmosferici. Experimentele cu trasori de tipul derivați halogenați furnizează informații despre transportul de mase de aer în atmosferă. Până în prezent SF₆ a fost cel mai utilizat trasor, deoarece are câteva avantaje majore: nu este toxic, este insolubil în apă și nu este scump. Concentrația medie de fond din atmosferă este de 0,3 ppt SF₆ ¹⁶. În ultimii ani aceasta a început să crească progresiv, datorită utilizării industriale crescânde, cum ar fi în centralele electrice, deranjând astfel aplicațiile de transport atmosferic pe distanțe mari. Din acest motiv, precum și din necesitatea de utilizare simultană a mai multor trasori, s-au propus alte substanțe precum CBrF₃, CCl₂F₂, CCl₃F și CBrClF₂ ^{17,18}, deși acești derivați au concentrații de fond în atmosferă mai mari decât SF₆. Recent, derivați precum perfluorodimetilciclobutan (C₆F₁₂), perfluorometilciclohexan (C₇F₁₄) și perfluorodimetilciclohexan (C₈F₁₆) au fost utilizați cu bune rezultate în studii de dispersie atmosferică pe distanțe lungi ¹⁹.

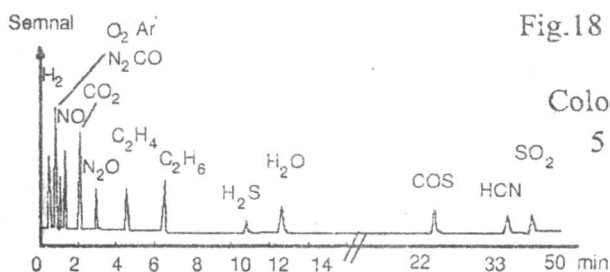


Fig. 18 Separarea unui amestec complex de gaze.

Coloană: 1,8 m Porapak Q + 5 m Porapak R; $t = 25^{\circ}\text{C}$; He - 40 mL/min.

Unele hidrocarburi policlice aromatice (HPA) pot fi separate și determinate prin cromatografie de gaze pe coloane capilare (CGC), utilizând ca faze staționare polimeri siloxani conținând -CH₂-CH₂-CN (polare), deoarece grupările nitril interacționează cu compușii conținând duble și triple legături (alchene, alchine) sau nuclee aromatice. Pentru identificarea acestora se utilizează ca detector - spectrometrul de masă. De asemenea, prin această tehnică pot fi determinate concentrații extrem de mici de compuși foarte toxici cum sunt cei din clasa dioxinelor și dibenzfuranilor.

Hidrocarburile cu multe nuclee aromatice pot fi separate și determinate prin cromatografie de lichide în fază inversă. Astfel, se pot utiliza faze staționare de tip octadecil legat chimic pe silicagel, iar ca fază mobilă - metanol 25% în apă. Determinarea se poate efectua cu un detector UV, dar mai ales cu un detector de fluorescență, cu limita de detecție mult mai bună.

BIBLIOGRAFIE

1. C.F.Poole, S.K.Poole, *Chromatography Today*, Elsevier, Amsterdam (1991).
2. C.A.Cramers, F.A.Wijnheymmer, J.A.Rijks, *J.HRC & CC.*, 2, 329 (1973).
3. C.Liteanu, S.Gocan, A.Bold, *Separatologie Analitică*, Ed.Dacia, Cluj-Napoca (1981).
4. D.J.Pietrzyk, C.W.Frank, *Chimie Analitică*, Ed.Tehnică, p.420 (1989).
5. R.L.Snyder, H.Poppe, *J. Chromatogr.*, 184, 363 (1980).
6. V.A.Ilie, *Revista de Chimie (București)*, 1, 45 (1985).
7. J.H.Knox, A.Pryde, *J. Chromatogr.*, 112, 171 (1975).
8. C.Horvath, W.Melander, I.Molnar, *Anal.Chem.*, 49, 142 (1977).
9. T.Halicioglu, O.Sinanoglu, *Ann.N.Y.Acad.Sci.*, 158, 308 (1969).
10. A.Zlatkis, C.F.Pode, *Electron Capture Theory & Practice in Chromatography*, J.Chromatogr.Libr., vol.20, Elsevier, Amsterdam (1981).
11. D.A.Miller, E.P.Grimmsud, *Anal.Chem.*, 51, 851 (1979).
12. P.D.Goldan, F.C.Fehsenfeld, *Anal.Chem.*, 52 (1980).
13. A.T.Balaban, M.Banciu, I.Pogany, *Aplicații ale Metodelor Fizice în Chimia Organică*, Ed.Stiințifică și Enciclopedică, București (1983).
14. F.W.Williams, F.J.Woods, M.E.Umstead, *J.Chromat.Science*, 10, 570 (1972).
15. W.F.White, O.L.Hollis, *J.Gas Chromatogr.*, 6, 84 (1968).
16. H.B.Singh, L.J.Salas, H.Shigeishi, E.Scribner, *Science*, 203, 899 (1979).
17. B.K.Lamb, F.H.Shair, T.B.Smith, *Atmos.Environ.*, 12, 2101 (1978).
18. K.J.Vogt, *Nucl.Tech.*, 34, 43 (1977).
19. R.R.Draxler, *Atmos.Environ.*, 13, 1523 (1979).

V. METODE FIZICE UTILIZATE ÎN DETERMINAREA POLUANTILOR ATMOSFERICI

V.1 Metode clasice de analiză

Metodele volumetrice și gravimetrice, cunoscute ca metode chimice de analiză, au fost primele metode utilizate în evaluarea gradului de poluare atmosferică. Aplicațiile acestor metode se limitează la determinarea unor concentrații mari de poluanți atmosferici. Astfel, în 1961 s-a propus determinarea bioxidului de carbon din aer prin reacția sa cu benzilamina, într-un mediu de alcool etilic și dioxan, urmată de titrarea compusului format cu CH_3ONa , în prezență de albastru de timol^{1,2}. Laboratoarele de toxicologie industrială încă mai utilizează determinarea CO_2 din aer printr-o metodă volumetrică, bazată pe reținerea CO_2 într-o soluție exactă de NaOH , care ulterior este titrată cu o soluție standard de HCl sau H_2SO_4 , în prezența unui indicator acido-bazic. În acest caz se obțin două trepte de viraj, caracteristice NaOH liber și NaHCO_3 .

Metodele gravimetrice sunt des utilizate în evaluarea gradului de poluare atmosferică cu pulberi și suspensii, utilizând filtre de reținere adecvate. Ca un exemplu important este determinarea gravimetrică a pulberilor de azbest din aer, în locurile în care se exploatează sau se utilizează, deoarece acestea au efecte cancerigene asupra plămânilor.

Descori, însă, pulberile reținute pe filtre sunt aduse într-o soluție, printr-un proces de dezagregare chimic, din care se determină în special unii ioni metalici de interes toxicologic (Pb , Cd , Be , Cr , etc), printr-o metodă fizică de analiză.

Determinarea SO_2 la sursele de evacuare a noxelor în aer, unde concentrațiile acestora sunt mari, se poate face prin reținerea sa într-o soluție de H_2O_2 , urmată de determinarea gravimetrică a anionului sulfat sub formă de BaSO_4 .

Trebuie menționat că de multe ori reacțiile de culoare pentru unele specii, în special anionice, pot fi utilizate cu succes înaintea determinării cantitative printr-o metodă fizică de analiză, deoarece furnizează informații (uneori semicantitative) asupra speciei identificate. De asemenea, multe din aceste reacții de culoare stau la baza determinării prin spectrometria de absorbție în vizibil.

V.2 Spectrometria de absorbție UV-VIZ

V.2.1 Principiul metodei

Spectrele în domeniul *ultraviolet* (200-400nm) și *vizibil* (400-900 nm) sunt spectre electronice ale moleculelor. Condiția ca un analit dintr-o probă să poată fi determinat prin spectrometrie UV-VIZ este ca acesta să absoarbă în domeniul menționat, adică să conțină un *cromofor*. Cromoforul este definit ca un sistem de atomi ce conține electroni (de tip n sau π), datorită cărora are loc absorbția de energie radiantă, deci acesta este activ în UV-VIZ. Cei mai importanți cromofori în UV-VIZ sunt sistemele atomice cu legături multiple (duble sau triple) și conjugate, omogene sau heterogene, absorbția radiației datorându-se tranziției electronice $\pi \rightarrow \pi^*$. Cu cât numărul de legături multiple conjugate este mai mare, cu atât banda de absorbție se deplasează spre lungimi de undă mai mari (efect de deplasare *batocromă*).

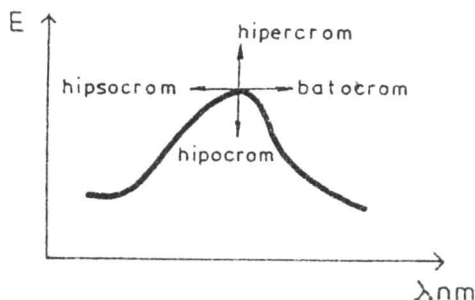


Fig.19. Efecte de deplasare a maximului de absorbție spectrală.

De exemplu, în molecula *p*-nitrozodimetilanilina:



distingem cromoforul dat de gruparea nitrozo, conjugată cu nucleul aromatic și *auxocromul* $-N(CH_3)_2$ (dimetilamino-), care are un efect batocrom de aproximativ 25 nm asupra cromoforului menționat.

De regulă, solventul influențează poziția și intensitatea benzilor spectrale ale unui compus activ în UV-VIZ. Pentru obținerea spectrului unui anumit compus, pe un domeniu spectral ales, este necesar ca solventul să nu absoarbă radiație. În tabelul nr.5 sunt redați câțiva solvenți spectrali utilizați pentru domeniul UV-VIZ.

Tabel nr.5 Solvenți utilizați în determinări spectrale UV-VIZ.[3].

Solvent	Formula	Domeniu de utilizare [$> \lambda(\text{nm})$]
Apă	H_2O	191
Metanol	CH_3OH	201
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	205
Hexan	C_6H_{14}	210
Ciclohexan	C_6H_{12}	195
Dietileter	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	215
Tetrahidrofuran	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	220
Dioxan	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	220
Acetonitril	CH_3CN	195
Cloroform	CHCl_3	245
Tetraclormetan	CCl_4	260
N,N-Dimetil- formamidă	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	270
Dimetilsulfoxid	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	265
Benzen	C_6H_6	280
Acetonă	CH_3COCH_3	330
Hexametapol	$\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	225

Creșterea polarității solventului are un efect batocrom asupra tranzițiilor spectrale $\pi \rightarrow \pi^*$ și efect hipsocrom asupra tranzițiilor spectrale $n \rightarrow \pi^*$ (grupări cu electroni neparticipanți legați de un sistem nesaturat, de exemplu aromatic). De exemplu, în fig.20 sunt redată spectrele p-nitrozodimetilanilinei în trei solvenți, în ordinea creșterii polarității:

H_2O (apă)

I.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ (etanol)

II.

$\begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{O} \leftarrow \text{P} - \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ (hexametilfosfotriamida, sau HMPA). III.

(—) în solvent I.

(---) în solvent II.

(.....) în solvent III.

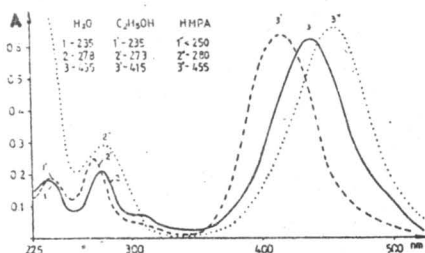


Fig.20. Spectre de absorbție UV-VIZ a p-nitrozodimetilanilinei.

V.2.2 Principalele metode de determinare a unor poluanți atmosferici

Oxidul de carbon

O proprietate caracteristică CO este aceea de a se combina cu hemoglobina (Hb), rezultând o combinație complexă, numită carboxihemoglobina (HbCO), mai stabilă decât oxihemoglobina (HbO₂):



Hemoglobina este colorantul sângelui, fiind o cromoproteină alcătuită dintr-o proteidă (globina), legată coordinativ de ionul Fe²⁺ din colorantul propriu-zis, hemul (combinație a Fe²⁺ cu protoporfirina)⁴. Efectele fiziologice la expunerea cu CO sunt date în tabelul nr.6.

Tabel nr.6. Efecte fiziologice la expunerea cu CO⁵.

Concentrație CO (% vol)	Concentrație CO (ppm)	Efecte fiziologice
0,01	100	Suportabilă timp de câteva ore.
0,04-0,05	400-500	Suportabilă timp de 1h fără efecte toxice apreciabile.
0,06-0,07	600-700	Produce un efect toxic slab numai după 1h de expunere.
0,10-0,12	1000-1200	Produce simptome neplăcute, dar nu periculoase, la o expunere de 1h.
0,15-0,2	1500-2000	Periculos la o expunere de 1h.
> 0,4	>4000	Fatală la o expunere de 1h.

Legislația țării noastre prevede ca limită CMA pentru CO din aerul ambiant valoarea de 2 mg/m³. În zonele urbane poluate concentrația de CO se situează în intervalul 1 - 20 ppm.

CO este un compus cu o reactivitate chimică scăzută. De aceea, se cunosc un număr mic de metode de determinare prin spectrometrie în vizibil. Principala sa proprietate chimică este aceea de reducere, care stă la baza unor metode de determinare a sa din aer.

Cea mai cunoscută metodă este cea realizată de Ciuhandu⁶⁻¹⁰. Această metodă se bazează pe reacția dintre CO și ionul Ag⁺ din sarea de sodiu a acidului p-sulfonamidobenzoic: Ag⁺-HN-SO₂-C₆H₄-COONa.

Ecuția reacției de reducere:



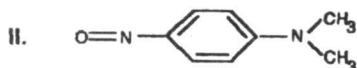
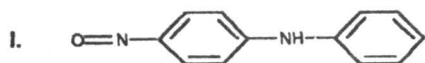
Practic, reacția are loc într-un mediu puternic bazic. Solul de argint rezultat este destul de stabil în condițiile de reacție, iar culoarea sa depinde mult de concentrația NaOH din mediu. (Soluțiile alcalinizate

puternic cu NaOH virează în brun la contactul cu CO, iar cele alcalinizate mai slab se colorează în purpuriu).

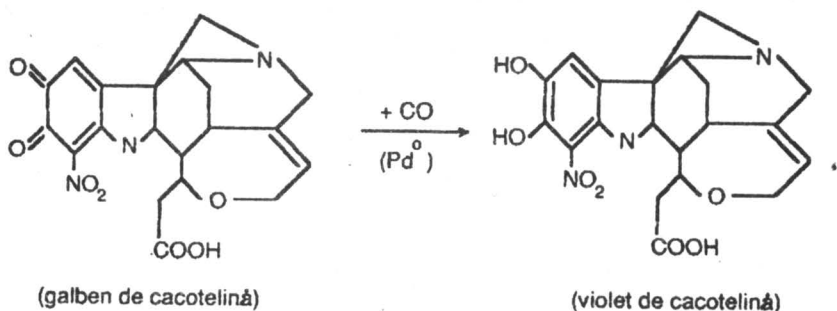
Reacția de reducere a Pd^{2+} de către CO stă la baza determinării sale indirecte:



Pd^{2+} neredus poate fi determinat cu KI, când se formează PdI_2 , de culoare roșie. Ca reactivi organici, pot fi utilizați p-nitrozodifenilamina (I) sau p-nitrozodimetilanilina (II), în mediu de HMPA¹¹⁻¹³:



Lambert și Chiang au elaborat o metodă spectrometrică în vizibil, bazată pe reducerea Pd^{2+} la Pd^0 de către CO, iar ulterior acesta reduce compusul galben de cacotelină la violet de cacotelină¹⁴:



Proprietatea CO de a reacționa cu hemoglobina stă la baza unor metode de determinare din aer, dar limita lor de detecție slabă nu a condus și la aplicarea lor practică.

Bioxidul de sulf

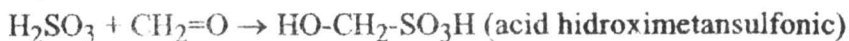
SO_2 este unul dintre cei mai răspândiți poluanți din zonele industriale și urbane, având un miros caracteristic. Acțiunea toxică principală a SO_2 este de iritare a căilor respiratorii superioare. Legislația țării noastre impune ca valoare CMA în aerul ambiant - $0,25 \text{ mgSO}_2/\text{m}^3$.

Principala metodă spectrometrică UV-VIZ de determinare a SO_2 este cunoscută în literatura de specialitate ca metoda *West și Gaeke*¹⁵. Datorită avantajelor sale, metoda este standardizată. Principalele reacții care au loc și interpretarea lor este redată mai jos.

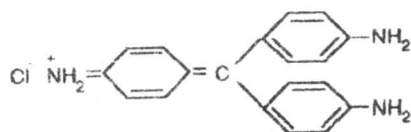
Soluția după prelevarea probei de aer conține anionul SO_3^{2-} în complexul rezultat, disulfitomercurat de sodiu, care în mediu acid puternic conduce la formarea acidului sulfuros:



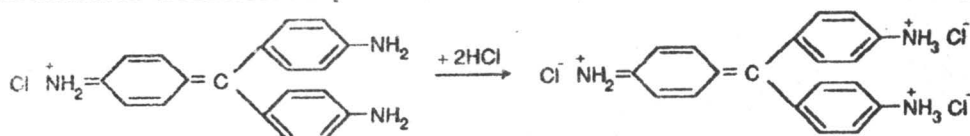
În prezența formaldehidei acesta reacționează astfel:



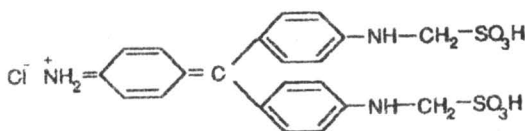
Metoda West și Gaeke utilizează ca reactiv de culoare p-rozanilina, un compus de culoare roșie datorită unui cromofor extins, cu structura:



În mediu de HCl conc., în care are loc determinarea, se produce protonarea grupărilor amino libere din molecula p-rozanilinei, cu modificarea cromoforului și deci a culorii sale:



Acidul $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$, având o grupare hidroxil, puternic bazică, datorită efectului grupării sulfonice, va reacționa cu clorhidratatul p-rozanilinei, refăcând cromoforul extins, dar ușor modificat față de molecula de p-rozanilină inițială, deci un alt maxim de absorbție a radiației în vizibil ($\lambda \approx 560 \text{ nm}$).



Limita de detecție este $0,1 \mu\text{gSO}_2/\text{ml}$ soluție. Principalii interferenți sunt oxizii de azot, care dau reacții de diazotare cu grupările amino, și ionii metalelor grele. Interferența oxizilor de azot poate fi eliminată prin adăugare de acid sulfamic, iar a ionilor metalelor grele prin adăugarea de EDTA și H_3PO_4 .

Se cunosc și alte metode de determinare a SO_2 , bazate pe proprietatea sa de reducere față de ionul de fier trivalent¹⁶:



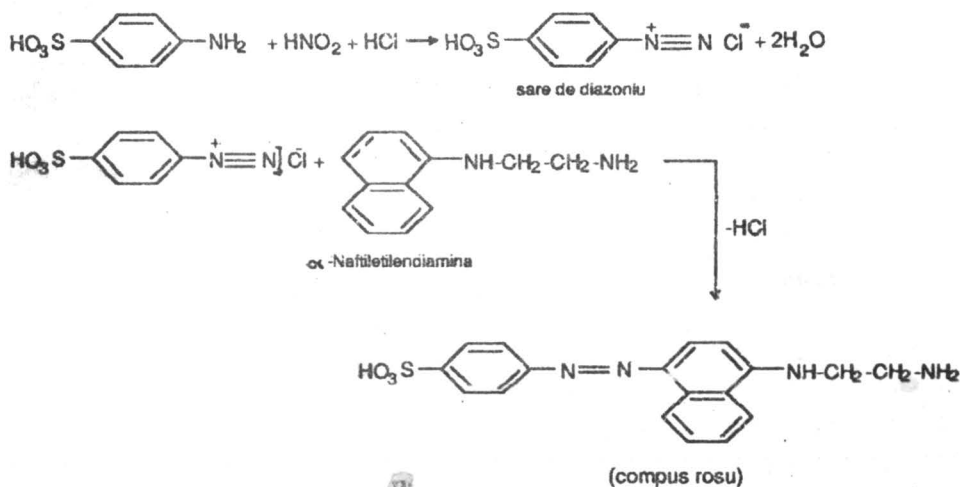
Metodele indirecte de determinare a SO_2 au la bază determinarea Fe^{3+} neredus cu reactivi organici² (acid sulfosalicilic, sarea nitrozo R). Metodele directe de determinare a SO_2 se bazează pe determinarea Fe^{2+}

rezultat din reacția de mai sus cu reactivi organici specifici (α, α' -dipiridil; o-fenantrolină, acid chinaldinic, acid α -picolinic).

Oxizii de azot

Oxidul de azot (NO) este un gaz fără culoare, fără miros, puțin solubil în apă. Unii toxicologi consideră că NO este mult mai toxic decât NO₂, producând paralizie și convulsii, datorită combinării sale cu hemoglobina din sânge. Bioxidul de azot (NO₂) este un gaz roșu-brun, cu un miros iritant și efecte toxicologice manifestate în timp, în special asupra plămânilor. Omul poate percepe mirosul de NO₂, la o concentrație de 0,12 ppm, valoare care poate fi mult mai mică atunci când este prezent și SO₂. Expunerea la o concentrație de 500 ppm NO₂ poate produce chiar moartea omului, la câteva zile de la expunere¹⁷.

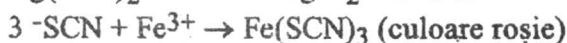
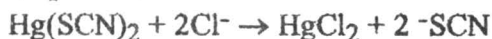
Cumulul de oxizi NO, NO₂ și N₂O₃ (NO_x) este reținut într-o soluție de NaOH, unde se transformă în NO₂⁻. În general, metodele de determinare a anionului azotit au la bază o reacție de diazotare a unei amine aromatice și cuplarea cu un fenol (naftol) sau o amină aromatică. Dintre acestea cea mai utilizată este metoda Saltzman¹⁸, bazată pe transformările:



Ca agent de cuplare poate fi utilizat și acidul 1-hidroxi-2-naftoic¹⁹.

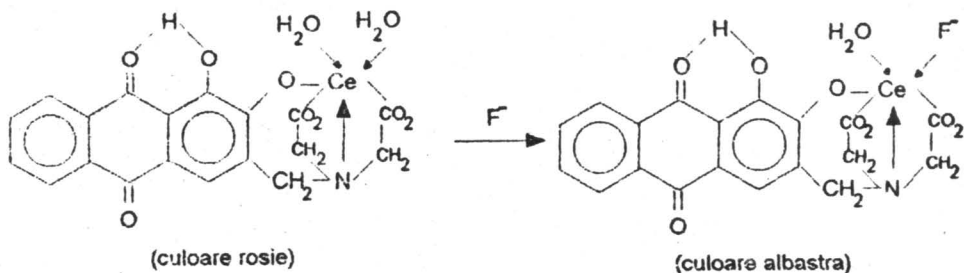
Acidul clorhidric

HCl se reține din aer într-o soluție de NaOH ca anion Cl⁻. Acesta este determinat pe baza eliberării anionului -SCN astfel:



Acidul fluorhidric

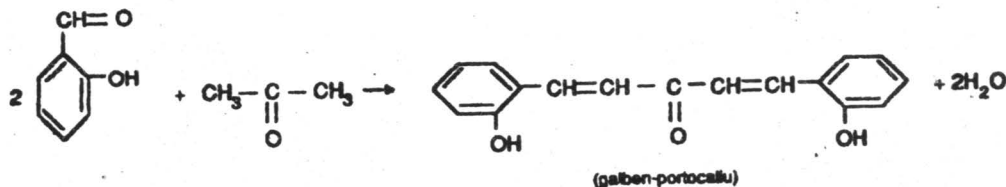
Anionul fluorură prezintă o toxicitate acută ridicată. F_2 este un gaz extrem de iritant și vezicant, a cărei patologie corespunde celei a HF care se formează la contactul cu umiditatea. În general, concentrația de HF din atmosferă se situează între 0,05 și 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Concentrații foarte mici de HF (0,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) pot produce efecte asupra unor specii sensibile de plante. HF este mult mai toxic decât anionul F^- din unele săruri, de aceea în determinarea sa prin metoda Belcher, Leonard și West²⁰ trebuie luate unele măsuri la prelevarea probei de îndepărtare a fluorurilor.



Legislația țării noastre prevede ca limită CMA pentru F_2 valoarea de 1 ppm. F_2 apare în special în atmosfera locurilor de muncă la electroliza aluminei (Al_2O_3), deoarece se adaugă criolit (Na_3AlF_6). La noi în țară cea mai studiată zonă pentru acest poluant este perimetrul Combinatului de obținere a aluminiului Slatina.

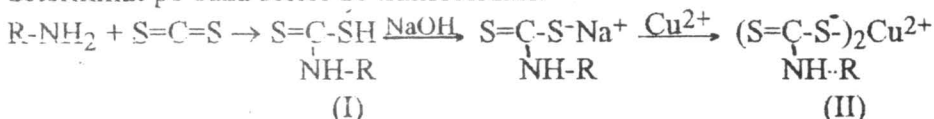
Acetona

S-a ales acest poluant atmosferic în locurile în care se folosește mult ca solvent, datorită posibilității de a utiliza proprietățile chimice ale substanțelor în vederea determinării lor spectrometrice UV-VIZ, respectiv - transformării într-un compus activ în domeniul vizibil. Acetona poate fi reținută din aer într-o soluție de $NaHSO_3$, cu care formează un compus stabil. Prin acidulare, compusul format reface acetona care se determină după reacția sa cu aldehida salicilică, într-un mediu bazic puternic:



Aminele alifaticе

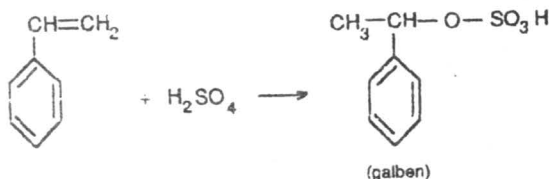
Cumulul de amine alifaticе, primare și secundare, poate fi determinat pe baza seriei de transformări:



, unde: I - acid alchilditiocarbamic; II - alchilditiocarbamatul de cupru (galben).

Stirenul

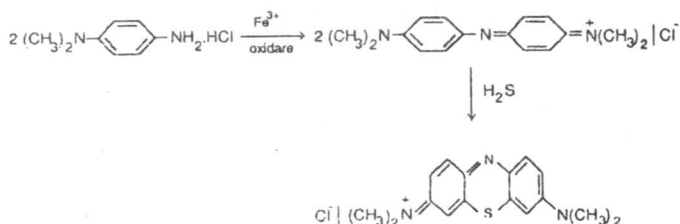
Stirenul este un toxic pulmonar puternic. Reținerea sa din mediul atmosferic în care apare, se face într-un mediu de acid sulfuric, dar cu multe măsuri de precauție și un debit mic de barbotare.



Hidrogenul sulfurat

H₂S este un gaz foarte toxic, cu efecte puternice asupra enzimelor sistemului nervos. Sursele naturale de producere a hidrogenului sulfurat sunt date de descompunerea anaerobă a proteinelor, emisiile din zonele petroliere și gaze naturale, precum și de emisiile vulcanice. Sursele industriale sunt date de tehnologiile și procesele din: petrochimie, industria celulozei și a hârtiei, industria siderurgică, industria alimentară și tăbăcării, extracția și depozitarea cărbunilor inferiori, etc. Limita CMA pentru aerul ambiant este de 8 μg H₂S/m³ aer.

Principala metodă UV-VIZ de determinare a H₂S este metoda albastrului de metilen. Mai întâi H₂S din aer este reținut într-o suspensie alcalină de Cd(OH)₂, din care ionul S²⁻ reacționează într-un mediu puternic acid cu N,N-dimetil-p-fenilendiamina, în prezența ionului Fe³⁺, formând compusul albastru de metilen:

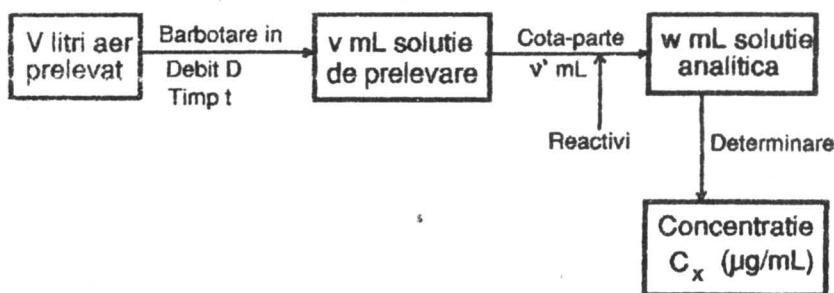


Ca mediu acid se poate folosi H₂SO₄ conc., HCl conc., sau un amestec de HCl conc. și H₃PO₄ conc., în raport 1:4 ²¹.

V.2.3 Interpretarea rezultatelor

Prelucrarea datelor în final, prin interpretarea semnalelor analitice, trebuie să țină cont de toate etapele care intervin în procesul analitic de măsură. În continuare, sunt redată aceste etape și parametrii care intervin:

- prelevare V litri aer, prin barbotare cu debitul D litri/minut, timp de t minute;
- volumul soluției de prelevare este v mL;
- se ia o cotă-parte v' mL, se adaugă reactivi, obținându-se w mL soluție analitică;
- se măsoară absorbanta soluției analitice (A_x). Interpolarea valorii A_x pe dreapta de etalonare (fig.21) conduce la valoarea concentrației C_x (de obicei, $\mu\text{g/mL}$), exprimată pentru cei w mL soluție analitică.



De exemplu, dreapta de etalonare pentru metoda directă de determinare UV-VIZ a bioxidului de sulf utilizând p-rozanilina se obține pentru soluții etalon de SO_3^{2-} , echivalente unor soluții cu concentrații cunoscute de SO_2 .

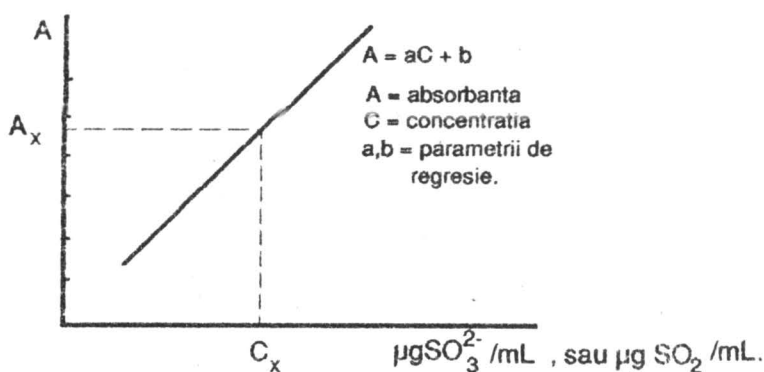


Fig.21 Reprezentarea drepte de etalonare pentru determinarea SO_2 cu p-rozanilină.

Cu aceste date se ajunge ca valoarea concentrației de SO_2 din aer să fie calculată cu relația:

$$[\text{SO}_2] = \frac{C_x \cdot w \cdot v}{V \cdot v'} = \frac{C_x \cdot w \cdot v}{D \cdot t \cdot v'} \quad (\text{mg/m}^3)$$

Pentru metodele indirecte de determinare prin spectrometrie UV-VIZ se modifică numai dreapta de etalonare. În fig.22 este reprezentată dreapta de etalonare pentru determinarea indirectă a SO_2 , prin una dintre metodele indicate în V.2.2.

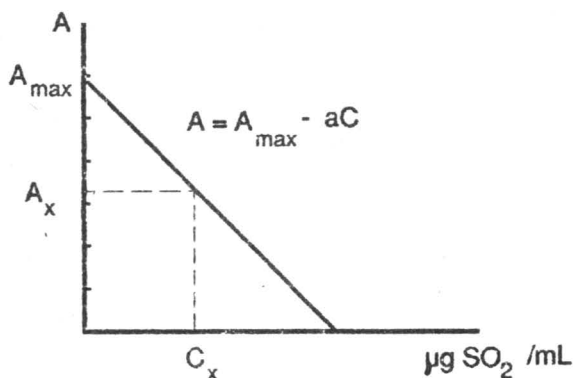


Fig.22 Dreapta de etalonare pentru determinarea indirectă a SO_2 .

Volumul de aer prelevat, respectiv timpul de prelevare, în cazul unei metode dinamice, trebuie astfel ales încât să se situeze între 0 și C_{\max} . Dacă:

a) $A_x \rightarrow A_{\max}$, se mărește timpul de prelevare. Deci în acest caz concentrația de SO_2 din aer calculată cu relația de mai sus este foarte mică.

b) $A_x \rightarrow 0$, se micșorează timpul de prelevare. Concentrația SO_2 din aer este mare.

Trebuie menționat că pentru a nu se introduce erori, în special sistematice, metoda de etalonare a poluantului atmosferic trebuie să utilizeze amestecuri gazoase etalon.

Valorile concentrației unui component sau poluant atmosferic se compară după determinare cu valoarea de fond din atmosferă, sau cu limitele CMA, stabilite de către Legislația Republicană în vigoare. Pentru luarea unor decizii numărul de determinări trebuie să fie suficient de mare, valorile determinărilor trebuind să fie însoțite de parametrii statistici, corespunzători procesului utilizat.

V.3 Spectrometria de emisie moleculară

V.3.1 Principiul metodei

Aceste metode (numite și metode fluorescente) au la bază emisia de radiație (în vizibil) de către o specie moleculară în urma unui proces de absorbție a radiației de energie înaltă (în ultraviolet):

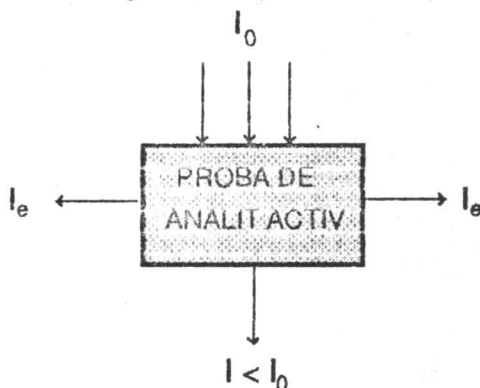


Fig. 23 Principiul emisie moleculare.

Intensitatea radiației emise (I_e) este dată de relația:

$$I_e = 2,303 \phi I_0 c \epsilon l$$

, unde: ϕ - randamentul cuantic de fluorescență, $[0; 1]$;

I_0 - intensitatea radiației incidente (în ultraviolet);

c - concentrația substanței cu proprietăți fluorescente;

l - lungimea stratului absorbant (în cm);

ϵ - coeficientul molar de absorbitivitate.

I_e se măsoară la un unghi diferit față de direcția radiației incidente (de obicei la 90°) pentru a nu ajunge în detector și radiația excitatoare, având intensitatea mult prea mare. Relația de mai sus este valabilă pentru concentrații mici, până la câteva ppm, depinzând de substanța de analizat. Deci, limita de detecție a acestor metode este foarte bună, coborând la nivelul ppb sau mai jos, mult mai bună decât a metodelor spectrometrice de absorbție moleculară UV-VIZ.. Emisia de fluorescență depinde de o serie de factori: externi și interni probei de analizat. Dintre factorii externi, care nu depind de natura substanței cu proprietăți fluorescente, cei mai importanți sunt:

- grosimea de strat;
- natura solventului;
- pH-ul mediului;
- temperatura;
- prezența inhibitorilor (impurități, O_2 dizolvat în soluție, etc).

Factorii interni (moleculari) care influențează randamentul cuantic sunt:

a) *stimulatori*: - o înaltă absorbitivitate molară;

- un număr mare de duble legături conjugate sau o înaltă stabilitate a structurilor de rezonanță;
- structuri relativ rigide ale moleculelor;
- prezența unor grupări donoare de electroni ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$).

b) *inhibitori*: - prezența unor grupări atrăgătoare de electroni ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$);
 - complexare cu unele metale grele (exemplu: Hg).

V.3.2 Determinarea unor poluanți anorganici

Principala aplicație a acestor metode în studiul poluării atmosferice cu compuși anorganici este determinarea bioxidului de sulf. pentru prima dată această metodă a fost utilizată de *Okabe și colab.*(1973)²², în determinări de SO_2 din aerul ambiant, precum și la emisiile de la diverse surse. De atunci s-au realizat multe analizoare automate, astfel încât EPA a inclus această metodă printre metodele echivalente de determinare a SO_2 din aer. Una dintre variante, numită și *fluorescență în puls* ("*pulsed fluorescence*"), utilizează un puls de scurtă durată de radiație foarte intensă în domeniul ultraviolet (în regiunea 210 nm) care excită moleculele de bioxid de sulf. Emisia de fluorescență ulterioară este detectată de un fotomultiplicator, iar prin prelucrarea datelor rezultă concentrația directă de SO_2 , în ppm. Aceste instrumente trebuie calibrate cu diferite amestecuri standard de SO_2 .

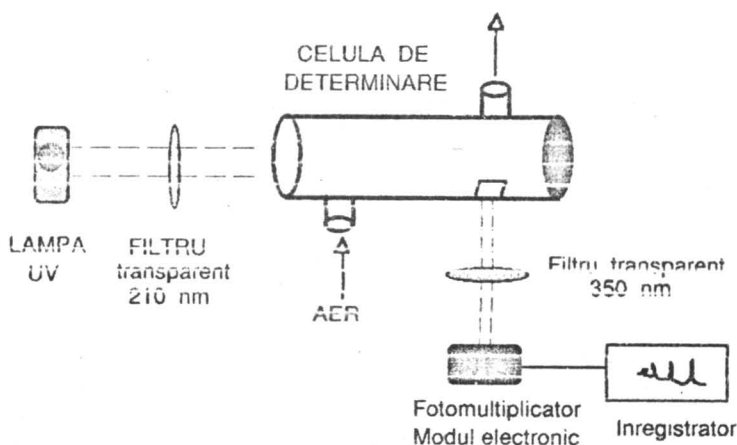


Fig. 24 Schema analizorului prin emisie moleculară.

Analizorul descris produce un semnal analitic proporțional cu concentrația de SO_2 într-un interval larg de concentrație (între 0,5 și 5.000 ppm).

Alți poluanți atmosferici, precum O_3 , NO_2 , NH_3 , CH_2O și C_6H_6 pot produce prin inducere radiație de fluorescență, însă cu limite de detecție și selectivități slabe. Utilizarea emisie moleculare este utilizată la determinarea de la distanță a acestor poluanți (așa-numitele metode de teledetecție).

V.3.3 Determinarea unor poluanți organici

Determinarea hidrocarburilor aromatice polinucleare (notate în literatura de specialitate cu PAH) constituie un exemplu important de aplicatie a acestei tehnici în determinarea de poluanți organici din atmosferă. Acestea se găsesc de obicei în matricea pulberilor solide sau aerosoli din atmosferă, de unde se extrag într-un solvent în vederea determinării de fluorescență. În acest caz determinarea este neselectivă întrucât toate hidrocarburile aromatice polinucleare emit radiație în vizibil.

Spectrele de emisie moleculară sunt imagini în oglindă a celor de absorbție. Pentru exemplificare în fig. 25 sunt redată spectrul de absorbție moleculară al antracenului în metanol (a) și cel de emisie moleculară (b).

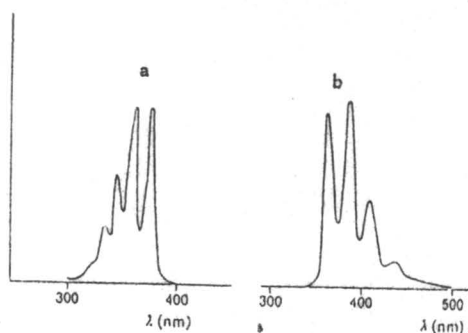


Fig. 25 Spectrul de absorbție (a) și de emisie moleculară a antracenului.

În tabelul nr. 7 sunt redați parametrii spectrelor de absorbție și emisie moleculară pentru câteva hidrocarburi policiclice aromatice (PAH).

Tabel 7. Lungimile de undă de excitație și emisie (fluorescență) pentru câteva hidrocarburi policiclice aromatice ²³.

PAH	Excitare (nm)	Emisie (nm)
Fluoren Fenantren Antracen Fluorantren Piren	220	333
Benzantracen Crisen	245	420
Benzopiren Dibenzopiren Dibenzantracen Benzperilen	260	420
Indopiren	290	430

Marea aplicație a acestor metode este în cadrul metodelor de separare prin cromatografie de lichide de înaltă performanță (HPLC), când se utilizează un detector bazat pe măsurarea de fluorescență. Limita de detecție în acest caz ajunge la valori sub ppb.

V.4 Spectrometria de absorbție în infraroșu

V.4.1 Noțiuni despre spectrometrie IR

Spectrele de absorbție în infraroșu sunt spectre de vibrație ale moleculelor. Domeniul spectral din IR cel mai utilizat în aceste studii spectrometrice este așa-numitul domeniu "organic", fiind situat între 4000-400 cm^{-1} . Relația de transformare a lungimii de undă λ în număr de undă ν este următoarea:

$$\left[\text{cm}^{-1} \right] = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})} = \frac{10^7}{\lambda(\text{nm})}$$

De obicei spectrul în IR reprezintă dependența transmisiei procentuale (T%) funcție de numărul de undă ν :

$$T\% = \frac{I}{I_0} \cdot 100$$

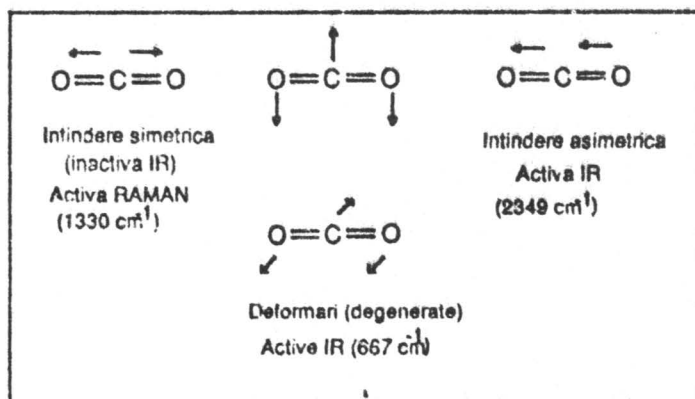
(I - intensitatea radiației IR după trecerea prin probă; I_0 - intensitatea sa inițială).

Spectrometrele cele mai utilizate pentru domeniul infraroșu sunt spectrometre automate, cu dublu fascicol. Componentele de bază sunt: a) sursa de radiație, fiind dată de un element sau filament încălzit la incandescență; b) monocromatorul dat de una sau două rețele de difracție; c) detectorul, bazat pe efectul termic al radiației în infraroșu sau bazat pe efectul piroelectric.

În spectrometria IR Fourier proba este iradiată cu radiație nemonocromatică, acoperind un anumit domeniu de frecvențe. Răspunsul studiului unui sistem cu un aparat care lucrează pe acest principiu este o interferogramă care, din punct de vedere matematic, se descrie ca o funcție notată cu $H(x)$ (H și x pot avea diferite semnificații). Spectrul $I(\nu)$, respectiv T%, poate fi apoi obținut ca transformată Fourier a funcției $H(x)$, în care rolul calculatorului este esențial.

Vibrațiile de legătură care produc modificarea momentului de dipol molecular sunt active în IR, deci le corespund benzi spectrale a căror poziții în spectru sunt utilizate la identificarea naturii legăturii. Dacă vibrațiile de legătură nu sunt active în IR, atunci acestea apar în spectrul *Raman*, astfel că cele două tehnici sunt complementare. Astfel, moleculele biatomice precum N_2 , O_2 , H_2 nu sunt absorb în infraroșu. De exemplu, bioxidul de carbon este o moleculă lineară conținând trei atomi și de aceea poate avea $(3 - 3) - 5 = 4$

moduri de vibrație posibile: două vibrații simetrice, una simetrică și alta asimetrică, și două deformații, redate grafic mai jos. Vibrațiile de întindere asimetrică și de deformare sunt singurele care determină o modificare a momentelor de dipol și ca atare molecula va absorbi radiație la 2350, respectiv 667 cm^{-1} . Vibrația de întindere simetrică nu produce modificarea momentului de dipol și ca atare nu este activă în infraroșu. Faptul că vibrațiile simetrice nu sunt active în infraroșu este foarte important în utilizarea acestei tehnici în determinări de poluanți atmosferici deoarece moleculele biatomice, precum N_2 , O_2 , H_2 , etc nu absorb radiația infraroșu.



(Spectrul în infraroșu pentru CO_2 pe domeniul 2000-2200 cm^{-1} , obținut cu o rezoluție medie, este redat în fig.26)

Spectrele în IR sunt cu atât mai bogate în benzi spectrale cu cât numărul de legături active în IR este mai mare. De aceea, interpretarea spectrelor de absorbție în IR se limitează la identificarea unor legături sau grupări funcționale fără posibilitatea stabilirii numărului lor. Deci putem spune că există două situații limită de interpretare a spectrelor în infraroșu:

a) stabilirea parțială a structurii unui compus necunoscut prin identificarea unor grupări funcționale din cadrul moleculei, stabilirea structurii complete efectuându-se cu ajutorul și a altor tehnici spectrometrice, dintre care MS și RMN sunt cele mai importante (cercetare structurală, în care un rol important îl are banca de date).

b) identificarea unui compus cercetat prin compararea spectrului său IR cu spectrul IR al probei conținând compusul presupus să existe (analiză de control).

Din punct de vedere cantitativ spectrometria de absorbție moleculară în IR este mai puțin aplicată, datorită lipsei de precizie, atribuită unui număr mare de factori care afectează determinările.

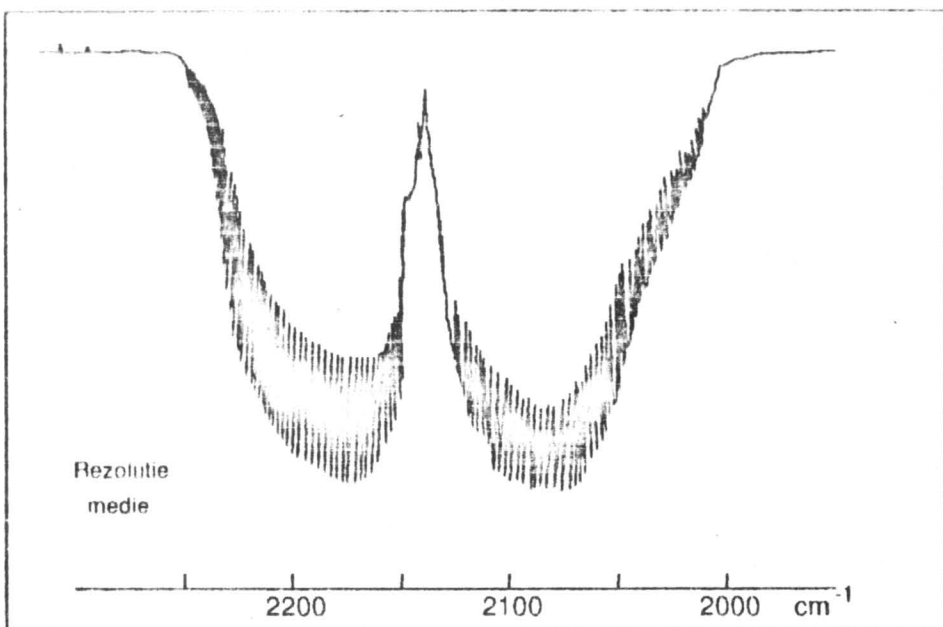


Fig.26 Spectrul IR pentru CO₂.

V.4.2 Caracterizarea și determinarea unor poluanți atmosferici prin spectrometrie IR

Spectrometria de absorbție în infraroșu poate fi utilizată la caracterizarea unor poluanți atmosferici volatili (substanțe organice). Proba de aer prelevat trebuie analizată imediat, prin înregistrarea spectrului său IR deoarece există riscul de a se condensa o parte din vaporii substanței de analizat. Pe de altă parte, se știe că spectrele în fază gazoasă sunt mult mai simple de interpretat decât pentru substanțe în stare condensată sau solidă. De exemplu, spectrul în infraroșu al acidului acetic devine mai simplu atunci când acesta se află în fază de vapori, așa după cum se poate observa din figura de mai jos. Spectrul CH₃COOH, la 135°C, devine mult mai simplu, ca urmare a eliminării interacțiilor moleculare specifice acizilor carboxilici. Acizii carboxilici superiori au spectre IR aproape identice, făcând dificilă identificarea lor prin această tehnică în cadrul unui proces de separare dintr-o probă complexă prin cromatografie de gaze, atunci când se utilizează o tehnică tandem ca GC-FTIR.

Celulele de determinare în spectrometria de absorbție în infraroșu pentru amestecuri gazoase au de obicei lungimea de 10 cm, cu ferestrele optice construite dintr-o halogenură alcalină (NaCl, KBr, CsBr, CsI). Ca urmare amestecurile gazoase trebuie uscate înainte de introducere în celula de determinare, prin trecerea lor peste silicagel. Utilizând aceste celule de determinare se realizează o limită mică de determinare, pentru component

gazoși în concentrații de ordinul procentelor. Ca urmare, foarte utilizate sunt curbele cu lungimea de strat până la 20 m, în care se realizează reflexii multiple pentru mărirea drumului optic al radiației prin amestecul de determinat. În acest caz, poluanți atmosferici gazoși ca NO_2 sau CO_2 , în concentrații de 2 ppm produc benzi spectrale în infraroșu măsurabile.

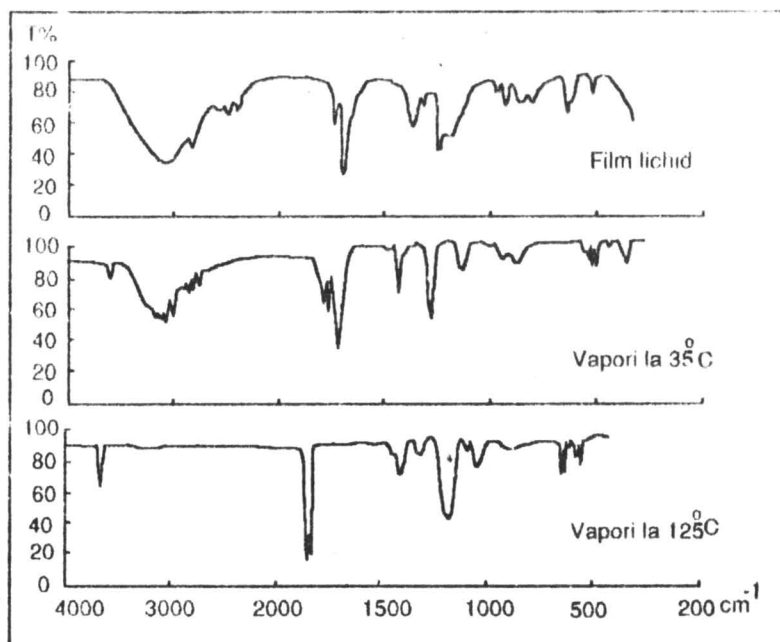


Fig.27 Spectre ale CH_3COOH la diferite temperaturi.

O limită de detecție mai bună poate fi obținută prin creșterea presiunii, iar multe din celule comerciale pentru determinarea de amestecuri gazoase prin această tehnică pot fi presurizate.

Acastă tehnică a permis în unele cazuri identificarea unor intermediari în reacții chimice care au loc în atmosferă. Astfel, în reacțiile de ozonoliză a alchenelor se formează un amestec complex de produși de oxidare, printre care peroxizi și radicali liberi, cu un timp de viață scurt. Aceste reacții au loc în troposferă și reprezintă o modalitate principală de eliminare (transformare) a acestora din atmosferă. În condiții de temperaturi joase, au fost identificate specii foarte reactive; în acest scop, în condiții simulate într-un reactor au fost studiate două reacții de ozonoliză a 2,3-dimetilbutenei (DMB) și 2-metilpropenei (MP)²⁴, amestecul de reacție fiind adus direct în argon răcit la o temperatură de 10K. Spectrele în infraroșu și atribuirile bezilor spectrale diverselor specii din matricea de reacție sunt redată în fig.28, respectiv 29.

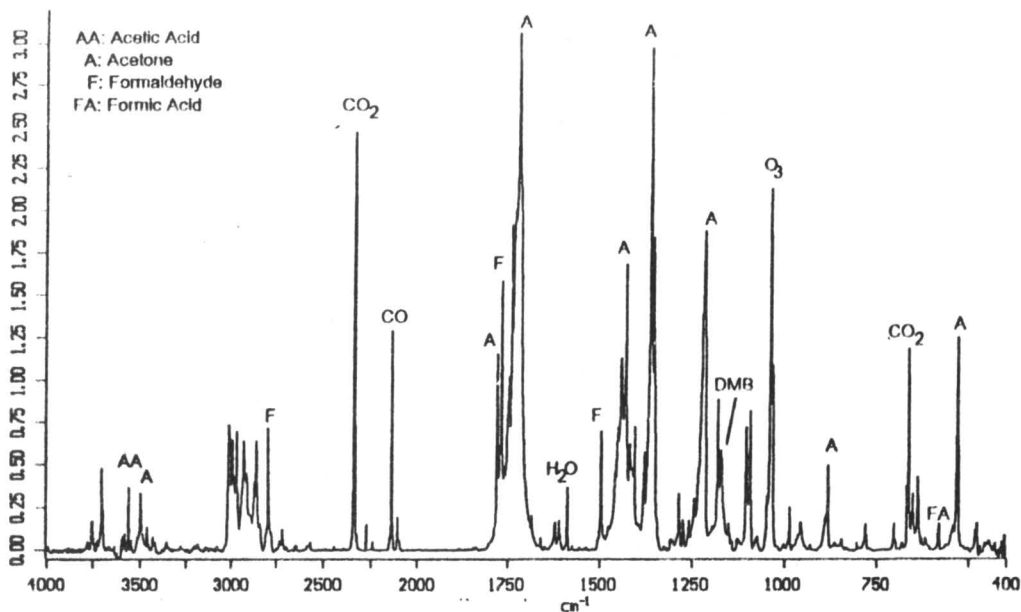


Fig. 28 Spectrul IR al produșilor de ozonoliză a DMB.

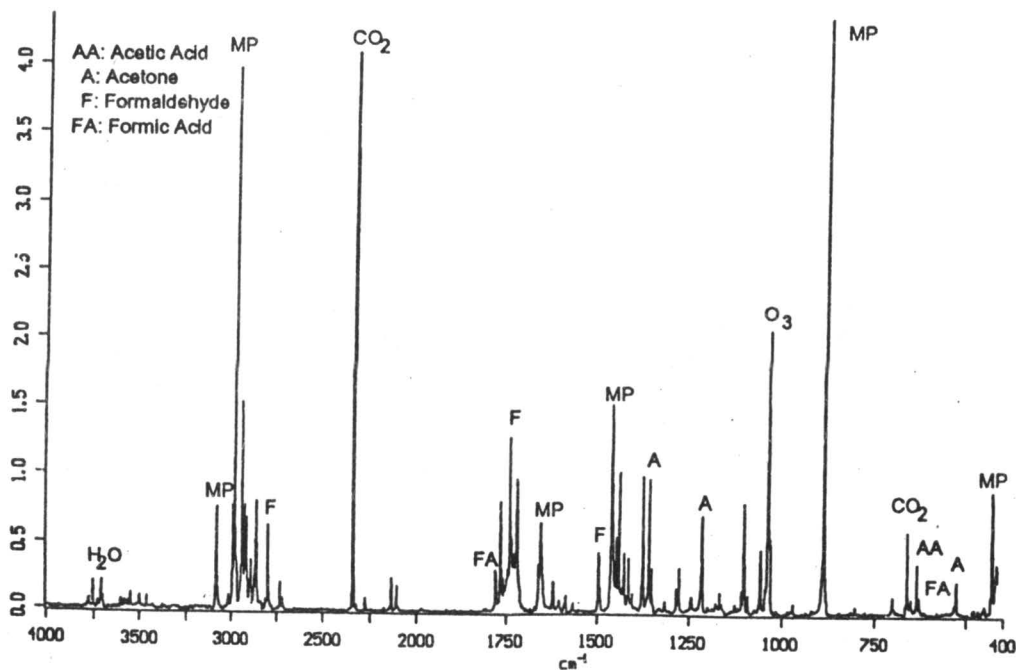


Fig.29 Spectrul IR al produșilor de ozonoliză al izobutenei.

V.4.3 Spectrometria în IR nedispersiv

Acest tip de metode spectrometrice au o mare aplicație în cadrul determinărilor automate a catorva poluanți atmosferici (CO , SO_2 , H_2S , CH_4). Caracteristica lor este ca sistemul nu conține un monocromator, deci radiația utilizată acoperă întreg domeniul IR obișnuit ($4.000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$). Sursa de radiație utilizată este un element metalic încălzit la $800\text{-}900^\circ\text{C}$, iar radiația din vizibil și IR apropiat este eliminată prin utilizarea unor filtre optice. Se cunosc mai multe tipuri de sisteme bazate pe spectrometrie IR nedispersiv (NDIR), care în principiu diferă prin modul de detecție al radiației utilizate.

Un prim tip de sistem utilizează așa-numitul detector pneumatic, care este redat în fig. 30.

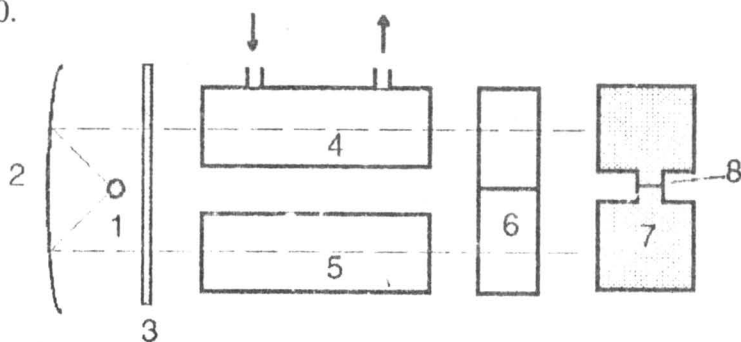


Fig. 30. Sistem de detecție în NDIR cu detector pneumatic.

- 1 - sursa de radiație; 2 - oglindă concavă; 3 - filtru optic;
- 4 - celula de determinare; 5 - celula de referință;
- 7 - detector pneumatic; 8 - membrană sensibilă.

Fascicolul de radiație I_0 , emis de sursa, este divizat exact în două fascicule, care trec prin celula de determinare și celula de referință. În celula de determinare componentul investigat va absorbi o parte din radiație, conform spectrului sau de absorbție, astfel că la ieșirea din celula de determinare fasciculul va avea o intensitate $I < I_0$. Amestecul sintetic ($\text{N}_2 + \text{O}_2$) sau aerul pur din celula de referință nu absoarbe pe acest domeniu spectral. Celula de compensație se utilizează atunci când în determinarea poluantului investigat interferează alt poluant și are rolul de a absorbi complet radiația specifică interferentului. Global slăbirea intensității radiației IR la trecerea prin cele două celule este egală, notată cu ΔI .

Detectorul pneumatic este alcătuit din două celule, despărțite printr-o membrană foarte sensibilă. În cele două celule se găsește un gaz mai activ în IR (poate fi chiar componentul de determinat), fiecare celula având o presiune

identică $p_{\text{ințial}}$. În momentul în care în cele două celule ajung două fascicule de radiație inegale, absorbția radiației care va avea loc în celulele detectorului va produce un efect termic inegal, concretizat în celula 1 prin valoarea $p_1 < p_2$, deoarece în celula 2 ajunge o cantitate de radiație IR ($I_0 - \Delta I$) $>$ $I_0 - I - \Delta I$. Membrana sensibilă va fi deformată, iar această deformare poate fi măsurată (celula Golay). Sistemele automate sunt conectate cu un sistem de avertizare sonoră, atunci când se înregistrează valori alarmant de mari pentru poluantul investigat.

Caracteristicile acestui sistem NDIR sunt următoarele:

- determinarea poluantului atmosferic este continuă, deoarece probele de aer sunt introduse continuu (în dinamică) în celula de determinare;
- determinarea se face pentru un singur component deoarece se măsoară o cantitate de radiație IR integrată cu ajutorul unui detector neselectiv;
- apa de umiditate trebuie îndepărtată prin reținerea pe silicagel înainte de introducerea în celula de determinare, pentru a evita interferența și degradarea ferestrelor optice ale celulei, construite dintr-o halogenura alcalină;
- eliminarea unui interferent se poate face fie prin prelucrarea probei gazoase înainte de intrare în celula de determinare, fie prin utilizarea unei celule de compensație, modalitate descrisă anterior;
- etalonarea determinărilor sau stabilirea funcției de răspuns a metodei, $I = f(C)$, trebuie efectuată prin utilizarea unor amestecuri gazoase etalon în aceeași modalitate (în dinamică);
- valorile concentrațiilor care se pot determina sunt de ordinul sutelor de ppm, deci metoda nu este foarte sensibilă, astfel că nu se pot determina componenți de fond ai atmosferei, a căror concentrații se situează sub 1 ppm.

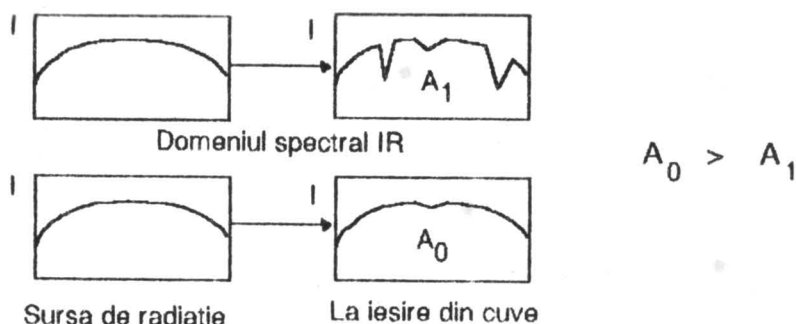


Fig.31 Reprezentarea spectrală a etapelor în NDIR.

Un alt tip de sistem NDIR utilizează ca detector o fotocelulă a cărei catod este construit din seleniura de plumb (PbSe) care transformă semnalul luminos într-un semnal electric. Astfel în fig.32 este reprezentat schematic un analizor de poluanți gazoși realizat de Riedl și Ross, bazat pe două celule paralele și utilizarea unui detector pe baza de fotocelulă sensibilă la radiație IR.

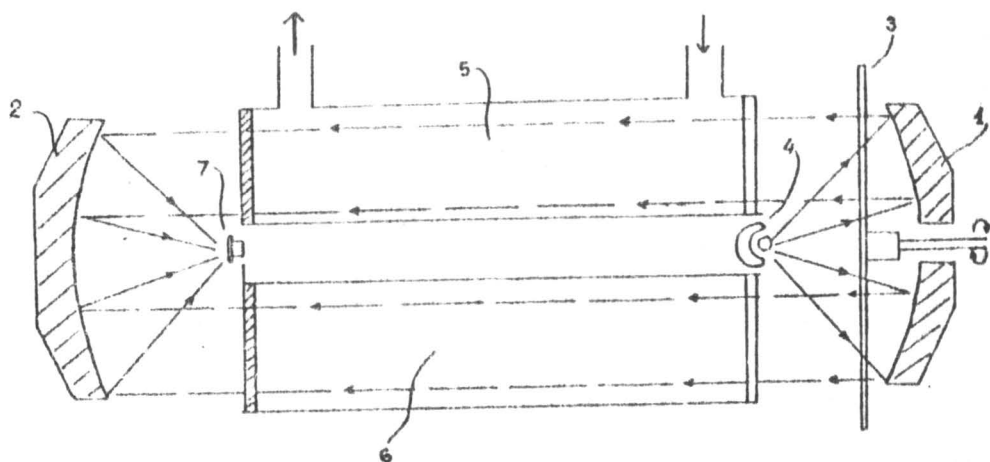


Fig.32 Analizor de poluanți gazoși (Riedl și Ross).

- 1 - oglinzi concave; 3 - disc; 4 - sursa de radiație;
5 - celula de determinare; 6 - celula de referință;
7 - sistem de detecție.

Rolul discului 3 din fig. 32 este de a transmite alternativ fasciculele de radiație IR prin cele două celule spre sistemul de detecție. Alți autori au realizat sisteme de detecție pe bază de fotocelulă cu catod de PbSe, dar răcită la -25°C pentru coborârea limitei de detecție.

Spectrometria în IR nedispersiv, cu toate dezavantajele sale, reflectate în primul rând de limita de detecție slabă, reprezintă o metodă foarte utilizată în studiul poluanților antropogeni. Majoritatea sistemelor automate pentru diverși poluanți utilizează această tehnică, preocuparea analiștilor constituind-o aspectele de "sampling" pentru probe atmosferice, iar automatiștii - transmiterea datelor la distanță printr-o modalitate clasică de transmisie a datelor.

Până în prezent s-au realizat un număr mare de sisteme automate NDIR, fapt reflectat în numărul mare de patente cu privire la acest subiect.

11.5 Metode chemiluminiscente

Instrumentele bazate pe fenomenul de chemiluminiscență utilizate în măsurarea poluării atmosferice măsoară emisia de radiație luminoasă produsă prin reacția dintre un poluant gazos (A) și un reactant în stare gazoasă, sau în soluție (B). Emisia de radiație (chemiluminiscență) se datorează producerii unei specii chimice aflate într-o stare electronică excitată (C^*) care emite radiație luminoasă la revenirea în starea fundamentală:



Intensitatea radiației emise (I) este exprimată în funcție de concentrația poluantului A și a reactantului B prin ecuația:

$$I = k \cdot [A] \cdot [B]$$

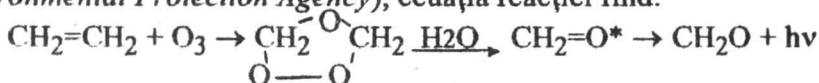
, unde k este o constantă de proporționalitate. Atunci când concentrația reactantului B este constantă, relația de mai sus poate fi scrisă în forma:

$$I = k' \cdot [A]$$

Aceste reacții sunt întâlnite la sistemele biochimice, când fenomenul de emisie de radiație se numește bioluminiscență. Încă din secolul al XIX-lea s-au găsit și reacții chimice între compuși organici simpli care produc chemiluminiscență. Astfel, încă din 1877 Radziszewski²⁵ a descoperit că 2,4,5-trifenilimidazol în reacție cu oxigenul dintr-o soluție bazică emite radiație de culoare verde. În prezent, se cunosc un număr mare de sisteme chemiluminiscente, biologice sau nebiologice, dar ale căror mecanisme de producere a fenomenului nu sunt în cea mai mare parte bine cunoscute²⁶.

Randamentul cuantic de chemiluminiscență reprezintă numărul de fotoni emiși raportați la numărul de molecule reactante și, în general, este foarte mic. Realizarea unor fotomultiplicatori foarte sensibili a făcut posibil determinarea de radiație luminoasă emisă de sisteme chimice chiar cu un randament de 10^{-15} , dar în acest caz aplicațiile lor analitice sunt limitate, din cauza limitei slabe de detecție a metodei. Obținerea unei limite de detecție foarte bune se realizează pentru randamente cuantice de ordinul $0,01 - 1$.

Aplicarea acestor metode în determinarea unor poluanți atmosferici s-a dovedit extrem de importantă, deoarece limita de detecție foarte bună pentru unele reacții a permis determinarea chiar a concentrațiilor lor de fond din atmosferă. Cel mai bun exemplu este dat de determinarea ozonului din atmosferă. Există mai multe sisteme chemiluminiscente în care este implicat O_3 , iar dintre acestea reacția cu etena²⁷ este recomandată de EPA (*Environmental Protection Agency*), ecuația reacției fiind:

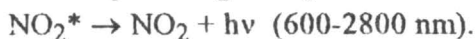


$$(\lambda = 300-600 \text{ nm}).$$

Intensitatea radiației emise este proporțională cu concentrația ozonului, limita de detecție a metodei fiind 3 ppb. În prezent sunt realizate și comercializate instrumente analitice pentru determinarea O_3 prin această metodă.

Chemiluminiscența este o caracteristică a reacțiilor ozonului cu multe specii anorganice și organice. Astfel, *Regener* **28,29** a utilizat pentru prima dată emisia intensă de radiație luminoasă din reacția ozonului cu Rodamină B, adsorbită pe silicagel, în determinarea O_3 din atmosferă. Această procedură a fost recomandată și de EPA. Un alt compus adsorbit pe suprafața silicagelului este Cumarina 47, care dă o reacție de chemiluminiscență cu O_3 **30**.

Pentru determinarea oxizilor de azot se cunosc diferite metode chemiluminiscente. Astfel, oxidul de azot (NO) poate fi determinat prin măsurarea radiației emise din reacția sa cu O_3 **31**:



Funcția de răspuns a metodei este o dreaptă pentru concentrații ale oxidului de azot între 1 ppb și 10.000 ppm, deci acoperă 7 ordine de mărime. Importanța metodei se datorează lipsei de interferențe a unor poluați sau componenți atmosferici, cum ar fi NO_2 , CO_2 , C_2H_4 , NH_3 , SO_2 și H_2O . Principala dificultate în practică este dată de realizarea unei surse stabile de O_3 .

Instrumentele comerciale realizate pentru determinarea cumulului de NO și NO_2 prin această metodă se bazează pe conversia catalitică (vată de aur, la $240^\circ C$) a NO_2 la NO și determinarea concentrației totale de NO, după o determinare în prealabil a NO fără conversia NO_2 .

Reacția dintre luminol (5-amino-2,3,-dihidroxi-ftalazi-1,4-dionă) și agenți oxidanți, precum H_2O_2 , ClO și Cl_2 produce chemiluminiscență. Această chemiluminiscență crește în prezența unor cationi, precum Co^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , în soluție apoasă, proprietate care a fost utilizată la determinarea acestora.

Reacția dintre NO_2 și o soluție alcalină de luminol este o reacție chemiluminiscentă, iar prezența SO_2 în această reacție are un efect de creștere a intensității radiației emise din reacția dintre luminol și NO_2 **32,33**. Autorii acestei metode au studiat spectrul de emisie de chemiluminiscență a sistemului luminol- NO_2 - SO_2 cu un fluorimetru Hitachi, arătând că acesta este similar celui obținut prin reacția dintre luminol și H_2O_2 , în prezența Co^{2+} , fapt explicat ca fiind datorat emisiei ionului de amino-ftalat. Diferența de intensitate, însă, dintre aceste spectre de chemiluminiscență, în prezența și în absența SO_2 , nu se atribuie faptului că SO_2 este emițător de radiație (din starea excitată în starea de triplet, așa cum se întâmplă în cazul reacției chemiluminiscente dintre SO_2 și ionul MnO_4^-), ci mai degrabă faptului că acesta este un sensibilizator sau un catalizator în reacția de producere a chemiluminiscenței dintre luminol și NO_2 . S-a stabilit un optim al concentrației de luminol în jurul valorii de $10^{-4} M$.

Schema analizorului de chemiluminiscență utilizat pentru determinarea bioxidului de sulf este redată în fig. 33.

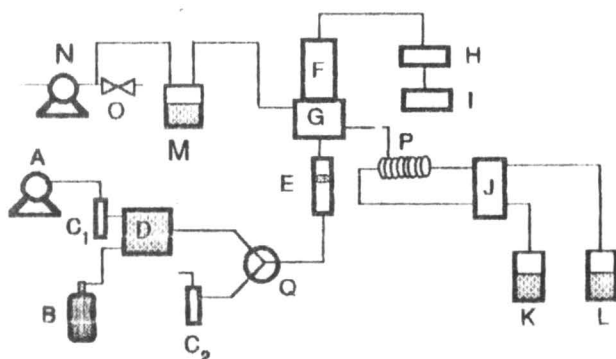


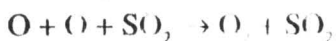
Fig. 33 Schema analizorului de chemiluminiscență.

- Unde:
- A - compresor de aer;
 - B - cilindru-rezervor de SO_2 ;
 - C_1 , C_2 - tuburi de purificare cu silicagel și C activ;
 - D - sistem standard de diluție;
 - E - debitmetru;
 - F - tub fotomultiplicator;
 - G - vas de reacție;
 - H - amplificator;
 - I - înregistrator;
 - J - pompă peristaltică;
 - K - soluție de H_2O_2 ;
 - L - soluție de luminol;
 - M - vas de drenare;
 - N - pompă de vid;
 - O, Q - valve indicator;
 - P - tub de amestecare.

Utilizând sistemul luminol - NO_2 - SO_2 limita de detecție a acestei metode este de 0,3 ppb pentru SO_2 , această metodă necesitând numai câteva minute pentru o singură determinare; CO , N_2O , NH_3 , C_2H_4 , C_3H_6 nu interferează în această metodă. În schimb O_3 produce o puternică interferență; de asemenea, H_2S și R-SH interferează.

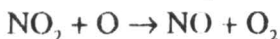
Meisner și Jaeschke³⁴ au realizat o tehnică bazată pe fenomenul de chemiluminiscență prin care SO_2 din aer este reținut pe un filtru impregnat cu HgCl_4^{2-} , după care SO_3^{2-} este spălat și determinat printr-o reacție chemiluminiscentă cu o soluție 8 μM KMnO_4 , la un $\text{pH} = 3$. Autorii au putut determina concentrații de SO_2 din aer de ordinul ppt (părți per 10^{12}).

Mai mulți poluanți atmosferici pot fi determinați pe baza reacției chemiluminiscente cu atomi de oxigen. Astfel, bioxidul de sulf poate fi determinat printr-o reacție cu O a cărei limită de detecție este extrem de bună (1 ppb)¹⁸:



Practic, realizarea acestei metode este limitată de obținerea unei surse stabile de atomi de oxigen. Aceștia pot fi obținuți în laborator printr-un proces de fotoliză a NO_2 .

Oxizii de azot reacționează cu atomii de O astfel³¹:



Chiar și oxidul de carbon prin reacție cu atomi de O, la presiune mică, produce radiație luminoasă, la 400 nm, însă limita de detecție este mai slabă decât în cazurile anterioare (100 ppm CO)²⁶.

Determinarea carbonililor metalici prin chemiluminiscență în reacția cu O_3 este un exemplu în care mecanismul de producere al radiației este complex. În cazul determinării $\text{Ni}(\text{CO})_4$, molecula care emite radiație este NiO^* , formată într-un proces chimic ce cuprinde și $\text{Ni} + \text{O}_3^* \rightarrow \text{NiO}^* + \text{O}_2$ (cu o entalpie de reacție exotermă, de 76 Kcal/mol). Deoarece chemiluminiscența este sensibilizată de prezența de CO , este de presupus că atomii de Ni pot fi regenerați prin procesul: $\text{NiO} + \text{CO} \rightarrow \text{Ni} + \text{CO}_2$. Aceste procese pot la rândul lor constitui o metodă de determinare a CO prin reacție cu O_3 , în prezența Ni sau NiO .

Procesele de chemiluminiscență cu O_3 sunt utilizate la determinările automate și continue de carbonili de nichel din atmosfera zonelor de lucru în care se utilizează $\text{Ni}(\text{CO})_4$, cu o limită de detecție de 1 ppb și un timp de răspuns de 1 sec. În determinare interferează $\text{Fe}(\text{CO})_5$, dar radiația emisă de acest interferenț este spectral diferită de radiația emisă de $\text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{O}_3$.

În prezent există detectoare comercializate pentru determinarea PH_3 , AsH_3 , SiH_4 sau B_2H_4 , bazate pe chemiluminiscență în reacția cu O_3 , având limită de detecție în intervalul de valori 1 ppb - 1 ppm.

Se poate face o comparație între tehnicile de fluorescență și chemiluminiscență, tehnici care se aseamănă foarte mult prin procesul de emisie de radiație, dar din punct de vedere analitic se deosebesc prin faptul că fluorescența este dependentă de concentrația de analit, în timp ce chemiluminiscența este dependentă de concentrație și de debitul fluxului gazos.

Reacțiile de chemiluminiscență în fază gazoasă sunt cunoscute de câteva secole. Procesul de chemiluminiscență în care sunt implicați vapori de fosfor în aer umed a fost descoperit de către Brandt în 1669 și studiat apoi în detaliu de Boyle.

V.6 Spectrometria de emisie atomică în plasmă cuplată inductiv (ICP -AES)

V.6.1 Introducere

Spectrometria de emisie atomică (AES) este una dintre cele mai vechi tehnici analitice. Varianta sa modernă, de emisie atomică în plasmă cuplată inductiv (ICP - AES) poate fi utilizată la determinarea aproape a tuturor elementelor, exceptând argonul.

Principiul teoretic al acestei tehnici se regăsește în formula Maxwell-Boltzmann:

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} \exp\left(-\frac{E_1 - E_0}{kT}\right)$$

Dacă considerăm o probă solidă sau o soluție introdusă într-un tub electrotermic, respectiv într-o flacără, atunci atomii individuali din probă sunt eliberați, formându-se un nor (populație) de atomi al căror raport între numărul de atomi în starea fundamentală (N_0) și starea de rezonanță (N_1) este dat de relația de mai sus, g fiind ponderile statistice pentru stările fundamentale, respectiv de rezonanță (T - temperatura, iar k - constanta lui Boltzmann). Cu cât temperatura este mai mare, cu atât acest raport este mai mare. Câteva exemple pentru unele specii atomice a căror rapoarte stabilite pentru o temperatură de 3000 K sunt următoarele:

$$\text{Na: } \frac{N_1}{N_0} \cong \frac{1}{1.600}$$

$$\text{Cs: } \frac{N_1}{N_0} \cong \frac{1}{138}$$

$$\text{Ca: } \frac{N_1}{N_0} \cong \frac{1}{27.000}$$

$$\text{Zn: } \frac{N_1}{N_0} \cong \frac{1}{10^9}$$

Deci metalele alcaline și alcalino-pământoase se pot determina în emisie la temperaturi de până la 3000 K. Când temperatura crește de la 3000 K la 9000 K acest raport crește cu 7 ordine de mărime (de la 10^{-11} la 10^{-4}), deci intensitatea radiației de emisie va crește cu 7 ordine de mărime, putând să fie astfel determinată. Pe de altă parte, există posibilitatea obținerii și a altor linii spectrale din spectrele de emisie ale elementelor de analizat.

Creșterea temperaturii în sistemul de atomizare cu scopul îmbunătățirii limitei de detecție s-a realizat prin tehnica cea mai avansată în domeniul spectrometriei de emisie atomică: spectrometria de emisie atomică în plasmă cuplată inductiv (ICP - AES).

V.6.2 Plasma cuplată inductiv

Studii preliminare asupra stabilizării plasmelor și utilizării ei ca sursă de excitație au fost efectuate de Reed^{36,37} la începutul anilor 1960, dar primele aplicații analitice au fost efectuate independent în două laboratoare diferite: laboratorul Albright și Wilson din Oldburg (Anglia)³⁸ și laboratorul Ames din Ames (Iowa, SUA)³⁹.

Aceasta constă dintr-un gaz parțial ionizat (de obicei Ar în proporție de ionizare de 1%). Plasma se obține într-o torță de cuarț concentrică unei bobine de inducție cuplată la un generator de radiofrecvență (27 MHz sau 40,7 MHz), cu o putere cuprinsă între 0,5 și 2,5 Kw. Când prin bobină trece curentul de înaltă frecvență, el induce un câmp magnetic oscilant de aceeași frecvență. O parte dintre moleculele gazului sunt ionizate inițial de o descărcare de înaltă tensiune, de la o bobină Tesla. Trecând prin bobina de inducție, moleculele ionizate și electronii liberi vor interacționa cu liniile de forță ale câmpului magnetic și ca urmare aceste particule sunt accelerate. În urma ciocnirilor între ioni accelerați, precum și între ioni accelerați sau electronii liberi cu moleculele neutre are loc o încălzire puternică a gazului (5.000 - 10.000 K), precum și generarea de noi ioni. Intregul proces de inițiere și stabilizare al plasmelor cuplate inductiv se petrece rapid, în numai câteva milisecunde.

Experimental plasma se formează la capătul superior al tubului central al unei torțe de cuarț, care constă din trei tuburi perfect concentrice. Prin tubul central aerosolii probei sunt aduși la baza zonei de plasmă.

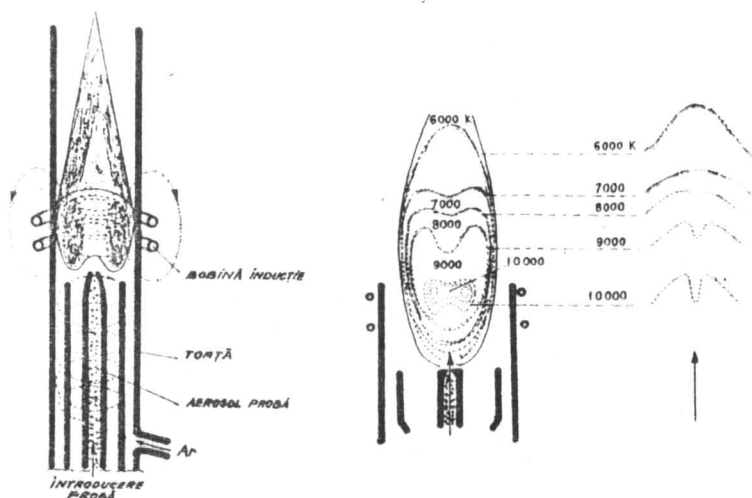


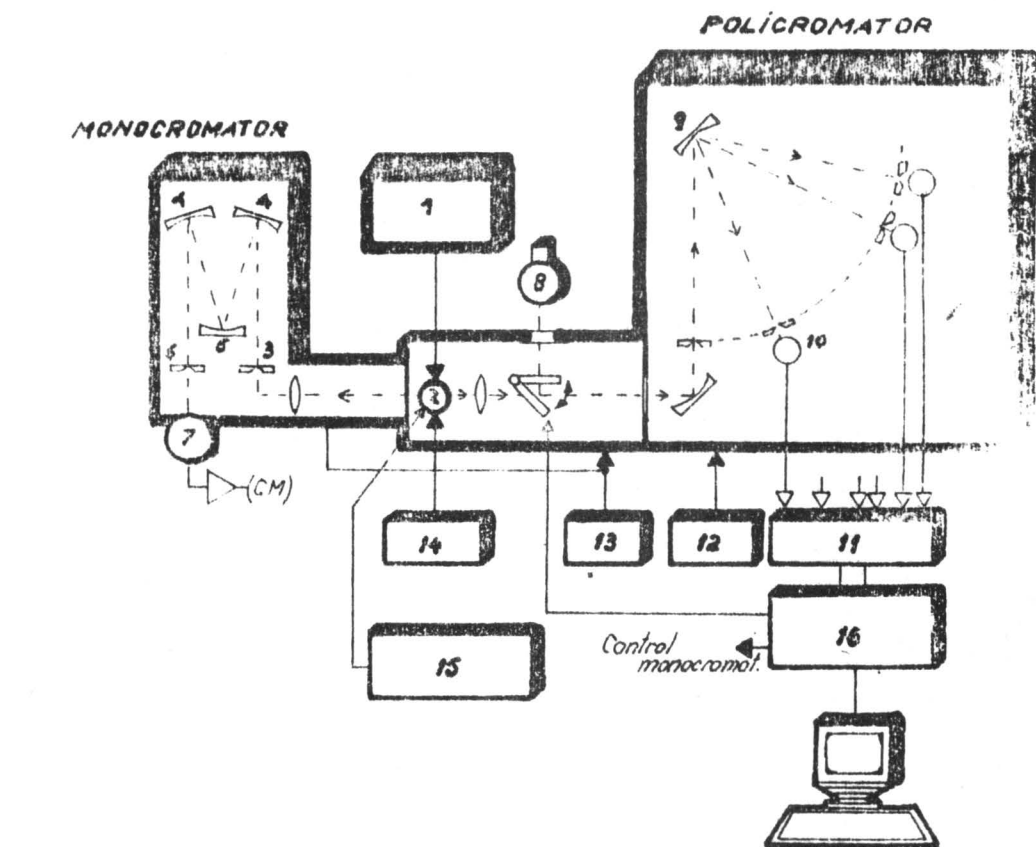
Fig.34 Configurația sistemului de plasmă cuplată inductiv.

V.6.3 Instrumentația ICP - AES

Instrumentele ICP - AES comercializate în prezent sunt sisteme automate, începând cu introducerea probei analitice și terminând cu interpretarea datelor analitice. Rolul calculatorului în achiziționarea și prelucrarea rezultatelor obținute este important, având în vedere cantitatea de informație analitică obținută. Schema-bloc a unui spectrometru ICP (tip BAIRD - 2000) este redată în fig.35.

Introducerea probei reprezintă una dintre cele mai dificile probleme ale utilizării spectrometriei ICP - AES. S-au dezvoltat multe procedee de introducere a probelor dintre care pot fi enumerate:

- procedeul pneumatic;
- procedeul ultrasonic;
- procedeul electrotermic;
- termospray;
- introducere directă în plasmă cu ajutorul unui fir încălzit sau a unei baghete din grafit;
- vaporizare în arc electric sau laser;
- procedeul nebulizării suspensiilor;
- derivatizare chimică (prin generarea de compuși volatili și introducere directă în plasmă;
- introducerea compușilor gazoși din GC;
- introducerea fazei mobile lichide din HPLC sau IC.



- | | |
|----------------------|--------------------------------|
| 1 G. R. F. | 9 REȚEA DE DIFRAȚIE |
| 2 PLASMĂ | 10 FOTOMULTIPLICATORI |
| 3 FANTĂ INTRARE | 11 INTEGRATOR CANALE |
| 4 OGLINZI | 12 POMPĂ DE VID |
| 5 REȚEA DE DIFRAȚIE | 13 PURJE AR |
| 6 FANTĂ DE IEȘIRE | 14 SISTEM DE INTRODUCERE PROBĂ |
| 7 FOTOMULTIPLICATORI | 15 AC ȘI APĂ DE RĂCIRE |
| 8 LAMPĂ Hg | 16 CONTROL ELECTRONIC |

Fig.35 Schema-bloc a spectrometrului ICP, BAIRD-2000.

Introducerea probelor lichide, utilizand nebulizatoare pneumatice a fost stabilită ca metodă de lucru în AAS și imediat adaptată și tehnicii ICP. Nebulizatoarele sunt dispozitive de introducere a probei lichide în ICP, cu ajutorul cărora se formează un aerosol foarte fin care apoi este transportat și injectat în plasmă. De obicei, acestea sunt utilizate în combinație cu o cameră de separare a particulelor de aerosoli, astfel încât în plasmă să ajungă picături foarte fine, de ordinul μm .

Nebulizatorul ultrasonic se bazează pe aducerea unor cantități mici de probă pe suprafața unui cristal piezoelectric, care vibrează cu o frecvență mare. Picăturile de probă aduse pe cristalul piezoelectric este transformat în picături extrem de fine, conferind nebulizatorului o eficiență sporită.

O metodă foarte avantajoasă de introducere a probelor este generarea de compuși volatili, cum sunt hidrurile. Dintre acestea, o metodă foarte eficace de producere a hidrurilor este aceea care utilizează ca agent reducător tetrahidroboratul de sodiu (NaBH_4), în mediu acid, conform reacției:



, unde E^{n+} este ionul elementului care poate forma o hidrură (As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn și Te). Practic se utilizează soluții de NaBH_4 , de concentrații 0,1 - 10%, stabilizate în prezență de 0,01 - 2% NaOH sau KOH.

În prezent, instrumentele ICP - AES utilizează un policromator, pentru separarea radiației emise de speciile din plasma cuplată inductiv. Utilizarea unui monocromator cu scanarea domeniului spectral de interes analitic presupune creșterea timpului de analiză, precum și o atenție sporită din partea analistului la interpretarea datelor: măsurarea intensității liniilor spectrale față de semnalul de bază (background), care este dependentă de concentrația speciei analitice din proba analitică ce emite radiația.

Datele analitice sunt stocate de către un calculatoare de proces, prin intermediul unei interfețe dintre instrumentul analitic și calculator, și interpretate conform unei proceduri bine stabilite.

V.6.4 Caracterizarea parametrilor analitici ai tehnicii ICP - AES

Datorită parametrilor analitici ai tehnicii ICP-AES aceasta prezintă un mare interes pentru chimiștii analiști. Avantajele și unele dezavantaje ale acestei tehnici sunt redate mai jos.

Avantaje ale tehnicii ICP:

- analiză multielement secvențială/simultană, rapidă (30-70 elemente din sistemul periodic);
- cantitate relativ mică de probă necesară (0,5 - 1 mL);
- limite de detecție scăzute pentru cele mai multe elemente, de ordinul ppb (tabel nr. 8, comparativ cu tehnica AAS);
- domeniul de linearitate mare (domeniul dinamic); 5 - 6 ordine de mărime;
- puține interferențe interelement;
- precizia determinărilor foarte bună: 1 - 5%;
- posibilități de analiză a probelor gazoase, lichide și solide.

Dezavantaje și limitări ale utilizării ICP:

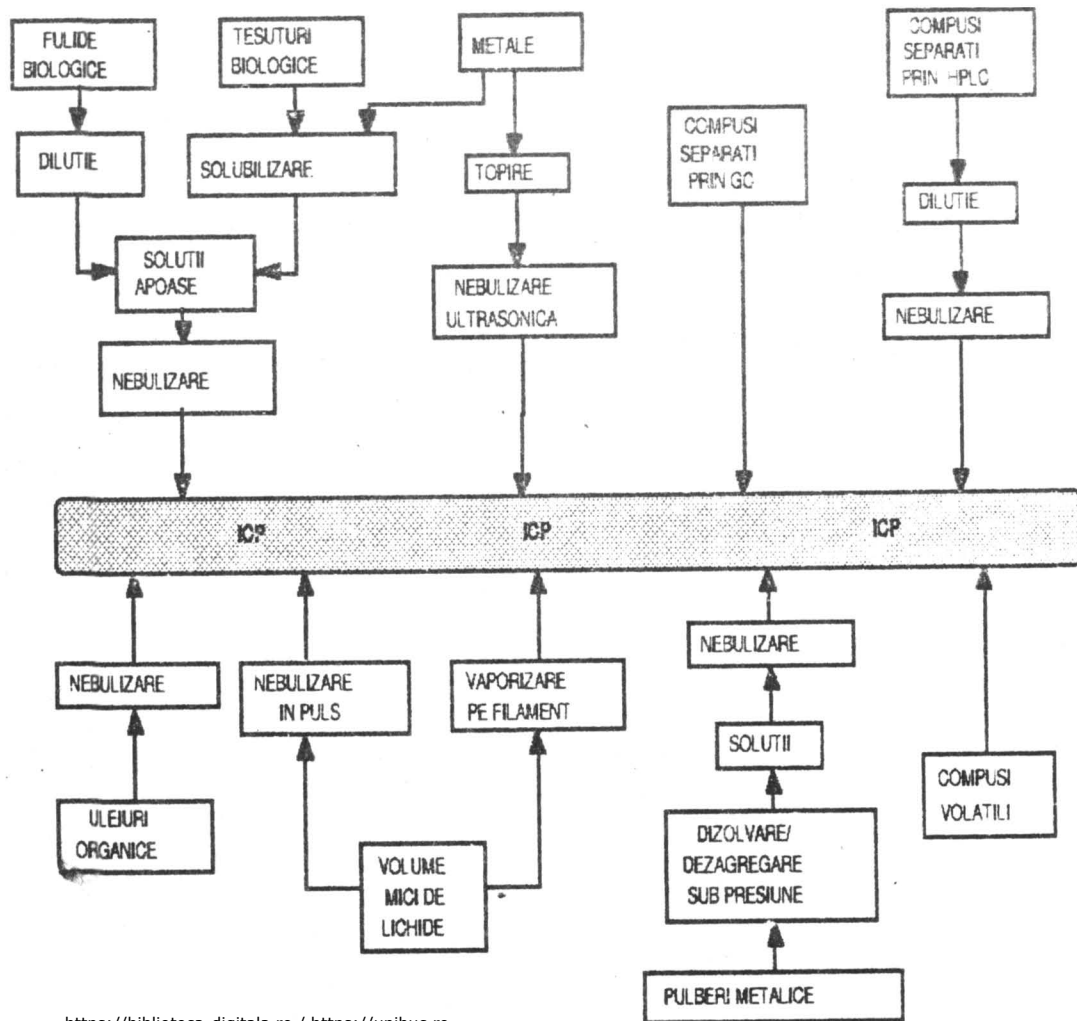
- existența interferențelor spectrale (radicali HO, care emit între 260 - 325 nm, CN, NO, NH și C₂);
- efecte de matrice însemnate;
- probleme legate de introducerea solidelor fără dizolvare;
- limite de detecție slabe pentru unele elemente;
- existența driftului și o precizie slabă în unele aplicații.

V.6.5 Aplicații în domeniul poluării atmosferice

Un mare interes în studiul poluării atmosferice îl reprezintă determinarea speciilor metalice care se găsesc în matricea particulelor și aerosolilor în suspensie din atmosferă. Reținerea lor în vederea determinării se face mecanic pe diverse filtre, aspirand aerul cu un debit cunoscut, după care matricea reținută este dezagregată, de obicei ușor, utilizand un amestec de acizi. În cazul în care conținutul pulberilor în suspensie este mare, acestea se pot reține pe o suprafață curată, prin sedimentarea într-un interval destul de mare de timp (pana la 24 ore). Prin aducerea în soluție se obțin probele analitice, compatibile cu tehnica ICP.

Utilizarea spectrometriei ICP - AES ca metodă de determinare a conținutului probelor analitice devine o metodă de rutină, oricare ar fi natura

Fig. 36 Aplicații ale tehnicii ICP - AES.



Tabel 8 Comparație între limitele de detecție pentru ICP și AAS⁴⁰.

Element	Limită de detecție în ICP (ppb)	Limita de detecție în AAS (ppb).
Ag	4	5
Al	2	30
As	40	100
B	5	6000
Be	0,5	2
Bi	50	50
Cd	2	1
Cr	1	3
Cu	1	2
Fe	5	5
Hg	1	20
Mn	0,7	2
Mo	5	30
P	40	-
Sb	200	100
Se	30	100
Si	10	100
Sn	30	20
U	30	-

probei de investigat, așa cum se poate observa din fig.36, în care sunt redată cele mai diverse aplicații ale acestei tehnici în cadrul domeniului chimiei analitice.

V.6.6 Cuplajul dintre spectrometria de emisie atomică și spectrometria de masă

Spectrometria de masă în plasmă cuplată inductiv (ICP - MS) este în prezent recunoscută ca cea mai performantă tehnică de determinare a elementelor în urme. Plasma cuplată inductiv, care inițial a fost dezvoltată ca sursă în spectrometria de emisie atomică, poate fi utilizată efectiv la ionizarea elementelor ca urmare a temperaturii ridicate utilizate (pana la 10.000K). Apoi, spectrometria de masă are rolul de a separa ionii formați după raportul masă/sarcină. Combinand aceste tehnici în cadrul unui singur instrument se vor obține limite de detecție foarte coborate, dar mai ales vor exista mai puține interferențe în determinări. Avantaje ca analiza multielement pe un domeniu dinamic larg, precum și posibilitatea determinării unor izotopi, reprezintă cerințe pe care doar această tehnică le îndeplinește. Instrumentele ICP - MS comercializate sunt însă foarte scumpe în prezent.

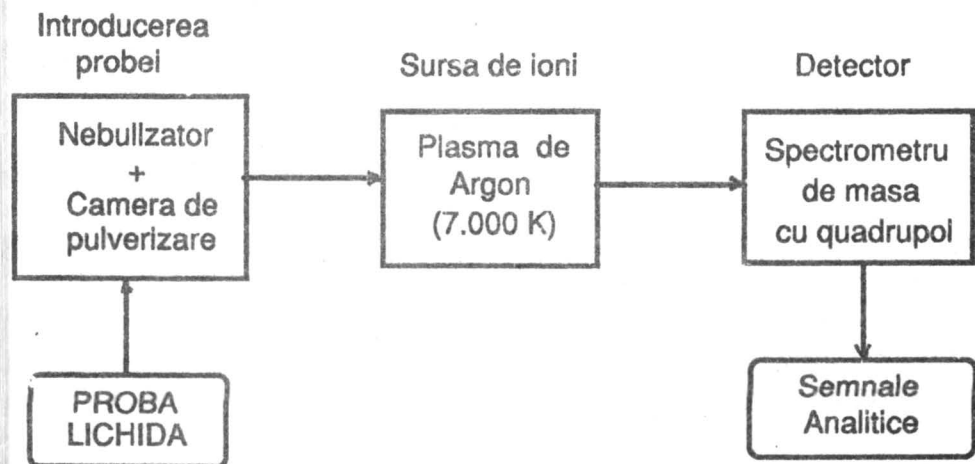


Fig.37 Diagrama-bloc a unui instrument ICP-MS.

Probele de analizat sunt introduse în ICP - MS sub formă de soluții, rezultate prin operații de diluție sau dizolvare în acizi minerali. O pompă peristaltică face în mod continuu transferul soluției de analizat în nebulizator, unde un curent gazos de argon aduce proba în aerosoli foarte fini. Aerosolii cei

mai fini ajung în centrul ICP, unde au loc procese de atomizare și ionizare. ICP este generat atunci când curentul gazos de Ar trece printr-un câmp de radiofrecvență (RF). În fig. 37 este redată schema-bloc a unui instrument ICP - AES - MS. Toți parametrii sistemului sunt controlați prin computer: debitul de preluare a probei, temperatura din nebulizator, puterea generatorului de radiofrecvență, poziția plasmă, rezoluția quadrupolului, tensiunea din detectorul de ioni, etc.

Instrumentele ICP - MS comerciale au fost introduse în practica analitică din anul 1983, având aplicații largi începând cu analiza elementară anorganică până în domeniul analizei de urme din diverse probe de investigat. În fig. 38 este redată schema unui instrument ICP-MS comercializat.

Spectrometria de masă cuplată inductiv este în prezent utilizată ca metodă de rutină de determinare a analitelor din mediul ambiant (apă, aer, sol). Instrumentele ICP - MS comerciale au ca limită de detecție pentru cele mai multe elemente valori de ordinul ppt (ng/L); această limită de detecție poate fi coborâtă de 10 ori, dacă se utilizează pentru introducerea probei un nebulizator cu o eficiență înaltă.

Această tehnică este singura posibilitate utilizată în determinare a actinidelor, elemente având o mare toxicitate chiar atunci când sunt prezente în concentrații extrem de mici. În tabelul nr. 9 sunt prezentate valori recomandate pentru câțiva izotopi din seria actinidelor pentru apă și sol.

Tabel.9 Valorile limita recomandate pentru izotopi din seria actinidelor.

IZOTOP	T _{1/2} (ani)	APA		SOL	
		pCi/L	ppq	pCi/L	ppq
²³⁹ Pu	2,44·10 ⁴	0,01	0,163	0,03	0,489
²³³ U	1,62·10 ⁵	0,6	63,6	0,3	31,8
²³⁴ U	2,48·10 ⁵	0,6	97,5	0,3	48,75
²³⁵ U	7,13·10 ⁸	0,6	2,82·10 ⁵	0,3	8·10 ⁵
²³⁸ U	4,51·10 ⁹	0,6	1,8·10 ⁶	0,3	8·10 ⁵
²²⁶ Ra	1622	0,5	0,513	0,5	0,513
²³⁷ Np	2,2·10 ⁶	1	1,46·10 ³	0,5	7,3·10 ²
²³⁰ Th	7,5·10 ⁴	1	48,2	0,5	24,1
²³² Th	1,39·10 ¹⁰	1	9,02·10 ⁶	0,5	4,51·10 ⁶

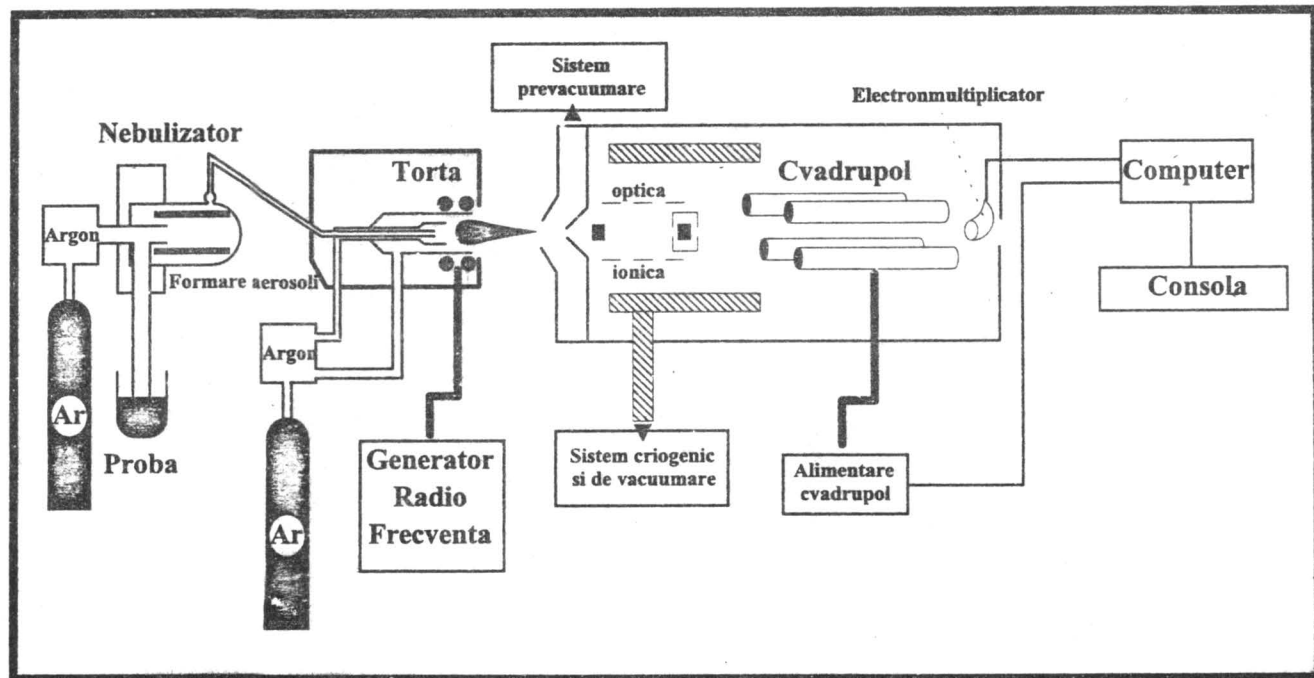


Figura 38. Schema de principiu a unui sistem ICP-MS de tip Elan 500, Perkin Elmer.

De obicei, analiza acestor elemente din probe din mediu ambiant implică o cantitate mare de probă prelevată din care actinidele sunt separate și concentrate din matricea prelevată printr-o tehnică cu schimbători de ioni. Astfel, aceste elemente sunt concentrate într-un volum mic de probă analitică, concentrația situându-se în intervalul valorilor ppt, determinabilă prin această tehnică.

V.7 SPECTROMETRIA DE ABSORBTIE ATOMICA (AAS)

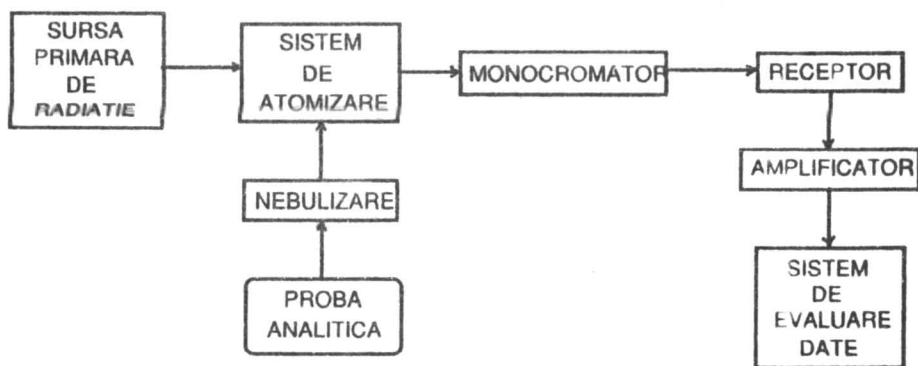
V.7.1 Principii ale tehnicii AAS

Bazele experimentale ale acestei tehnici au fost puse de Walsh, Alkemade și Milatz, în anul 1955, care la rândul lor au pornit de la un principiu teoretic dat de legea lui Kirchhoff (1859). Domeniul spectral în care se utilizează proprietatea de absorbție a radiației monocromatice de către o populație de atomi metalici este în UV și VIZ (până la 600 nm). Proprietatea de absorbție a radiației luminoase este atribuită tranzițiilor electronice ale atomilor liberi, în special de rezonanță, care sunt cele mai probabile. Aceștia se obțin în flacără, sau elect. otermic, la temperaturi ridicate, datorită reacțiilor care au loc în flacără, de tipul:



Cu cât temperatura din sistemul de atomizare este mai mare, cu atât ponderea atomilor în populația obținută este mai mare, dar de la o temperatură, considerată optimă, are loc și fenomenul invers de ionizare al atomilor.

Elementele componente ale unui spectrometru AAS sunt următoarele:



Sursa primară de radiație în AAS pentru determinarea celor mai multor metale este lampa cu catod cavitat (*hallow cathode lamp*). Pentru metale

alcaline, Ta, Hg, As, Se se utilizează lămpi de descărcare în vapori ai acestor metale. Principala condiție pe care trebuie să o îndeplinească aceste surse de radiație este stabilitatea intensității fascicolului de radiație emisă care trece prin sistemul de atomizare.

Sistemele de atomizare pot fi: a) flacără; b) sistemul electrotermic (cuptor L'vov, cuptor Massman sau filament West). În tabelul nr. 10 sunt redate o serie de sisteme de atomizare în flacără, cele mai utilizate în spectrometria de absorbție atomică.

Mărimea fizică evaluată prin această tehnică este *absorbanța* (A), care este dependentă linear de concentrația speciei metalice din proba analitică, conform legii Lambert-Beer.

Tab. 10 Temperaturi atinse de unele sisteme de atomizare în flacără^{41,42}.

Combustibil	Aer (°C)	Oxigen (°C)	Protoxid de azot (°C)
Hidrogen	2000	2650	2600
Metan	1850	2650	-
Acetilenă	2100	3100	2900
Propan	1925	2850	2600
Butan	1900	2900	-

V.7.2 Sensibilitatea și limita de detecție în AAS

Performanțele analitice ale unui spectrometru de absorbție atomică sunt date de numărul elementelor ce pot fi determinate (de fapt, numărul de lămpi cu catod cavitat produse de firma producătoare de instrumentație AAS), *sensibilitatea și limita de detecție a determinărilor*.

În AAS, prin *sensibilitate* (S) se înțelege valoarea concentrației dintr-un element chimic în soluție apoasă, exprimată în ppm ($\mu\text{g/mL}$), care dă o valoare a absorbanței egală cu 0,00436.

Intervalul optim de măsurare a absorbanței în AAS este 0,1 - 0,8, deci în intervalul de 20 - 2000 unități de sensibilitate. De exemplu, dacă sensibilitatea determinărilor de Mg^{2+} dintr-o soluție apoasă este $S = 0,003$ ppm (3 ppb), atunci intervalul optim de determinare al Mg^{2+} dintr-o probă analitică este 0,06 - 0,6 ppm.

Limita de detecție (C_{\min}) a unui element metalic reprezintă concentrația sa în ppm (sau ppb) care corespunde unei absorbanțe A_{\min} de 3 ori mai mare decât estimata abaterii standard a semnalului de bară (σ_A), măsurată pentru cel

puțin 10 determinări (A_i) a unei soluții "blank" (soluția care conține toată matricea probei de determinat, mai puțin specia investigată). Deci:

$$C_{\min} \Leftrightarrow A_{\min} \geq 3\sigma_A = 3 \left[\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2 \right]^{1/2}$$

Sensibilitatea și limita de detecție a determinărilor prin AAS depind de:

- temperatura din sistemul de atomizare;
- lungimea de undă (nm);
- fanta aleasă;
- existența interferențelor.

În tabelul nr. 11 sunt redată valorile limitelor de detecție pentru unele specii metalice.

Tab. 11 Valorile limitelor de detecție prin AAS
pentru unele specii metalice.

Element	Limita de detecție (ppb) A.A. în flacăra	Limita de detecție (ppb) A.A. electrotermic
Ag	0,5	0,0005
Au	10	0,07
Ca	0,5	0,003
Cr	0,5	0,006
Cu	3	0,02
Fe	5	0,002
Mo	30	0,002
Ni	5	0,06
Si	100	0,02
Zn	2	0,001

O serie de factori perturbatori contribuie la incertitudinea rezultatelor analitice în AAS:

- fluctuații ale intensității radiației emise de lampa cu catod cavitărilor;
- zgomotul fotonmultiplicatorului, utilizat ca receptor;
- zgomotul părții electronice (de tip Johnson);
- fluctuații de flacără;
- zgomotul datorat atomizării;
- interferențe interelement;
- erori sistematice și întâmplătoare la prepararea probei analitice.

V.7.3 Aplicații analitice AAS în controlul unor poluanți atmosferici

Existența ionilor metalici în atmosferă este datorată prezenței acestora în compoziția particulelor în suspensie a căror origine este majoritar antropogenă. Clasificarea particulelor în suspensie din aer, dată de Junge, se bazează pe mărimea acestora și cuprinde trei clase mari:

- particule de tip Aitken, cu diametrul mai mic de $0,1\ \mu\text{m}$;
- particule mari, cu diametrul cuprins între $0,1$ și $1\ \mu\text{m}$;
- particule gigantice, cu diametrul mai mare de $1\ \mu\text{m}$.

Prelevarea acestor particule, în vederea determinării unora dintre constituenții săi, se face mecanic prin reținerea lor pe filtre de bună calitate privind compoziția lor în ioni metalici, după care sunt dizolvate de cele mai multe ori într-un amestec de acizi. Complexarea ionilor metalici rezultați cu pirolidinditiocarbamatul sau dietilditiocarbamatul de amoniu și extracția complexelor obținuți într-un solvent nemiscibil cu apa nu este de cele mai multe ori necesară, așa cum este recomandat în cazul determinării speciilor ionice metalice din probe de ape complexe.

Spectrometria de absorbție atomică permite în prezent determinarea unui număr de aproximativ 65 elemente ale sistemului periodic, dintr-o varietate de probe, în domeniul de concentrații de ordinul ppm, în cazul utilizării ca sistem de atomizare - flacăra, sau concentrații de ordinul ppb în cazul utilizării sistemelor de atomizare electrotermice.

Literatura de specialitate raportează un număr foarte mare de lucrări privind aplicațiile tehnicii AAS în determinarea unor specii metalice care apar în atmosferă.

Astfel, anumite studii de cercetare prin tehnica AAS au pus în evidență concentrații foarte mici din unele metale ce se găsesc în aerosolii atmosferici în partea de nord a Finlandei. S-au utilizat sisteme de microimpingeri în serie pentru reținerea aerosolilor și s-a determinat concentrațiile de Cd, Pb, Mn și Cu.

S-a arătat că unele metale grele sunt concentrate în zăpada urbană, care este un indicator al poluării atmosferice. Mn, Zn, Pb, Cu, Cr și Cd concentrate în zăpada din Hokkaido, Japonia, au fost determinate prin AAS. S-a stabilit că concentrațiile de metale cresc evident cu apropierea de centrul orașului și sunt influențate sensibil de poluarea zonelor industriale ca și de direcția vântului. În orașe cea mai mare influență asupra concentrației metalelor din zăpadă o are activitatea industrială. Nivelul de concentrație depășește de câteva ori, până la zeci de ori nivelul de fond din atmosferă. Valorile medii ale concentrației elementelor studiate scad în ordinea $\text{Mn} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Cd}$, aspect observat și în apă, cu excepția Pb.

S-a efectuat o evaluare globală a surselor pentru unele metale din atmosferă, utilizând ca metodă de determinare - spectrometria de absorbție atomică. Se estimează că sursele biogenice produc într-o proporție de 60% din cantitățile de Se, Hg și Mo din atmosferă, și între 30 - 60% pentru As, Cd, Cu, Mn, Pb și Zn. Aceste surse naturale au fost mult timp ignorate în ceea ce privește emisiile de metale grele în atmosferă. Se estimează că erupțiile vulcanice produc 40-60% din cantitatea de Cd și Hg, respectiv 20-40% din cantitatea de As, Cr, Cu, Ni, Pb și Sb. Emisiile de aerosoli de către apele sărate produc cam 10% din metalele prezente în atmosferă, exceptând As și Sb. Praful provenit din sol este răspunzător pentru mai mult din 60% din cantitatea de Cr, Mn și V.

S-au determinat prin AAS cu sistem de atomizare electrotermic concentrații mai mici de 1 ng/m^3 de metale din aerul încăperilor curate.

V.8 Sensori solizi

Cercetări asupra detectorilor solizi pentru poluanți atmosferici sunt efectuate în multe țări, printre care Japonia, SUA, Marea Britanie, etc. Deoarece limitele maxime de admisie în aer pentru cei mai mulți poluanți sunt de ordinul ppm, iar valorile uzuale ale determinărilor unor poluanți atmosferici cu ajutorul dispozitivelor care utilizează proprietatea variației rezistenței electrice a unui oxid metalic semiconductor prin adsorbția moleculelor de poluant se situează în intervalul 0 - 500 ppm, această clasă de analizoare a cunoscut o mare dezvoltare în ultimii 20 de ani. Aceste dispozitive au un număr mare de avantaje care le fac utilizabile în detecția de gaze în general:

a) sunt mici și robuste și deci pot fi folosite cu ușurință în determinări;

- b) ele trebuie conectate la o sursă de curent obișnuită pentru obținerea semnalului analitic, care este dependent de concentrația poluantului urmărit;
- c) sunt ieftine și deci ușor manufacturabile.

V.8.1 Mecanism

Este cunoscut că adsorbția unui gaz pe suprafața unui semiconductor va produce o schimbare măsurabilă în conductivitatea electrică a solidului. Astfel de efecte au fost folosite în studiile proceselor de adsorbție pe solide, studii asupra speciilor active ca și studii asupra mecanismului reacțiilor catalitice

Chemisorbția oricărui gaz pe suprafața unui solid înseamnă formarea unei legături care schimbă distribuția electronică pe suprafața solidului și deci implicit are loc o schimbare a conductivității electrice a solidului. Aceste specii care se formează pe suprafața solidului rezultă prin donarea sau acceptarea de electroni

de către solid. Acest transfer de electroni poate produce o schimbare în concentrația de electroni sau de goluri pozitive, care dau conductivitatea electrică în solid, iar ca urmare are loc o schimbare măsurabilă a conductivității sale electrice.

Cei mai utilizați semiconductori în cadrul acestei clase de detectori sunt oxizii metalelor tranziționale și grele. Acești oxizi sunt semiconductori pe baza posibilității ca metalul să existe în stări de oxidare diferite în solid. Toți acești semiconductori sunt nestoechiometrici și conțin un ușor exces (semiconductori de tip *n*) sau o deficiență (semiconductori de tip *p*) de ioni metalici. Pentru a păstra neutralitatea electrostatică, excesul de ioni metalici în semiconductorii de tip *n* este prezent ca ioni cu sarcina inferioară față de ionii metalici preponderenți din celula cristalografică, de exemplu Sn^{2+} în rețeaua de SnO_2 .

Astfel de ioni pot fi reprezentați ca având nivelele de energie localizată sub aceea a benzii de conducție a oxidului, iar acești electroni localizați pot fi excitați termic în banda de conducție a oxidului, conferind astfel conductivitate electrică acestuia. În proces, desigur Sn^{2+} este convertit în Sn^{4+} .

În mod similar, semiconductorii de tip *p* pentru a prezenta neutralitate electrostatică, câțiva din ionii metalici sunt prezenți ca ioni cu o sarcină mai ridicată decât aceea în care este prezent ionul metalic de bază al rețelei, de exemplu Ni^{3+} în rețeaua de NiO. Acești ioni pot fi reprezentați ca având nivelele de energie localizate puțin deasupra benzii de valență a oxidului, iar electronii pot fi excitați termic din banda de valență în aceste nivele de energie, lăsând goluri pozitive de valență care conferă oxidului conductivitate electrică.

De exemplu, dintr-un amestec de CO și O_2 , O_2 se va readsorbi pe suprafața oxidului astfel încât pentru orice concentrație a oxidului de carbon va rezulta o concentrație de echilibru a speciilor adsorbite de CO și CO^+ și deci conductivitatea va fi determinată numai de concentrația gazului din faza gazoasă. Deoarece, însă, O_2 este puternic adsorbit pe cei mai mulți oxizi metalici, variații mari ale concentrației oxigenului din faza gazoasă (între 1 - 50%, în volume), deasupra unui minim va produce schimbări mici în conductivitatea oxidului semiconductor. CO, însă, este în general slab adsorbit încât vor fi produse variații relativ mari în conductivitatea oxidului prin variația concentrației de CO din faza gazoasă.

V.8.2 Avantaje și dezavantaje ale acestor senzori

Concentrația electronilor și a golurilor pozitive produce conductivitate în mulți oxizi metalici la temperaturi mai mari de 700°C , care însă este suficient de scăzută pentru ca adsorbția unui gaz aflat în concentrație joasă să producă

schimbări măsurabile în conductivitatea unui oxid metalic. Totuși, sunt multe dispozitive bazate pe acest principiu care produc semnale mari pentru concentrații mici de poluant, cum este cel bazat pe utilizarea SnO_2 la 200°C , putând decela concentrații de 100 ppm CO. Deoarece gradul de adsorbție al unui gaz este determinat de temperatura și natura chimică a solidului, în particular de natura ionilor metalici prezenți, un număr mare de oxizi au proprietăți semiconductoare, făcând posibilă determinarea unui număr mare de gaze. Este evident că oricare gaz care se poate adsorbi pe suprafața unui oxid metalic la o anumită temperatură poate produce un transfer de electroni către solid sau poate interacționa cu ionii adsorbiți producând o variație a conductivității oxidului metalic astfel încât utilizând un amestec de gaze, variația conductivității electrice observate va fi un rezultat al transferului de electroni descris mai sus de către mai multe specii de gaze din amestec. Această scădere de specificitate este ilustrată pentru un semiconductor de SnO_2 la o temperatură de 200°C , în tabelul 12.

Acesta este cel mai mare dezavantaj al dispozitivelor pe bază de semiconductori, iar majoritatea cercetărilor în acest domeniu sunt îndreptate în direcția măririi selectivității lor.

Viteza cu care este atinsă conductivitatea echivalentă a unui amestec de gaze depinde de viteza de adsorbție a diferitelor gaze pe suprafața oxidului. În mod similar, viteza cu care valoarea conductivității revine la cea inițială va depinde de viteza de desorbție a gazelor de pe suprafața oxidului. Pentru unele gaze aceste procese pot avea loc lent; de exemplu, desorbția la 200°C pe SnO_2 a moleculelor de CH_4 se realizează în câteva secunde, dar desorbția SO_2 poate dura 10 minute. Este posibil ca dispozitivele bazate pe semiconductori metalici să aibă un răspuns lent la prezența unor gaze, de ordinul minutelor, și o revenire

lentă după expunere la valoarea inițială (linia de bază). Dar deoarece procesele de adsorbție, reacția pe suprafață și desorbția sunt procese activate, vitezele lor cresc cu creșterea temperaturii solidului și deci timpii de răspuns și timpii de revenire a semnalului la linia de bază pot fi reduși prin creșterea temperaturii de lucru.

Tab. 12 Contribuțiile diferitelor specii de gaze la variația conductivității semiconductorului de SnO_2 la 200°C ⁴³.

Gaz	Concentrație (în volume)	Conductivitate (Ω^{-1})
Aer	2%	$1 \cdot 10^{-4}$
H_2	2%	$27,5 \cdot 10^{-4}$
CH_4	2%	$21,1 \cdot 10^{-4}$
C_3H_6	2%	$28,3 \cdot 10^{-4}$
C_4H_{10}	2%	$28,3 \cdot 10^{-4}$
CO_2	5%	$1 \cdot 10^{-4}$
H_2S	20 ppm	$18,5 \cdot 10^{-4}$
SO_2	10 ppm	$22,5 \cdot 10^{-4}$
CO	100 ppm	$6,8 \cdot 10^{-4}$

Pentru realizarea unor elemente sensibile la diverși poluați atmosferici, bazate pe acest principiu sunt necesare elemente secundare pentru încălzire, pentru a aduce sensorul propriu-zis în condiții optime de lucru, precum și posibilitatea de măsurare a variațiilor rezistenței electrice a acestuia.

V.8.3 Exemple de senzori solizi utilizați în determinări de poluanți atmosferici

Există două tipuri de senzori solizi pe bază de semiconductori care se deosebesc între ei prin proprietatea fizică utilizată pentru a pune în evidență reacția chimică care are loc pe suprafața semiconductorului; senzori solizi de tip termic în care se măsoară variațiile de temperatură ale semiconductorului și senzori semiconductori pentru care se măsoară variațiile de conductivitate ale semiconductorului.

Un caz tipic de senzor termic pentru determinarea oxidului de carbon este *hopcalita*⁴⁴ care funcționează ca un catalizator al reacției de oxidare a CO la CO₂ cu degajare de energie termică. Această reacție necesită un aer uscat, iar viteza de oxidare este legată de nivelul concentrației oxidului de carbon și de care depind variațiile de temperatură de pe catalizator. Hopcalita este un amestec alcătuit din MnO₂ și CuO. Un parametru important legat de eficiența acestor senzori este temperatura la care are loc oxidarea CO. Noile tipuri de senzori comercializați pe bază de hopcalită utilizează temperaturi joase, de 0°C sau chiar mai jos, prin îmbunătățirea hopcalitei folosind tehnica de activare cu ajutorul altor elemente. Unul dintre primii senzori de acest tip a fost realizat de Katz⁴⁵, utilizat pentru determinarea CO din tunelele cu trafic auto mare. Un curent de aer cu debitul cunoscut este trecut peste un strat de hopcalită aflat la 100°C. Diferențele de temperatură sunt măsurate cu ajutorul unui termocuplu diferențial, iar analizorul este calibrat pentru concentrații ale CO situate în intervalul 0 - 400 ppm. Gazele interferente cum sunt hidrocarburile sunt transformate înainte de intrarea lor în camera catalizatorului.

Un alt analizor pe bază de hopcalită a fost realizat utilizând un sistem de doi termistori în care unul dintre elementii este acoperit cu un strat de hopcalită, iar celălalt este folosit ca element de comparație.⁴⁶

Taylor⁴⁷ a realizat un dispozitiv pentru determinarea oxidului de carbon și a altor gaze combustibile utilizând un catalizator din negru de platină, iar ca element de detecție un strat piroelectric dintr-un material format din fluorură de poliviliden sau din zirconat sau titanat de lantan și plumb. Principiul fizic al acestui dispozitiv care utilizează ca sensor al reacției de transformare a CO la CO₂ cu degajare de căldură un strat subțire dintr-o substanță piroelectrică încălzită la aproximativ 100°C este următorul: substanțele piroelectrice au proprietatea esențială de a produce sarcini electrostatice pe suprafețele sale plane atunci când sunt supuse unor schimbări ale temperaturii mediului înconjurător; sarcinile electrice produse pe una din fețe sunt de semn contrar față de sarcinile dezvoltate pe cealaltă față. Numai câteva substanțe piroelectrice au dipolii aranjați unul față de altul întâmplător în spațiu. Acești dipoli se pot reorienta către o ordine mai mare prin încălzirea deasupra unei temperaturi caracteristice, numită temperatură de polarizare. La această temperatură dipolii materialului piroelectric se vor reorienta între ei în funcție și de câmpul electric aplicat. Gradul de orientare a dipolilor este o funcție de temperatura la care substanța piroelectrică este încălzită, intensitatea câmpului electric aplicat și a intervalului de timp când acesta este aplicat. De exemplu, fenomenul de polarizare apare pentru fluorură de poliviliden la o temperatură mai mare decât 90°C, într-un interval de timp de 15 minute. Atunci când substanța piroelectrică este polarizată și apoi răcită sub temperatura de polarizare, câmpul electric poate fi înlăturat, iar dipolii vor rămâne în starea impusă de câmpul electric înlăturat. Substanța piroelectrică va produce apoi sarcini electrice de semne contrare pe

cele două fețe prin creșterea sau descreșterea temperaturii. Apariția sarcinilor pe cele două fețe opuse este pusă în evidență cu ajutorul unui circuit electronic.

Sensorii de tipul al doilea, pe bază de semiconductori de tip catalitic cărora li se măsoară variațiile de conductivitate electrică au cunoscut o mare dezvoltare. Sensorii pe bază de semiconductori au diferite forme: pastile, granule, spirale, etc., obținute din materialul semiconductor depus pe un material inert și rezistent la temperatură. În alte cazuri, suportul inert este impregnat cu sarea metalului respectiv, după care este supus operațiilor de calcinare și sinterizare. Foarte mulți sensori de acest tip conțin pe lângă materialul semiconductor de bază unul sau mai mulți promotori, care pot fi oxizi ai unor metale principale sau tranzitionale. Pentru obținerea unui semnal analitic care să fie independent de temperatură, acești sensori sunt aduși în condiții în care viteza de reacție să depindă numai de viteza de difuzie a compusului gazos urmărit la suprafața semiconductorului, proporțională cu concentrația sa, care se realizează prin menținerea semiconductorului la o temperatură suficient de ridicată încât vitezele de adsorbție, reacția la suprafața solidă și desorbția să fie relativ mari.

În practică acești sensori catalitici își pierd activitatea lor prin utilizarea prelungită la temperaturi înalte sau prin expunerea la atmosfere cu conținut ridicat în poluanți. Aceasta se datorează aglomerărilor de cristalite ale componentului activ sau fisurării suportului cauzată de unele șocuri termice. O altă cauză este datorată apei care poate suferi o reacție de descompunere la suprafață, conducând în final la apariția unor legături slabe între metalul de bază și oxidul suportului.

Cei mai numeroși sensori semiconductori catalitici realizați în ultimii ani au la bază proprietatea de semiconductor a SnO_2 . Cele mai numeroase brevete despre sensorii de acest tip au fost realizați de cercetători japonezi. Astfel,

Tamotsu⁴⁸ a realizat un detector selectiv în determinarea CO, bazat pe proprietatea de micșorare a rezistenței electrice, în prezența CO, a unui element sensor conținând un amestec sinterizat de SnO_2 și Pt 0,5-10%.

Alți cercetători japonezi au realizat un dispozitiv de determinare a CO și hidrocarburilor din gazele de eșapare, care conține doi senzori, unul pe bază de TiO_2 și altul pe bază de SnO_2 . Primul senzor are o structură poroasă, conține un activator de oxidare, iar conductivitatea sa electric depinde de temperatura și presiunea parțială a oxigenului. Al doilea este dopat cu 5% Co_2O_3 sau 1% MnO_2 și are o structură compactă, conductivitatea sa electrică depinzând numai de temperatură. S-au realizat și senzori pe bază de Ag_2O ⁴⁹. S-a dovedit că la un adaos de urme de oxizi ai unor metale se mărește viteza de răspuns: SnO_2 , CoO , Cr_2O_3 , MnO_2 sau amestecuri între ele.

Cu toate realizările științifice și tehnice privind utilizarea senzorilor pe bază de semiconductori în studiul poluării atmosferice, totuși aplicațiile lor analitice sunt limitate de unele inconveniente majore, dintre care lipsa de selectivitate este cea mai importantă.

V.9 Aspecte privind automatizarea în controlul analitic al poluanților atmosferici

V.9.1 Conceptul de automatizare

Laboratoarele tuturor ramurilor științelor pure și aplicate au devenit din ce în ce mai mult automatizate. Utilizând același număr de personal ca înainte, un laborator nou, bazat pe automatizare, poate efectua o cantitate de muncă considerabil mai mare și poate rezolva probleme de o mai mare complexitate. Datorită acestui fapt, un mare interes este acordat problemelor legate de automatizarea laboratoarelor analitice, a proceselor de control a calității produselor, a proceselor tehnologice, analizei clinice, controlul calității mediului ambiant, etc. Motivele introducerii analizoarelor automate în locul metodelor manuale sunt multiple și depind în ultimă instanță de caracteristicile de organizare a fiecărui laborator analitic în parte. Cu toate acestea, prețul de cost efectiv reprezintă motivul principal de introducere a analizoarelor automate în laboratoarele analitice.

Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC), prin Comisia sa pentru stabilirea Nomenclaturii în Chimia Analitică a stabilit definiții riguroase pentru terminologia utilizată în analiza automată. Astfel, automatizarea este definită ca *"utilizarea combinațiilor de dispozitive mecanice și instrumentale în scopul înlocuirii, perfecționării sau extinderii efortului uman, a creșterii performanțelor unui proces dat, în care cel puțin operația majoră a procesului este controlată fără intervenția analistului, printr-un mecanism cu conexiune inversă"*. Din acest punct de vedere un proces analitic de măsură, așa cum este reprezentat în fig. 1, este într-o măsură mai mare automatizat cu cât mai multe din etapele sale sunt efectuate

în mod automat, deci conform definiției de mai sus. În prezent majoritatea analizoarelor automate, bazate pe un proces spectral de măsură, încep cu proba analitică și se termină cu afișarea rezultatelor analitice. Automatizarea procesului de prelevare și preparare a probelor în vederea obținerii probei analitice (supuse procesului spectral de măsură) este mai greu de realizat, fiindcă în acest caz intervin mulți factori dependenți de natura și compoziția materialului de investigat; aici rolul chimistului analist este major, acesta luând decizii asupra metodologiei necesare pentru a aduce o probă recoltată în probă analitică.

În general, probele analitice în cadrul proceselor analitice de determinare a poluanților atmosferici pot fi gazoase, solide și cel mai des lichide. În toate aceste cazuri, analizele automate pot fi efectuate prin una dintre aceste două posibilități: continuu sau discontinuu, mai rar printr-o combinație a acestora. În cazul metodelor discontinue sau discrete, probele analitice obținute sunt transportate individual printr-un sistem mecanic de la locul de rezervare a probelor la unitatea de măsură a instrumentului analitic. Dacă se aplică o metodă continuă de analiză automată a probelor analitice putem distinge mai multe cazuri. Un prim exemplu ar fi dat de posibilitatea introducerii probelor individuale într-un mediu lichid în curgere continuă cu ajutorul unei pompe peristaltice, iar adăugarea reactivilor s-ar efectua în același mod în mediul lichid utilizat. Un alt exemplu este dat de introducerea continuă a probelor gazoase de analizat într-o celulă de măsurare a absorbției radiației IR, cu ajutorul unei pompe de aspirare a amestecului gazos. Pentru probele lichide numărul de analize efectuate într-o oră reprezintă un parametru important; astfel, de exemplu, analizoarele automate comercializate, bazate pe determinări spectrometrice în vizibil pot efectua un număr de ordinul sutelor de analize în varianta discontinuă, pe când în

variantea continuă acest număr este sub o sută de analize. Un alt aspect luat în considerare de către analiști este posibilitatea de contaminare a probelor de analizat, ca sursă a introducerii unor erori sistematice în rezultatele analitice finale.

În domeniul analizei de control (controlul calității produselor, analiza clinică, a mediului, etc) datorită creșterii necesităților de obținere a unor cantități de informație mai mare, într-un interval de timp cât mai mic posibil, problema automatizării metodelor analitice a devenit prioritară. Această se poate vedea în numărul mare de monitoare automate, realizate și brevetate în ultimii 20 de ani.

De exemplu, condițiile pe care trebuie să le îndeplinească un instrument ideal, utilizat în determinarea automată a unor poluanți atmosferici sunt următoarele:

- să aibă o bună selectivitate sau specificitate;
- să aibă o mare sensibilitate astfel încât să se poată determina limitele de concentrații ale noxelor impuse prin norme republicane;
- să prezinte o bună corelație în raport cu metodele existente;
- calibrarea să se facă în mod automat;
- linia de bază a semnalului analitic să fie cât mai stabilă;
- parametrii dați de precizie și exactitate ai metodei utilizate să se mențină într-un interval mic de valori, pe perioade lungi de timp;
- măsurătoarea să se poată efectua fără asistența analistului pentru o perioadă lungă de timp;
- instrumentul să aibă o mare fiabilitate;
- timpul de răspuns să fie rapid, adică instrumentul să răspundă rapid la fluctuațiile bruște ale concentrației analitului din probă;

- prelevarea probei să se facă automat, iar proba de aer să fie reprezentativă pentru atmosfera studiată;
- afișarea directă a rezultatelor sau semnalelor analitice
- transmiterea și prelucrarea automată a datelor;
- protecție împotriva schimbărilor de climă, a caracterului coroziv al unor noxe din aer, precum și protecție față de eventualele acte de vandalism.

O observație destul de importantă cu privire la automatizarea metodelor analitice de determinare a poluanților atmosferici este faptul că aceasta nu rezolvă deloc aspectele de sensibilitate și selectivitate, dacă nu au fost luate în considerare și rezolvate ca atare de către chimistul analist. Așadar, îmbunătățirea performanțelor unui sistem analitic de măsură automatizat presupune, pe de o parte îmbunătățirea performanțelor tehnice și economice, iar pe de altă parte îmbunătățirea performanțelor informaționale reflectate în sensibilitate și selectivitate.

Sistemul analitic de măsură este sistemul cu care analistul obține o cantitate de informație cu privire la o probă, sau un sistem de probe, în urma unui sau mai multor experimente. Proba, sau sistemul de probe, provine dintr-un material de investigat (sistem de investigat) și de aceea trebuie să fie reprezentativă pentru materialul cercetat, făcând obiectul teoretic și practic a multor cercetări în chimia analitică. Apoi, proba prelevată parcurge mai multe etape până la obținerea informației analitice, enumerate și reprezentate în fig. 1.

Procesul analitic de măsură poate fi considerat ca un proces în conexiune inversă (feed-back) față de procesul investigat (în timp și spațiu), căci în general materialul de investigat din punct de vedere analitic aparține unui sistem sau proces ce se dorește a fi cercetat în scopul optimizării. Așadar, un proces analitic de măsură urmărește optimizarea unor procese

industriale sau de altă natură (fig. 39). Un exemplu de o astfel de conexiune poate fi dat în cazul obținerii de informații analitice privind concentrațiile la sursele de evacuare a noxelor în atmosferă, informații care se utilizează pentru optimizarea anumitor parametri tehnologici, astfel încât să se asigure protecția mediului în jurul unui combinat chimic.

Din reprezentarea de mai jos rezultă că analistul poate interveni oricând este necesar în una sau mai multe etape ale procesului analitic de măsură în vederea optimizării informației chimico-analitice. Din acest punct de vedere cea mai importantă problemă este alegerea proprietății fizice de măsurat, căci alegerea unei metode spectrometrice alta decât trebuie, nu conduce la informații utile sau acestea sunt neglijabile.

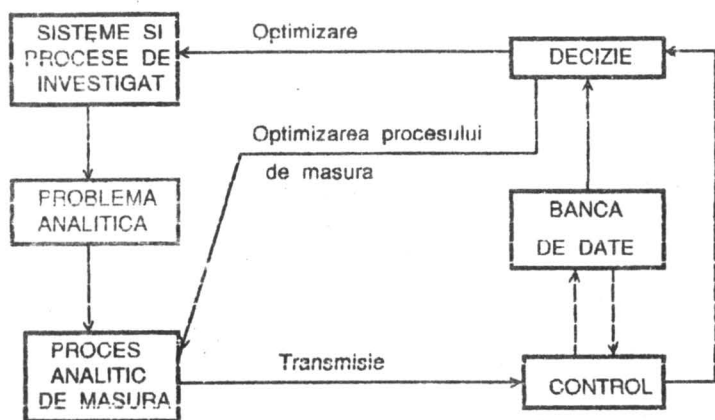


Fig.39 Sistem cu conexiune inversa bazat pe un proces analitic de masura.

V.9.2 Metode spectrometrice automatizate

Un procedeu automatizat de analiză a unui set de probe analitice, de obicei elimină efortul uman și influențează parametrii analitici dați de precizie și exactitate, reduce prețul de cost al unei analize scurtând timpul de analiză și măbind eficiența. Aceste trăsături sunt utilizate în special în cazul

metodelor spectrometrice UV-VIZ de analiză, cum ar fi în analiza clinică, analiza de proces sau în cazul studierii poluării mediului ambiant. Mai întâi au fost automatizate, deși cel mai corect termen este "mecanizate", operațiile de preparare a probelor analitice (precum diluarea, adăugarea de reactivi de culoare), transvazarea acestora în cuvele de măsurare, golirea și spălarea cuvelor (fig. 40). Apoi au apărut sisteme discontinue complet automatizate, capabile să efectueze mai multe analize simultan. Coordonarea mai multor operații în timpul procesului de analiză au stimulat dezvoltarea mai multor tipuri de tehnici în continuu pentru amestecurile de reacție: analiza în flux continuu segmentat (SCFA) și analiza în flux nesegmentată sau analiza prin injectare în flux ("flow injection analysis", FIA). În cele din urmă, automatizarea a cuprins întreg sistemul analitic de măsură, bazat pe un proces spectral de absorbție, începând cu prepararea probelor analitice și terminând cu evaluarea datelor spectrale obținute.

În cadrul tehnicii SCFA ("segmented continuous flow analysis") prelevarea unui volum din proba deanalizat, precum și operațiile de distribuire a reactivilor sunt efectuate cu ajutorul pompelor peristaltice multicanal (până la 32 canale), având parametrii prestabiliți pentru volumele luate și secvențele de timp. Proba și soluțiile de reactivi sunt aspirate pe rând din vase într-un container rotativ, static sau lanț cu ajutorul unui dispozitiv conectat la o pompă peristaltică prin intermediul unei tubulaturi din plastic. Prin alegerea unei tubulaturi adecvate, de diferite diametre interioare și unui debit constant a fluidului se pot obține volume sau rapoarte de volume constante de soluții. Simultan este distribuit aer sau un gaz inert care împarte amestecul de reacție într-un set de segmente individuale de soluții (20-30 segmente per probă) despărțite de segmente (bule) de gaz.

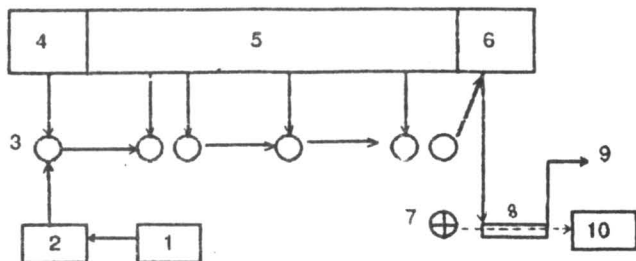


Fig.40 Diagrama-bloc a unui sistem analitic discontinuu⁵⁰:

1 - schimbătorul de probe automat; 2 - distribuitor de probe;
 3 - celula de reacție; 4 - diluție; 5 - distribuitor de reactivi;
 6 - unitate de transport; 7 - sursa de radiație; 8 - celula de
 măsură; 9 - spălare; 10 - sistem de evaluare a datelor.

Separarea analiților de unii componenți nedorți, precum compuși macromoleculari, se realizează într-un vas de dializă, încălzit la 20-60°C, constând din două spirale concentrice, situate într-un bloc de teflon sau polipropilenă, despărțite printr-o membrană semipermeabilă din celofan. După această separare urmează reacția de culoare ce se realizează într-o altă spirală încălzită. După terminarea reacției de culoare segmentele gazoase sunt îndepărtate cu ajutorul unui separator, iar fluidul continuu nesegmentat este trecut în volume mici (10-500 μl) prin celula de măsurare continuă a unui spectrometru UV-VIZ cu dublu fascicol (fig. 41).

Tehnica SCFA este mult utilizată în analiza de rutină, clinică sau în domeniul mediului ambiant. Exemple de instrumente comerciale bazate pe această tehnică sunt Technicon AutoAnalyzer II (pentru analiza a 120 probe pe oră) și III, care este controlat de un calculator. Această tehnică este foarte utilă în laboratoarele în care intervine un mare volum de muncă, iar probele de analizat sunt uniforme. dacă numărul probelor este mic, iar problemele

analitice sunt destul de variabile de la probă la probă, atunci această tehnică necesită mult timp pentru adaptarea procedurii la specificul probei de analizat

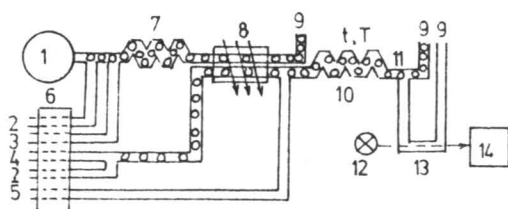


Fig. 41 Diagrama-bloc a unui analizor SCFA⁵⁰.

1 - probă; 2 - sursa de aer sau un gaz inert; 3-5 amestecuri de reactanți necesari; 6 - pompa peristaltică; 7 - spirală de amestecare; 8 - unitate de dializă; 9 - sistemul de spălare; 10 - spirală de termostatare și amestecare; 11 - separator; 12 - sursa de radiație; 13 - celula de măsurare continuă; 14 - înregistrator.

● In cadrul tehnicii FIA, volume foarte exacte (9 - 600 μ l) de soluții probă sunt injectate într-un fluid - electrolit, reactant sau amestec de reactanți în curgere laminară prin tuburi cu diametru interior de 0,2 - 1 mm. Proba astfel injectată ia forma unei zone discrete. Proba poate fi introdusă în fluid și cu ajutorul unei valve clapă (100 - 200 μ l probă), rotativă (50 - 600 μ l), sau cromatografică (5 - 50 μ l). Diagrama - bloc a unui astfel de sistem este redată în fig. 42.

Efectele fenomenelor de convecție și difuzie radială asupra profilelor de concentrație și deci asupra semnalelor înregistrate sunt descrise în fig. 43: semnalul 1 corespunde unei dispersii ce are loc predominant prin difuziune;

semnalul 2 - unei dispersii datorate fenomenelor de difuzie și convecție;
semnalul 3 - predominant prin convecție, iar semnalul 4 este un semnal ideal,
fără efecte de convecție și difuzie în fluidul măsurat.

Exemple de instrumente automate tip FIA sunt următoarele: System FIA 5020 (RFG), Breda (Olanda), Fiatron (SUA), Bifok (Suedia), FICS (Japonia). FIA reprezintă o metodă rapidă, precisă, exactă și foarte versatilă, care nu necesită operații de filtrare, centrifugare sau precipitare în timpul procesului, toate procesele chimice având loc în interiorul tubulatorii.

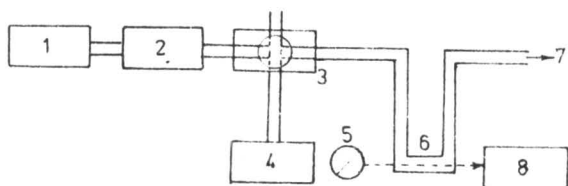


Fig. 42 Diagrama-bloc a unui analizor FIA: 1 - pompa; 2 - fluid de reacție; 3 - injector; 4 - probă; 5 - sursa de radiație; 6 - celula de măsură; 7 - unitate de spălare; 8 - unitate de procesare a informației.

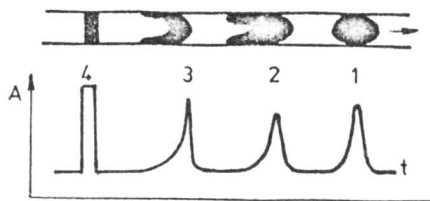


Fig. 43 Profile de concentrații și fenomene care au loc în fluid.

O altă tehnică spectrometrică foarte utilizată în laboratoarele de control analitic este spectrometria de absorbție atomică (AAS). Pentru automatizarea completă a acestei tehnici spectrometrice era necesară automatizarea introducerii probei analitice în sistemul de atomizare a unui spectrometru de absorbție atomică cu flacără. S-au realizat până în prezent două moduri automatizate de introducere a probei: metode discontinue, utilizând un distribuitor automat a probelor, și metode continue care utilizează pompe de aspirare a probei lichide. Dispozitivele de introducere discontinuă a probelor în AAS sunt destul de asemănătoare cu cele utilizate în spectrometria UV-VIZ.

Spectrometria de absorbție moleculară în infraroșu a făcut obiectul automatizării în special pentru probele gazoase. Astfel, s-au realizat analizoare automate în infraroșu de tip nedispersiv în vederea determinării continue a unor poluanți anorganici din atmosferă (v. V.4.3).

O problemă destul de des întâlnită în cadrul analizoarelor în flux continuu este dată de variația semnalului în timp, numit drift ce afectează exactitatea determinărilor analitice. Acesta este datorat mai multor cauze, în special legate de fiabilitatea diverselor părți componente ale analizorului.

Driftul se manifestă în două moduri: driftul liniei de bază ("baseline drift") și driftul măsurării semnalului analitic ("peak-reading drift"), acesta din urmă având drept cauză modificarea în timp a sensibilității măsurătorii proprietății fizice. Driftul liniei de bază poate fi observat vizual, în timp ce driftul măsurării semnalului analitic poate fi stabilit prin intercalarea unor soluții de calibrare la intervale regulate de timp între probele de analizat. Acesta din urmă poate fi luat ca o eroare sistematică, pe baza căruia valorile determinărilor pot fi corectate.

Automatizarea metodelor spectrometrice de emisie moleculară s-a dezvoltat oarecum paralel cu automatizarea metodelor spectrometrice de absorbție moleculară, în special cele UV-VIZ. Așadar, acesta a cunoscut principalele etape ale procesului analitic: luarea probei, tratamentul chimic al acesteia, introducerea mecanizată a probelor în celula de măsură, prelucrarea și prezentarea datelor analitice. Dintre metodele spectrometrice de emisie moleculară cele de emisie de fluorescență au cele mai largi aplicații analitice, caracterizându-se printr-o sensibilitate și selectivitate mare. Aceste caracteristici sunt avantajoase în domeniul de analiză a unor volume mici de probă, cum este analiza clinică. Analizoarele automate, bazate pe măsurarea intensității de fluorescență, utilizează cel mai des sistemul AutoAnalyzer de introducere continuă a probelor analitice.

Prima aplicație de determinare directă printr-o metodă de emisie de fluorescență automatizată a unui poluant anorganic din aerul ambiant sau de la surse de poluare este datorată lui Okabe și se referă la determinarea SO_2 (v. V.3.2).

Asemănătoare din punct de vedere instrumental cu absorbția atomică în flacără, metodele spectrometrice de emisie atomică în flacără sunt

caracterizate de aceleași tipuri de automatizări în ceea ce privește introducerea probei analitice în sistemul de atomizare. Cerințele practice cu privire la această tehnică spectrometrică (cum este domeniul analizei poluanților) se referă la posibilitatea determinării automate a două sau mai multe elemente din proba analitică. În acest caz importantă este modalitatea de măsurare la mai multe lungimi de undă, analiza necesitând un timp de analiză și un volum de probă mai mare. Măsurarea și alegerea lungimilor de undă se pot efectua automat, asistate de un microprocesor.

V.9.3 Metode electrochimice automatizate

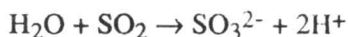
Celulele electrochimice utilizate pentru măsurarea concentrațiilor unor poluanți atmosferici antropogeni (CO , SO_2 , oxizi de azot, hidrocarburi, etc) se bazează pe principiul general prin care amestecul gazos și un electrolit lichid sunt aduși în contact pentru a reacționa la un electrod de măsurare, permeabil pentru gaze. Electrocul și soluția electrolitică sunt astfel selectate încât un anumit gaz difuzează spre un electrod și este oxidat la suprafața de contact electrod-electrolit cu o viteză proporțională cu concentrația gazului urmărit în faza gazoasă. Prin reacția de oxidare se produce un curent electric a cărui mărime este direct proporțională cu viteza de reacție și astfel cu concentrația gazului din amestecul gazos. Celulele electrochimice pot fi de tip galvanic în care electrocul de măsurare este folosit ca un electrod de referință nepolarizabil, de rezistență mică, iar reacția produce un curent electric spontan între cei doi electrozi, fără a se aplica o tensiune exterioară asupra lor. Pe de altă parte, s-au realizat celule de tip polarografic, în care o tensiune exterioară dată este aplicată asupra celor doi

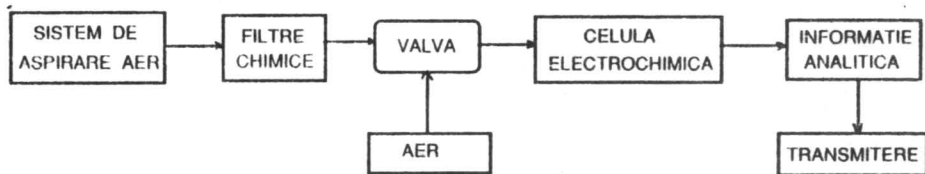
electrozi, de măsurare și de referință, tensiune care în absența gazului de detectat polarizează sistemul. Când electrodul de măsurare este expus față de un gaz de detectat, atunci va apărea un curent care este o funcție de concentrația gazului. De obicei, se mai adaugă un electrod auxiliar sistemului de electrozi, de referință și de măsurare, pentru completarea sistemului electric.

Utilizarea acestor celule ridică o mare problemă practică prin faptul că electrodul de măsurare devine colmatabil în timp, iar viteza de reacție pe el variază în acest fel. Ca urmare, curentul obținut în timp nu este constant pentru aceeași concentrație a poluantului gazos, fiind necesare recalibrări ulterioare.

Unul dintre cei mai întâlniți poluanți atmosferici este SO_2 , în majoritatea cazurilor fiind rezultatul proceselor de ardere a combustibililor naturali. De aici a rezultat un interes major în urmărirea și controlul automat al concentrațiilor acestui poluant atmosferic, atât în zona marilor orașe, cât și în perimetrul termocentralelor, a fabricilor de acid sulfuric. Astfel, că s-au realizat pe piața mondială un număr mare de monitoare automate, cu sau fără transmiterea informației analitice la un centru de stocare a informației și decizie⁵¹. În continuare, se va prezenta un exemplu de monitor pentru urmărirea concentrațiilor de dioxid de sulf din aer, produs de firma Philips și denumit model PW 9755⁵².

Diagrama-bloc a acestui model este prezentată mai jos. Acest monitor se bazează pe principiul titrării coulometrice continue. O soluție electrochimică conține KBr , H_2SO_4 și Br_2 în concentrații foarte mici. Dacă SO_2 este prezent în aerul care este barbotat prin soluția electrochimică, acesta va reacționa cu Br_2 , obținându-se Br^- , conform reacțiilor:





Variația concentrației ionului Br^- este urmărită cu ajutorul unei celule coulometrice, a cărei schemă este prezentată în fig. 44.

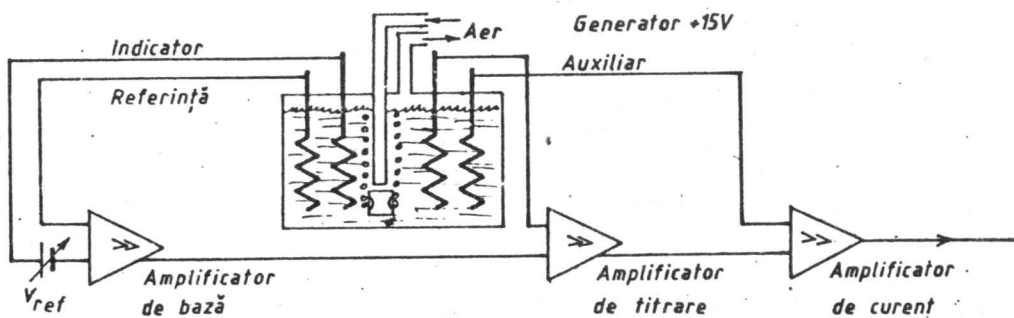
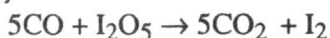


Fig. 44 Celula coulometrică pentru determinarea SO_2 .

Deși metoda nu este specifică pentru determinarea bioxidului de sulf, cei'ați poluanți atmosferici sunt înlăturați cu ajutorul filtrelor selective. Astfel, de filtre pot conține, de exemplu, AgNO_3 sau HgCl_2 , dacă se urmărește reținerea H_2S sau a mercaptanilor, precum și descompunerea ozonului. Monitorul poate fi lăsat nesupravegheat timp de trei luni, determinările fiind exacte pentru perioade lungi de timp.

Un dispozitiv automat de determinare a CO a fost realizat de Allen⁵³, bazat pe reacția de reducere a I₂O₅ cu CO din aerul atmosferic poluat:



I₂ eliberat este determinat ulterior cu ajutorul unei celule glavanice. Întreg sistemul este automatizat, începând cu prelevarea probei de aer și terminând cu înregistrarea rezultatului analitic.

V.9.4 Rolul calculatorului într-un sistem analitic

Cea mai semnificativă dezvoltare în automatizarea laboratoarelor o prezintă utilizarea calculatorului digital, programabil, care acumulează informații, le analizează, iar rezultatele obținute sunt utilizate de calculator pentru controlul experimentelor din laborator. În fig. 45 se prezintă o schemă a structurii unui sistem analitic de măsură aflat în conexiune cu un utilaj sau proces tehnologic de optimizat din punct de vedere al poluării atmosferice.

Automatizarea prin calculator poate avea trei direcții:

- a) achiziția de date și prelucrare *off-line*;
- b) achiziția de date și prelucrare *on-line*;
- c) achiziția de date *on-line* și prelucrare cuplată cu control (*in-line*).

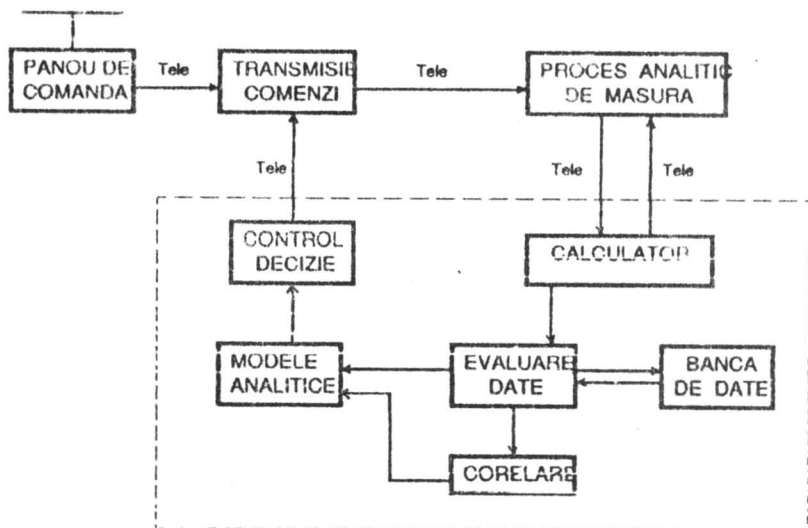


Fig. 45 Sistem analitic de masura în conexiune cu un proces tehnologic de optimizat.

Cu un program adecvat, utilizarea datelor prelucrate prin calculator conduce la cea mai bună precizie și versatilitate, precizia fiind limitată doar de instrumentația analitică și digitizarea ulterioară a semnalelor. Prin *versatilitate* se înțelege stocarea, prelucrarea și transmiterea de informații provenite de la diverse procese analitice de măsură. Dintre procesele analitice spectrale care furnizează informații complexe necesitând procesare automată pot fi menționate spectrometria de masă și spectrometria în infraroșu.

Partea cea mai importantă a unui calculator o reprezintă memoria. Aceasta este echipamentul sau subsistemul de calcul având rolul de a păstra informația. În funcție de locul ocupat într-un sistem de calcul distingem memoria principală (numită și centrală, internă sau operativă) și memoria externă (secundară, auxiliară). Memoria principală păstrează programele pe durata executării lor de

către unitatea centrală și informațiile folosite de acesta (date, rezultate). Memoria externă are rolul de a păstra cantități mari de informație și programe folosite frecvent pentru a fi aduse într-un interval mic de timp în memoria internă în vederea prelucrării. ROM (read-only memory) reprezintă memoria utilizată numai pentru citire sau oricare memorie care nu poate fi rescrisă, necesitând o operație de mascare a sa în timpul compilării. RAM (random acces memory) este oricare tip de memorie care are însușirea de scriere și citire.

Caracteristicile mai importante ale memoriei sunt: capacitatea, timpul de acces, durata ciclului, viteza de transfer a informației, costul, modul de acces la informație.

Capacitatea memoriei se exprimă în K unități de informație (cuvinte sau caractere), iar unitatea de informație este cuvântul (1 byte), format din 8 biți, un bit fiind așadar unitatea fundamentală de informație. 1 K este egal cu 1024 byte.

Timpul de acces exprimă durata intervalului în care poate fi obținută informația adresabilă din memorie; durata ciclului reprezintă intervalul minim la care se pot succeda două operațiuni oarecare.

Viteza de transfer reprezintă numărul de unități de informație transferate de memorie în unitatea de timp.

Costul se exprimă de obicei per bit memorat și se determină prin raportarea prețului de cost al memoriei la capacitatea acesteia exprimată în biți.

Unitatea centrală de prelucrare (CPU) este subsistemul unui calculator care efectuează operațiile esențiale de prelucrare și controlează activitatea celorlalte echipamente din sistem. Din punct de vedere funcțional unitatea centrală de prelucrare este caracterizată prin repertoriul de instrucțiuni, formatul instrucțiunilor și al datelor folosite ca operanzi, modul de adresare, viteza de

prelucrare, timpul necesar comutării de la o sarcină la alta, etc. CPU este alcătuită din unitatea de comandă și unitatea aritmetico-logică.

Alegerea unui sistem de calcul pentru automatizare în laborator se bazează pe următoarele principii generale:

- stabilirea acelor metode care se pretează automatizării;
- definirea mediului înconjurător din laborator;
- evaluarea instrumentației;
- stabilirea necesarului de programe;
- evaluarea potențialului de dezvoltare;
- alegerea căii de automatizare;
- precizări de instalare a sistemului de calcul;
- stabilirea unui plan bugetar;
- prospectarea pieții.

Rolul calculatorului în cadrul unui laborator analitic este de neconceput în zilele noastre, cu atât mai mult acesta este esențial în cadrul proceselor de prelucrare a informațiilor spectrale. Metodele spectrometrice cu transformată (Fourier, Hadamard) sunt posibile în prezent datorită posibilității de procesare rapidă a datelor. În funcție de complexitatea datelor analitice și de cantitatea lor, calculatoarele pot fi cuplate: la un instrument analitic spectral, la un complex de instrumente analitice de același fel sau diferite (la un laborator) și unități centrale de calcul, locale sau regionale, la care se cuplează mai multe laboratoare. În fig. 46 se prezintă o schemă de implementare a calculatoarelor în procesele analitice de măsură. În funcție de corelația *analist - calculator - instrument analitic de măsură* se pot da patru moduri de utilizare a calculatoarelor în laboratoarele analitice.

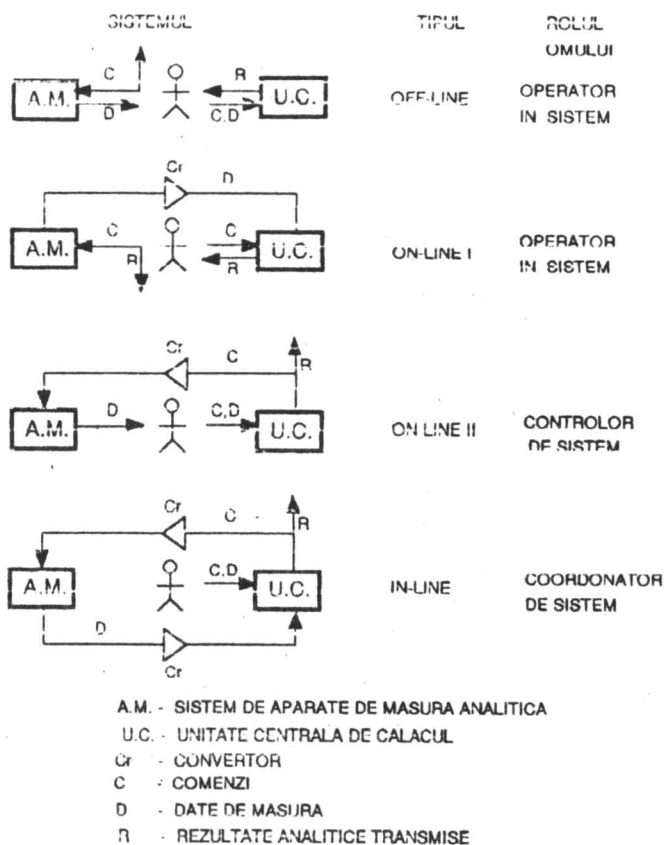


Fig. 46 Tipuri de corelări analist-calculator-instrument analitic.

Forma primară de obținere a informației chimico-analitice este aceea de semnal analitic. Majoritatea instrumentelor analitice de măsură produc informație sub forma unui semnal electric, care este prelucrat conducând la informațiile

Forma primară de obținere a informației chimico-analitice este aceea de semnal analitic. Majoritatea instrumentelor analitice de măsură produc informație sub forma unui semnal electric, care este prelucrat conducând la informațiile analitice utile. Semnalele electrice se pot clasifica în trei grupe: grupul semnalelor *analogice*, grupul semnalelor *de timp* și grupul semnalelor *digitale*. Procesul de trecere a unui semnal dintr-un grup în altul se numește conversie de semnal; aceasta se realizează cu ajutorul unor interfețe electronice (convertori). Cele mai utilizate sunt interfețele: analog/digital (CAD) și digital/analog (CDA). Convertorul analog/digital este un circuit electronic care transformă un semnal analogic, aplicat la intrare, într-o succesiune de numere binare, corespunzătoare valorilor amplitudinii semnalelor la momente definite de timp. Convertorul numeric/analogic este un circuit electronic care, în general, transformă un număr aplicat la intrare într-un semnal analogic cu amplitudinea corespunzătoare numărului respectiv.

V.10 Sisteme analitice bazate pe transmisia datelor

Introducerea automatizării în chimia analitică este rezultatul colaborării interdisciplinare dintre mai multe domenii ale științei și tehnicii: fizica, chimia-fizică, automatica, informatica și, în cele din urmă, telecomunicațiile. *Teleanaliza* este termenul care desemnează analiza automată a unui sistem de probe de analizat aflat la distanță de analist și transmiterea informației analitice obținute la un centru de comandă. Această tehnică devine din ce în ce mai mult aplicată în special în domeniul controlului poluanților atmosferici, teleanaliza însemnând instalarea unor sisteme analitice automate de sesizare și măsură în diferite puncte de control, de unde se urmărește obținerea de informații analitice și transmiterea la

distanță a acestor informații, la un centru de prelucrare, stocare de date și decizie.

Teleanaliza ca proces automat de obținere și transmitere de informații chimico-analitice presupune realizarea următoarelor patru procese de automatizare:

- automatizarea prelevării și preparării probei;
- automatizarea obținerii semnalelor analitice;
- automatizarea prelucrării semnalelor analitice;
- automatizarea transmiterii informației chimico-analitice obținute.

Două observații importante trebuie menționate cu privire la introducerea celui de-al patrulea proces de automatizare într-un astfel de proces analitic:

a) oricare proces suplimentar introduce cu sine o nouă sursă de erori, în acest caz fiind datorate erorilor ce afectează canalul de comunicație dintre sistemul analitic și centrul de achiziție a datelor;

b) introducerea acestui proces de automatizare nu rezolvă de loc îmbunătățirea calității informației analitice obținute, aceasta fiind exclusiv datorată modului de recoltare a probei de investigat, modului de pregătire a probei analitice și metodei fizice de analiză utilizată.

Relațiile de transmitere a datelor în cadrul procesului de teleanaliză sunt prezentate schematic în fig. 47. Transmiterea de date la distanță, prin una dintre modalitățile existente, cunoaște trei căi:

1. Transmiterea de comenzi către aparatura de investigație aflată la distanță față de centrul de control.

2. Transmiterea de informații sau comenzi către panoul de comandă al procesului tehnologic (procesul de controlat).

3. Transmiterea de semnale analitice măsurate, de la instrumentul analitic către unitatea centrală de calcul, unde sunt prelucrate, și apoi către centrul de control unde se iau deciziile și se dau comenzile (telecomenzi).

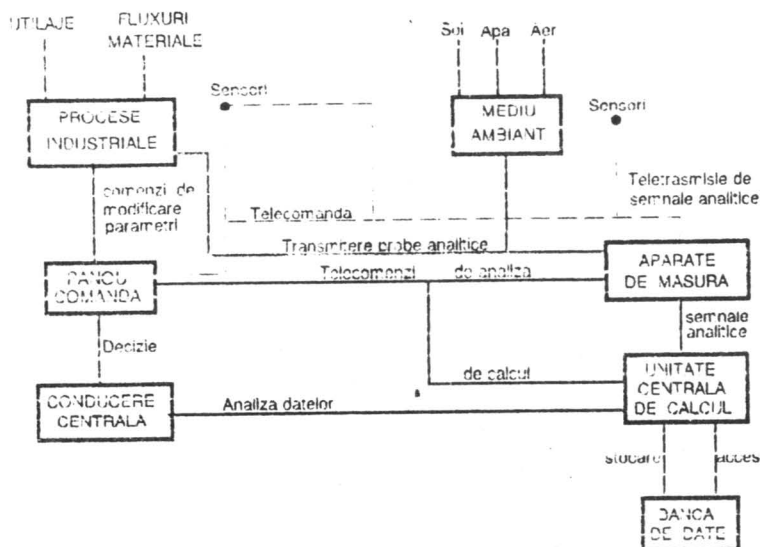


Fig. 47 Relații de transmitere a informațiilor într-un proces teleanalitic.

În cadrul unei transmisiuni de informație sub formă de semnale electrice, se disting două moduri de transmisiuni:

1. Transmitere de succesiuni asincrone de date, sau de tip asincron, care este o transmitere de date la momente aleatoare de timp. Linia de transmitere este menținută într-o stare de repaos, de exemplu, în starea corespunzătoare valorii binare "1", transmiterea unor succesiuni de date efectuându-se prin trecerea imediată a semnalului la valoarea binară "0" (numit și bit de control), urmând transmiterea de semnale binare într-o succesiune sincronă.

2. Transmiterea de succesiuni sincrone de date, care este utilizată pentru transmisiuni cu viteze ridicate. În cadrul acestei transmisiuni, caracterelor emise de un terminal li se asociază continuu un semnal de tact (sau al bazei de timp), care asigură descompunerea caracterelor transmise în intervale elementare egale.

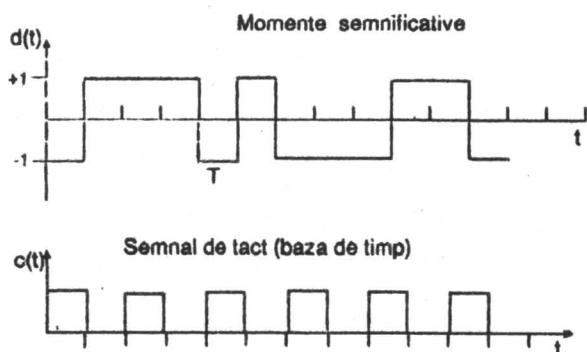


Fig. 48 Succesiune asincronă de date.

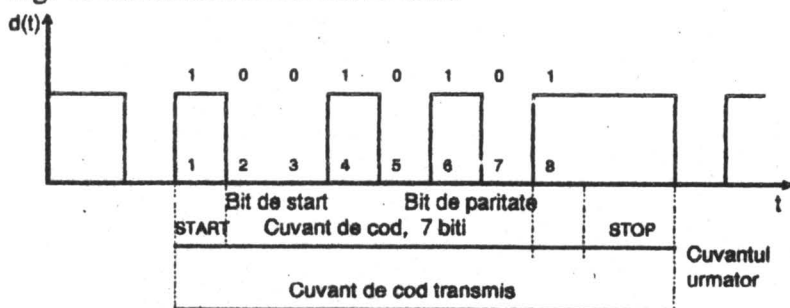


Fig. 49 Succesiune sincronă de date.

Mărimile care caracterizează transmiterea de date sunt: debitul binar de informație pentru transmisiuni sincrone de date și viteza de modulație pentru cele asincrone.

În funcție de sensul de transmitere a informației între două terminale aflate la distanță, se disting trei tipuri de comunicații:

I. Comunicație duplex, prin care transferul de date se efectuează simultan în ambele sensuri. Acesta este tipul de comunicație cel mai utilizat pentru transferul de date între două sisteme de calcul.

II. Comunicație semiduplex, prin care transferul de date se efectuează în ambele sensuri, dar simultan (de exemplu, calculator - banca de date).

III. Comunicație simplex, prin care transferul de date se efectuează numai într-un singur sens.

Principalele elemente componente ale unui sistem de transmitere a datelor la distanță sunt prezentate schematic în fig. 50.

Codificarea datelor asigură o protecție mai mare împotriva erorilor și zgomotului și este efectuată de către codificator. Modemul emițător este un modul electronic care transformă datele binare primite de la terminalul emițător în semnale compatibile de transmisiune. Modulația se poate obține prin variația unei unde sinusoidale, de tipul $A \sin(2\pi f t - \phi)$, de unde și posibilitatea de modulație în amplitudine, de fază sau de frecvență.

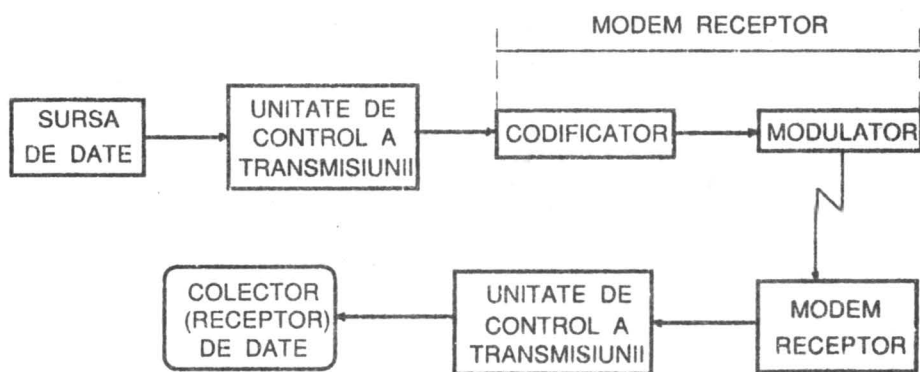


Fig. 50. Elemente funcționale ale unui sistem de transmitere a datelor la distanță.

Modemul receptor funcționează în mod diferit, în raport cu tipul semnalelor recepționate (sincrone sau asincrone).

Mijloacele de transmitere a datelor la distanță sunt:

- mijloace primitive (semne, voci, semnale luminoase);
- mijloace clasice de transport (poșta);
- poșta pneumatică;
- circuitele pneumatice;
- cablul electric (formând sistemul telefonic), fibre optice;
- unde electromagnetice (în special pentru transmiterea datelor la/din sateliți, navete, unde se află, printre altele, și instrumentație analitică).

Transmiterea datelor cu viteze mari de ordinul 1 Mbiți/sec și cu rată a erorilor mai mică de 10^{-9} , începe să se facă utilizand ca suport de transmisie - fibrele optice.

Fibra de sticlă constă dintr-un miez, cu diametrul de cca 50 μm , înconjurat de un înveliș cu indice de refracție mai mic decât cel al miezului; în total, diametrul extern al fibrei este rezultatul reflexiei totale interne la limita de separație dintre miez și înveliș.

Elementele principale ale unui sistem de comunicații prin fibre optice sunt prezentate în fig. 51: dioda laser sau dioda luminiscentă (L), fibra optică și fotodioda detectoare (D)⁵⁴.



Fig. 51 Elementele principale ale unui sistem de comunicații prin fibre optice.

Sursa de radiație luminoasă cea mai utilizată în astfel de transmisii de date este dioda laser cu GaAs, care în unele cazuri poate fi înlocuită cu diode

emițătoare de lumină (DEL) din GaAs. Ambele surse emit radiații în domeniul infraroșu apropiat ($0,8 - 0,9 \mu\text{m}$) și pot fi modulate cu ușurință prin variația curentului diodei. Un detector adecvat pentru domeniul de radiație menționat este fotodioda cu avalanșă, din siliciu. Sistemul de comunicație prin fibre optice este redat în fig. 52⁵⁴.

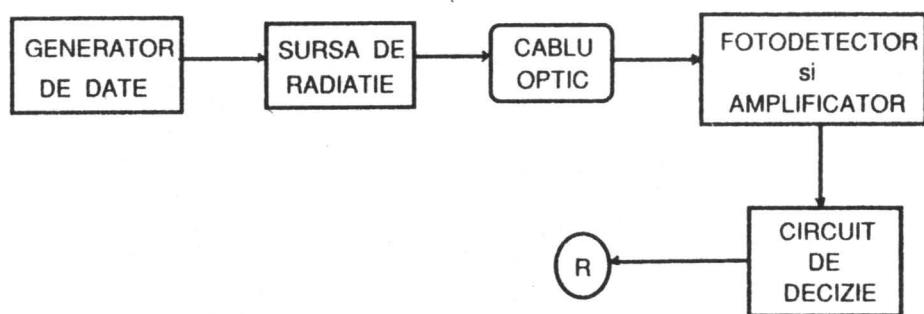


Fig. 52 Canalul optic linear și discret de transmisie de date.

Majoritatea sistemelor spectrale bazate pe transmiterea datelor la distanță sunt aplicabile în domeniul studiului poluării mediului ambiant. Astfel, încă din 1978 la Lyon (Franța) s-a realizat o rețea de determinare a unor poluanți atmosferici de natură anorganică, având la bază determinări spectrometrice UV-VIZ. În Danemarca s-a realizat o rețea de monitoare pentru determinarea continuă a SO_2 și oxizilor de azot din aer, situate în 6 centre urbane. Încă din anul 1985 în Budapesta poluarea atmosferică cu noxe chimice importante este urmărită automat cu ajutorul unor stații automate on-line, bazate pe transmiterea datelor.

Analiza spectrală a corpurilor cerești (planete, sateliți, stele) cu instrumentație amplasată pe sateliți artificiali și transmiterea prin unde electromagnetice a datelor spectrale la un centru de comandă și achiziție este un exemplu din cele mai sofisticate până în prezent procese analitice spectrale, automate și bazate pe transmiterea datelor la distanțe foarte mari.

V.11 Procese analitice de teledetecție

Teledetecția este termenul care corespunde acelor metode analitice de determinare de la distanță a unei probe, termen întâlnit în special în domeniul studiului analitic al poluării mediului. În cadrul acestor metode analitice principalul instrument îl reprezintă sursa de radiație care este dat de un sistem laser. Introducerea laserilor în studiile de poluare atmosferică nu numai că reprezintă o noutate științifică în acest domeniu, dar prezintă o serie de avantaje față de metodele clasice de determinare a concentrațiilor de poluanți la punct fix, printre care stabilirea unor hărți de poluare pe suprafețe foarte întinse, de ordinul sutelor sau chiar miilor de km^2 , sau se pot stabili nivele de concentrații de poluanți pe verticală. Această posibilitate a determinat amplasarea unor laseri pe sateliți artificiali ai Pământului și stabilirea unor hărți de poluare pe suprafețe întinse. Dificultățile întâlnite în cadrul acestor metode sunt date de interferențele atât ale componentelor normali, cât și a unor poluanți atmosferici, în determinarea unui poluant atmosferic antropogen (produs de activitatea omului).

Există mai multe tipuri de laseri utilizați în studiul poluării atmosferice: laseri pe bază de diode semiconductoare, laserii cu gaz și laserii pe bază de compuși organici colorați. Aceștia din urmă acoperă un domeniu spectral larg, de la domeniul ultraviolet apropiat până la domeniul infraroșu de $1\ \mu\text{m}$. Mecanismul acestora are la bază excitarea prin pompaj optic a stărilor energetice fundamentale la starea electronică excitată de singlet de nivel energetic înalt de rotație și vibrație, după care au loc tranziții neradiative de la nivele energetice înalte de rotație și vibrație a stării energetice electronice excitate. Inversia de populație fiind realizată, urmează emisia stimulată de radiație datorată tranzițiilor dintre nivelele joase ale

stărilor energetice de vibrație- rotație a stării electronice excitate și nivele înalte ale stărilor energetice de vibrație- rotație a stării electronice fundamentale. Astfel, s-au realizat laseri pe bază de coloranți din: oxazol, xanten, antracen, cumarină, acridină, ftalocianină, etc.

Tehnicile de teledetecție bazate pe utilizarea laserilor (numite sisteme LIDAR) se împart în două categorii: tehnici bazate pe împrăștierea sau difuzia radiației laser, reprezentate schematic în fig. 53 și tehnici bazate pe absorbția radiației emise care necesită sisteme fixe de reflectare a radiației laser către un detector (fig.54).

Fig. 53. Tehnica de detecție la distanță prin împrăștierea radiației.

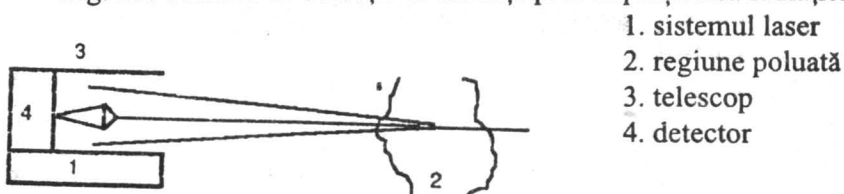
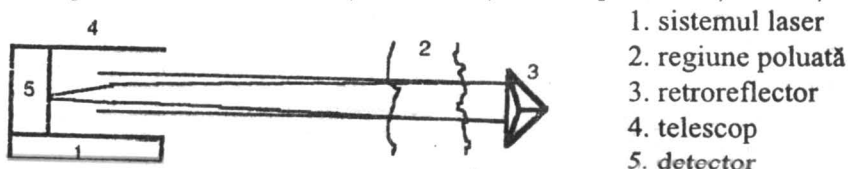


Fig. 54. Tehnica de detecție la distanță bazată pe absorbția radiației.



Baumgartner și colaboratorii au realizat un sistem bazat pe principiul împrăștierei Reyleigh a radiației emise de o sursă laser în domeniul vizibil (450 nm) pentru determinarea NO_2 din atmosferă. Diagrama-bloc a acestui sistem este prezentată în fig. 55. Laserul utilizat pentru producerea de radiație luminoasă este un laser cu colorant. Radiația împrăștiată este recepționată de un telescop tip Newton de diametru 51 cm și concentrată cu ajutorul unui

sistem de lentile. Lungimile de undă necesare determinării NO_2 se aleg cu ajutorul unui sistem cu rezoluție înaltă. Semnalul de ieșire al fotomultiplicatorului este transformat într-un semnal digital și transmis unui minicalculator pentru înregistrarea imediată pe bandă magnetică și prelucrarea sa ulterioară. Viteza de digitizare este de 10 biți la intervale de 100 nsec. Durata de măsurare este de la 1 la 2 minute. Cu ajutorul acestui sistem s-au efectuat măsurători de NO_2 , la distanțe de 1 km de sistemul Lidar și 300 m altitudine, găsindu-se valori de 79 ± 9 ppb.

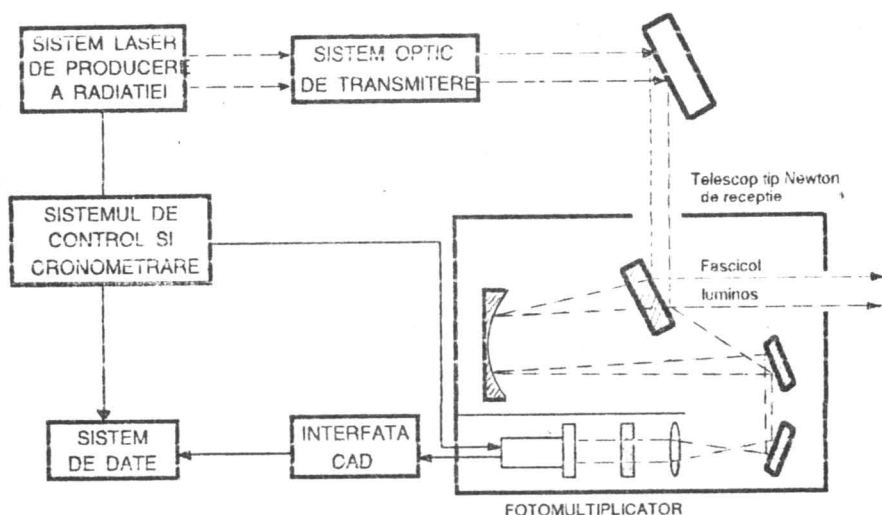


Fig. 55. Sistem Lidar pentru determinarea NO_2 .

Tehnicile laser de determinare de poluanți atmosferici bazate pe procese de absorbție a radiației oferă un grad mai ridicat de versatilitate comparativ cu tehnicile laser discutate anterior. De exemplu: această tehnică poate fi utilizată pentru calibrarea altor instrumente de determinare a poluanților, sau pot fi utilizate pentru analiza de probe de aer care se aduc la presiuni joase pentru rezolvarea unor probleme de interferență. Această tehnică este cel mai des utilizată pentru determinări de concentrații de

poluanți la sursa de emisie, prin transmiterea unui fascicol de radiație laser prin amestecul gazos emis de o sursă greu accesibilă determinărilor clasice (temperaturi ridicate), substanțe puternic corozive, coș foarte înalt, etc.

Tehnica de inducere a proceselor de fluorescență de către speciile atmosferice cu ajutorul laserului poate fi utilizată în determinări de la distanță de concentrații ale unor componenți sau poluanți atmosferici. Pot fi realizate procese de fluorescență la nivelurile corespunzătoare mișcărilor de vibrație ale moleculelor, care necesită laseri emițând radiație în infraroșu, sau se pot utiliza procesele de fluorescență corespunzătoare tranzițiilor între nivelele energetice electronice, folosind radiația laser din domeniul vizibil sau ultraviolet. Astfel, poluanții atmosferici precum SO_2 , O_3 , NO , NO_2 , NH_3 , CH_2O și C_6H_6 pot produce prin inducere radiație de fluorescență electronică, însă dezavantajul major al acestei tehnici îl reprezintă selectivitatea scăzută. În schimb, tranzițiile electronice ar putea fi utilizate pentru determinări de vapori metalici precum As, Be, Cu, Zn, Na sau Hg. De exemplu, Na metalic a fost determinat prin această metodă la amplitudini de până la 90 km, în concentrații de ordinul a 10^4 atomi/ cm^3 , utilizând radiația corespunzătoare liniei sale D, produsă de un laser.

Tehnica Lidar de determinare a concentrațiilor de poluanți atmosferici bazată pe utilizarea laserilor este cea mai utilizată în cazul studiilor efectuate prin intermediul sateliților artificiali. Sistemul Lidar amplasat pe satelit efectuează determinări prin transmiterea unui fascicol de intensitate înaltă în ultraviolet, vizibil sau infraroșu. După împrăștierea acestuia de către molecule sau particule mici, o parte a luminii împrăștiată este recepționată de către un telescop, de unde este trimisă într-un detector. Datele sunt apoi prelucrate și transmise prin unde radio la o stație de recepție a datelor de la sol.

Astfel, în septembrie 1977, cu ajutorul sateliților s-a efectuat un studiu de către cercetători de la NASA care a cuprins următoarele aspecte:

- determinarea nivelelor concentrațiilor de vapori de apă pe suprafețe întinse ale zonelor marine;
- determinări de O_3 , NH_3 , CCl_4 , C_2H_4 , CO_2 , CO , CH_4 , N_2O , HCl și CH_2FCl ;
- hărți ale distribuțiilor verticale de concentrații de ozon;
- determinări ale concentrațiilor de radicali $HO\cdot$, implicați în ciclurile atmosferice de descompunere ale ozonului.

Prin satelit s-a stabilit că norul de praf rezultat din erupția de la 4 aprilie 1982 a vulcanului El Chichon din sudul Mexicului a efectuat o înconjurare completă a globului pământesc în 3 săptămâni. Imaginile din satelit, obținute cu ajutorul sistemului Lidar, s-au efectuat zilnic și sunt cele mai complete imagini din satelit obținute până în prezent în domeniul poluanților atmosferici.

Urmărirea gradului de poluare globală a atmosferei este unul din rolurile importante ale științei contemporane în probleme de mediu ambiant. Pentru aceasta utilizarea sateliților care să fie dotați cu instrumente de determinare a gradului de poluare a atmosferei pe zone întinse sau limitate pare să fie cea mai avansată posibilitate. Principiul unui astfel de instrument de teledetecție a modificărilor de compoziție de fond ale atmosferei este bazat pe măsurarea radiației în infraroșu. Un satelit lansat în jurul Pământului în anul 1984, numit OHZORA, a fost utilizat și în scopul detecției nivelurilor de concentrație ale unor constituienți atmosferici, prin măsurări spectrale în infraroșu⁵⁵:

- 1,6 - 2,4 μm (6.250 - 4166 cm^{-1}): H_2O și aerosoli prin detecție cu 32 elemente (senzori) piroelectrice din LiTaO_3 ;
- 2,8 - 4,8 μm (3.571-2.083 cm^{-1}): CO_2 , CH_4 , N_2O , H_2O , aerosoli prin detecție cu 64 elemente din LiTaO_3 ;
- 8,53 - 9,96 μm (1.172-1.004 cm^{-1}): determinarea O_3 prin detecție cu 16 senzori din PbTiO_3 .

În fig. 56 este redată o hartă privind distribuția ozonului în atmosferă, stabilită prin aceste studii.

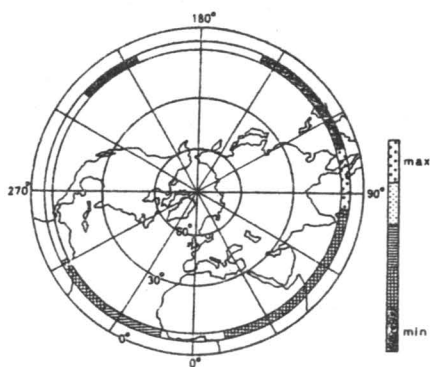


Fig.56 Harta globală a distribuției de O_3 55.

BIBLIOGRAFIE

1. A.Potcharnik, I.Shalitin, *Anal.Chem.*, 33, 1887 (1961).
2. G.Popa, S.Moldoveanu, *Analiza Chimică Cantitativă cu Reactivi Organici*, Ed. Tehnică, București (1969).
3. A.T.Balaban, M.Banciu, I.Pogany, *Aplicații ale Metodelor Fizice în Chimia Organică*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București (1983).
4. C.D.Nenițescu, *Chimie Organică*, vol.II, p.594, București, Ed. Didactică și Pedagogică (1974).
5. M.B.Jacobs, *The Analytical Toxicology of Industrial Inorganic Poisons*, Interscience Publishers, p.678 (1967).
6. G.Ciuhandu, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 155, 321 (1957).
7. G.Ciuhandu, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 158, 345 (1958).
8. G.Ciuhandu, G.Kroll, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 172, 81 (1960).
9. G.Ciuhandu, V.Rusu, M.Diaconovici, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 208, 80 (1965).
10. T.Simonescu, V.Rusu, *Rev. Roum. Chim.*, 22, 937 (1965).
11. V.David, *Anal. Lett.*, 19, 1199 (1986).
12. V.David, G.E.Baiulescu, *Rev. Roum. Chim.*, 33, 603 (1988).
13. V.David, G.E.Baiulescu, *Rev. Roum. Chim.*, 36, 999 (1991).
14. J.L.Lambert, Y.C.Chiang, *Anal. Chem.*, 55, 1829 (1983).
15. P.W.West, G.C.Gaeke, *Anal. Chem.*, 28, 1816 (1956).
16. L.Abdulhamed, *Anal. Lett.*, 20, 1333 (1987).
17. Y.Takabayashi, *Special Environmental*, Report no.3, World Meteorological Organization, Helsinki, 30 July - 4 August, p. 206 (1974).
18. B.E.Saltzman, *Anal. Chem.*, 26, 1949 (1954).
19. T.V.Ramakrishna, N.Balasubramanian, *Z. Gesamte Hyg.*, 30, 467 (1984).
20. R.Belcher, M.A.Leonard, T.S.West, *Talanta*, 2, 92 (1959).
21. H.L.Almy, *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 1381 (1925).
22. H.Okabe, P.L.Splitstone, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 28, 514 (1973).
23. F.Bruner, *Gas Chromatographic Environmental Analysis*, V.C.H. Publishers Inc., p.85 (1985).
24. W. Sander, M.Traubel, *Eurotrac*, Annual report, p.183 (1992).
25. B.Radziszewski, *Ber.*, 10, 70, 321 (1877).
26. U.Isacsson, G.Weitermark, *Anal. Chim. Acta*, 68, 339 (1974).
27. G.W.Nederbragt, A.van der Horst, J.van Duijn, *Nature*, 206, 87 (1965).

28. W.H.Regener, *J.Geophys. Res.*, 65, 3975 (1960).
29. W.H.Regener, *J.Geophys. Res.*, 69, 3795 (1960).
30. E.Y.Hill, J.K.Nelson, J.W.Birks, *Anal.Chem.*, 54, 5483 (1982).
31. R.K.Stevens, J.A.Hodgeson, *Anal. Chem.*, 45, 443A (1973).
32. M.F.R.Mulcahy, D.J.Williams, *Chem. Phys. Lett.*, 7, 455 (1970).
33. U.Schurath, W.Spencer, R.Schmidt, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 340, 544 (1991).
34. J.Meisner, W.Jaesche, *Anal. Chem.*, 57, 2552 (1985).
35. H.Stedman, M.E.Fraser, *Analytical Application of Gas Phase Chemiluminescence. Chemi and Bioluminescence*, Edited by J.G.Burr, Marcel Decker Inc., New York (1985).
36. T.B.Reed, *J. Appl. Phys.*, 32, 821, 2534 (1961).
37. T.B.Reed, *Int. Sci. Technol.*, 42 (June 1962).
38. S.Greenfield, I.L.Jones, C.T.Berry, *Analyst*, 89, 713 (1964).
39. R.H.Wendt, V.A.Fassel, *Anal. Chem.*, 37, 920 (1965).
40. V.A.Fassel, R.N.Knisely, *Inductively Coupled Plasma, Instrumentation in Analytical Chemistry*, vol.2, edited de S.A.Borman, American Chemical Society, Washington (1982).
41. I.G.Tănase, *Metode Instrumentale de Analiză*, partea a II-a, *Metode Spectrometrice*, Ed. Universității București (1995).
42. V.Dumitrescu, V.David, *Metode Spectrometrice și Automatizări în Chimia Analitică*, Ed. Universității București (1996).
43. J.G.Firth, A.Jones, T.A.Jones, *Ann. Occup. Hyg.*, 18, 63 (1975).
44. N.Harrison, *Ann. Occup. Hyg.*, 18, 37 (1975).
45. British Standards, *Sampling and Analysis of Flue Gases*, 1756 (1965).
46. A.Pankow, J.Baczynska, L.Tomaszewska, E.Szapla, *Pol. Patent*, 98.541 (1978).
47. A.L.Taylor, *U.S.Patent*, 3.861.878 (1975).
48. S.Tamotsu, *Ger. Offen.*, 2.428.488 (1975).
49. H.Wise, *Ger. Offen.*, 2.523.736 (1975).
50. J.K.Foreman, P.B.Stockwell, *Automatic Chemical Analysis*, Ellis Horwood Lim., New York (1975).
51. L.J.Purdue, *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, 30, 992 (1980).
52. F.Snape, *International Laboratory*, Sept./Oct., 42 (1976).
53. J.D.Allen, *U.S.Patent*, 3.909.204 (1975).
54. C.R.Niculescu, I.M.Iosif, *Inițiere prin comunicațiile prin fibre optice*, Ed. Tehnică, București, p. 160 (1982).
55. A.Matsuzaki, *Anal.Sci.*, 7, 1021 (1991).

VI. PRELUCRAREA INFORMATIEI IN DOMENIUL POLUARII ATMOSFERICE

VI.1 Funcția de răspuns a procesului de măsurare

Procesul de măsurare a unei proprietăți fizice corespunzătoare probei analitice decurge după o serie de transformări și prelucrări, mai mult sau mai puțin complexe, a probei inițiale luate din materialul de investigat, proces numit *sampling*, care are rolul de a aduce proba de analizat compatibilă cu procesul de măsură. Dacă alegerea procesului de măsură a proprietății fizice este greșită, există cel puțin două variante: ori semnalele analitice rezultate din experiment sunt inexistente, ori acestea nu pot fi interpretate în raport cu proba inițială.

Așadar, purtătorul informației analitice rezultate din procesul de măsurare a unei proprietăți fizice cu ajutorul unui instrument analitic este *semnalul analitic*. În general, un semnal este definit ca o informație relativă la schimbarea stării unui fenomen, sau ca o manifestare fizică care se poate propaga printr-un mediu dat¹. Majoritatea proceselor analitice de măsură produc informație analitică sub forma unui *semnal electric*. Clasificarea semnalelor electrice² prin *conceputele domeniilor de date* se face în:

- semnale în domeniul *analog* care reprezintă variația amplitudinii semnalului funcție de parametri fizici, cum ar fi: tensiune, intensitate, lungime de undă, număr de undă, etc;
- semnale în domeniul *timp* în care informația este codificată în dependența dintre amplitudine și timp;
- semnale în domeniul *digital* a căror amplitudine poate varia între două nivele numite logice: 0 și 1.

Practic, un semnal analitic este o reprezentare bidimensională a informației analitice produsă de către un instrument analitic prin dependența mărimii fizice măsurate (P) funcție de un parametru fizic, notat cu λ . Caracterul aleator al semnalului se poate constata prin efectuarea repetată a experimentului asupra aceleiași probe analitice.

Valoarea semnalului $P(\lambda)$ este dependentă de conținuturile (concentrațiile) $C_i, i=1, n$ ale componentilor din proba analitică (A_1, A_2, \dots, A_n):

$$P(\lambda) = f(C_1, C_2, \dots, C_n) \quad (1)$$

Sensibilitatea procesului de măsurare a probei analitice (S_i) caracterizează schimbarea răspunsului semnalului analitic produs de către instrumentul analitic față de variația concentrației componentului de determinat din proba analitică:

$$S_i = \frac{\Delta P(\lambda)}{\Delta C_i} = \frac{df(C_i)}{dC_i} \quad (2)$$

De aici rezultă definițiile a doi parametri analitici extrem de importanți ai procesului de măsură = proces producător de informație analitică.

Specificitatea procesului producător de informație analitică reprezintă proprietatea sa de a i se aplica relația (2), numai și numai unui singur component i din proba analitică.

Selectivitatea procesului producător de informație analitică reprezintă proprietatea sa pentru care relația (2) se poate aplica pentru toți componenții probei analitice, dar parametrul λ ia valori specifice fiecărui component chimic din probă: $\lambda_i \in A_i$.

De exemplu, în spectrometria de absorbție moleculară UV-VIZ sau în spectrometria de absorbție atomică (AAS), funcția de răspuns este redată de legea Lambert-Beer:

$$A_\lambda = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot c \quad (3)$$

, unde: A_λ = absorbanța probei măsurată la lungimea de undă λ , într-o cuvă cu grosimea de strat l (în cm) și C este concentrația speciei active în domeniul UV-VIZ.

În cadrul proceselor de determinare din cadrul proceselor cromatografice, funcția de răspuns este o relație lineară dintre aria semnalului (picului) cromatografic, A , și cantitatea de analit (C) aflată în proba injectată în coloana cromatografică:

$$A = k \cdot C \quad (4)$$

Orice metodă fizică de determinare este caracterizată analitic prin limita de detecție, care reprezintă conținutul minim sigur detectabil și notat prin C_{min} . Asupra acestei noțiuni există mai multe puncte de vedere dintre care mai importante sunt următoarele două:

a) după *Kaiser* limita de detecție este dată de valoarea concentrației (conținutului) în analit determinabil pentru care valoarea semnalului analitic obținut (Y_{min}) respectă inegalitatea:

$$Y_{min} \geq 3 \cdot \sigma_y \quad (5)$$

, unde σ_y reprezintă deviația standard a determinărilor efectuate pentru aceeași probă, într-un număr foarte mare, dar care să nu conțină analitul de determinat (deviația standard a *zgomotului analitic*).

b) după *Liteanu* această inegalitate va fi:

$$Y_{\min} \geq 6 \cdot \sigma_y \quad (6)$$

, deoarece atât semnalul analitic al compusului investigat, cât și semnalul *zgomotului* sunt caracterizate de valori ale deviației standard aproximativ egale.

Între limita de detecție a analitului din proba analitică (C_{\min}) și limita de determinare a aceluiași analit din proba inițială de investigat, $C_{\min}(\text{proba})$, există o mare deosebire. Dacă prima mărime depinde exclusiv de performanțele instrumentului analitic (deci a procesului de măsurare a unei proprietăți fizice), cea de-a doua mărime depinde atât de performanțele instrumentului analitic, dar mai ales de performanțele etapei de sampling a probei de investigat. Creșterea concentrației analitului de determinat din proba analitică peste limita de detecție a instrumentului analitic nu poate fi realizată decât printr-o procedură bine aleasă în cadrul etapei premergătoare determinării: etapa de sampling.

VI.2 Noțiuni de statistică utilizate în controlul poluării

Numărul mare de date analitice cu care se lucrează în domeniul controlului analitic al poluanților mediului necesită de cele mai multe ori prelucrări statistice ale datelor și validarea acestora. De aceea o introducere elementară în cele mai importante noțiuni de statistică matematică este absolut necesară.

În general, dacă considerăm o variabilă aleatoare x definită pe un domeniu $[x_{\inf}, x_{\sup}]$, numit populație, atunci aceasta are media generală μ și dispersia σ . Se extrage din populația de mai sus o selecție (parte) având parametrii \bar{x} și s (estimata abaterii standard); aceștia la rândul lor sunt variabile aleatoare.

Să considerăm n selecții din populația $[x_{\inf}, x_{\sup}]$:

$i=1$, avem: $x_{11} \ x_{12} \dots x_{1m_1}$.

$$\bar{x}_1 = \frac{1}{m_1} \sum_{k=1}^{m_1} x_{1k}; \quad s_1^2 = \frac{1}{m_1} \sum_{k=1}^{m_1} (x_{1k} - \bar{x}_1)^2 \quad (7)$$

$i=2$, avem: $x_{21} \ x_{22} \dots x_{2m_2}$.

$$\bar{x}_2 = \frac{1}{m_2} \sum_{k=1}^{m_2} x_{2k}; \quad s_2^2 = \frac{1}{m_2} \sum_{k=1}^{m_2} (x_{2k} - \bar{x}_2)^2 \quad (8)$$

.....

$i=n$, avem: $x_{n1} \ x_{n2} \dots x_{nm_n}$.

$$\bar{x}_n = \frac{1}{m_n} \sum_{k=1}^{m_n} x_{nk}; \quad s_n^2 = \frac{1}{m_n} \sum_{k=1}^{m_n} (x_{nk} - \bar{x}_n)^2 \quad (9)$$

m_1, m_2, \dots, m_n se numesc volumele selecțiilor 1, 2, ..., n .

Media celor n selecții va fi:

$$\text{med}(\bar{x}_i) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \bar{x}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{m_i} \frac{x_{ik}}{m_i} \quad (10)$$

Presupunem că $m_i = m = \text{constant}$ pentru toate selecțiile. Rezultă:

$$\text{med}(\bar{x}_i) = \frac{1}{nm} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^m x_{ik} \quad (11)$$

Pentru n foarte mare, sau $n \rightarrow \infty$, adică cele n selecții vor acoperi întreaga populație $[x_{\text{inf}}, x_{\text{sup}}]$ vom avea:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \text{med}(\bar{x}_i) = \mu \quad (12)$$

Dispersia de selecție modificată are expresia:

$$(s_i^2)_{\text{md}} = \frac{1}{m_i - 1} \sum_{k=1}^{m_i} (x_{ik} - \bar{x}_i)^2 \quad (13)$$

Între dispersia de selecție s_i^2 și dispersia de selecție modificată, $(s_i^2)_{\text{md}}$, există relația următoare:

$$(s_i^2)_{\text{md}} = \frac{m_i - 1}{m_i} s_i^2 \quad (14)$$

, iar aceste două mărimi se apropie ca valoare când m_i este foarte mare.

Din punct de vedere statistic două mărimi analitice nu pot fi cunoscute cu exactitate:

- valoarea concentrației reale, ci numai o estimată a sa, radată prin media determinărilor, care este mai apropiată de valoarea reală cu cât numărul determinărilor este mai mare ($\bar{C} \rightarrow C_{\text{real}}$, dacă $n \rightarrow \infty$).

- valoarea deviației standard (σ), ci numai o estimată a sa (s).

Pe de altă parte, trebuie menționat că aplicarea acestor mărimi statistice se poate face uneia sau mai multor etape din cadrul procesului analitic de măsură. De exemplu, se pot stabili valori medii \bar{x} și estimate ale deviației standard (s) numai pentru etapa de determinare, dar utilizând în acest caz aceeași probă analitică în toate cele m_n selecții de date. Dacă utilizăm m_n probe analitice obținute prin parcurgerea întregului proces de sampling, atunci mărimile statistice \bar{x} și în special s vor caracteriza întreg procesul analitic de măsură, începând cu proba de investigat, trecând prin etapa de sampling și terminând cu etapa de înregistrare a semnalului analitic și prelucrare a sa.

Utilizând o populație de m rezultate analitice, caracterizate prin mărimile statistice \bar{C} și s , se poate stabili un interval de concentrație în care se poate situa valoarea reală (C_{real}) din proba investigată cu o probabilitate de $100(1 - \alpha)\%$. Acest interval, numit *interval de încredere* al datelor analitice are expresia:

$$\bar{C} \pm \frac{t_{\alpha/2} \cdot s}{\sqrt{n}} \quad (15)$$

, unde t_{α} este parametrul statistic pentru un nivel de probabilitate notat cu α și se găsește tabelat. Valorile lui t_{α} depind de α și de gradele de libertate ale estimății deviației standard ($m - 1$). Această formulă arată că intervalul de încredere al datelor analitice se restrange cu creșterea numărului de determinări.

O mărime statistică foarte importantă în prelucrarea datelor analitice este coeficientul de corelație al datelor, notat cu r^2 . Coeficientul este util în special la trasarea curbei de etalonare în cadrul unei metode spectrale, atunci când este necesară cunoașterea abaterii punctelor experimentale de la cea mai bună dreaptă de etalonare. Expresia coeficientului de corelație al datelor este :

$$r^2 = \frac{[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (16)$$

În vederea aplicării coeficientului de corelație r^2 în cazul legii Lambert-Beer setul de variabile x_i este dat de setul valorilor experimentale ale absorbanței, A_i , $i=1, n$, iar setul y_i este dat de mulțimea valorilor concentrațiilor corespunzătoare absorbanțelor măsurate, notate prin C_i , $i=1, n$. Coeficientul r^2 ia valori pozitive, în intervalul $[0, 1]$ și cu cât este mai apropiat de valoarea 1, cu atât rezultatele experimentale sunt mai puțin afectate de erori întâmplătoare, punctele situându-se mai aproape de dreapta optimă de etalonare $A = f(C)$. Practic, determinările cu $r^2 > 0,990$ sunt considerate ca acceptabile din punct de

vedere al afectării lor de erori întâmplătoare, deci din punct de vedere al corelării există o relație funcțională între mărimile studiate.

VI.3. Validarea datelor analitice

Rezultatul unei determinări este validat a posteriori ca reprezentând valoarea exactă a concentrației (conținutului) componentului din probă cu o probabilitate p , dependentă de *precizia* și *exactitatea* determinării. Această probabilitate este dependentă de funcția densității de probabilitate a variabilei aleatoare care este concentrația (conținutul), notată cu $f(C)$. Probabilitatea ca o concentrație C să aibă valoarea situată în intervalul (C_1, C_2) este dată de integrala:

$$p(C_1 \leq C \leq C_2) = \int_{C_1}^{C_2} f(C) dC \quad (17)$$

Funcția densității de probabilitate a concentrației care poate fi luată drept model pentru repartiția probabilistică a rezultatelor unui proces de determinare este funcția de repartiție normală (Gauss) și este dată de expresia:

$$f(C) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(C-\bar{C})^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (18)$$

Parametrul σ , numit deviația standard a determinărilor, nu poate fi cunoscut cu exactitate, dar poate fi estimat. Proprietățile mai importante ale funcției de repartiție normală sunt următoarele:

- funcția admite un maxim de probabilitate pentru valoarea medie a determinărilor (\bar{C});
- simetrie în raport cu \bar{C} ;
- deplasarea valorii \bar{C} în intervalul concentrațiilor (modificarea exactității) nu afectează forma funcției $f(C)$, ci numai deplasarea sa în intervalul de concentrații;
- creșterea valorii parametrului σ (estimând precizia determinărilor) conduce la lățirea curbei, scăderea valorii lui σ (creșterea preciziei) conduce la îngustarea curbei normale, fără a afecta valoarea medie \bar{C} ;
- curba prezintă două puncte de inflexiune, în punctele $C = \sigma$ și $C = -\sigma$.

Utilizând funcția de repartiție normală (18) se poate calcula probabilitatea ca rezultatul unei determinări să se situeze în intervalul de concentrație, de exemplu $\bar{C} \pm n\sigma$. Prin prelucrarea matematică a integralei (17) pentru funcția Gauss și intervalele de integrare $C_1 = \bar{C} - n\sigma$ și $C_2 = \bar{C} + n\sigma$ se obține expresia:

$$p(\bar{C} - n\sigma \leq C \leq \bar{C} + n\sigma) = 2F_L(n) \quad (19)$$

, unde $F_L(n)$ este funcția Laplace, care poate fi calculată; de obicei aceasta se găsește tabelată în cărțile de specialitate. Câteva exemple în legătură cu aceste valori sunt următoarele:

- pentru un interval a concentrației $\bar{C} \pm \sigma$, probabilitatea de obținere a concentrației C este: $p(\bar{C} - \sigma < C < \bar{C} + \sigma) = 2 \cdot 0,3413 = 0,6826$ (68,26%);

- pentru un interval $\bar{C} \pm 2\sigma$, rezultă:

$$p(\bar{C} - 2\sigma < C < \bar{C} + 2\sigma) = 2 \cdot 0,4772 = 0,9544 \text{ (95,44\%);}$$

- pentru un interval $\bar{C} \pm 3\sigma$, rezultă:

$$p(\bar{C} - 3\sigma < C < \bar{C} + 3\sigma) = 2 \cdot 0,4987 = 0,9974 \text{ (99,74\%).}$$

Așadar, intervalul de încredere al valorii concentrației reale $\bar{C} \pm n\sigma$ depinde și de valoarea parametrului σ . Cum acesta nu este cunoscut, ci doar estimat, atunci intervalul de încredere al valorilor concentrației este dependent de intervalul de încredere al parametrului σ . Parametrul σ este estimat pe baza selecțiilor de rezultate (vezi VI.2), notate cu $C_{m1}, C_{m2}, \dots, C_{mn}$ (m_i - reprezentând volumul selecțiilor variabilei aleatoare - valoarea concentrației determinate).

Estimata deviației standard, notată cu s , este o funcție dependentă de selecțiile rezultatelor, având o densitate de probabilitate, notată cu $f(s, \sigma)$. Probabilitatea ca deviația standard σ să se situeze în intervalul de încredere (s_1, s_2) se numește coeficientul de încredere, pentru care se poate scrie integrala:

$$p(s_1 < \sigma < s_2) = \int_{s_1}^{s_2} f(s, \sigma) ds \quad (20)$$

Când nu se cunoaște valoarea deviației standard σ , intervalul de încredere pentru valoarea medie \bar{C} pentru n determinări, având estimata s , se deduce cu ajutorul repartiției t și se demonstrează a fi intervalul:

$$\bar{C} - \frac{t_{\alpha/2} \cdot s}{\sqrt{n}} < C < \bar{C} + \frac{t_{\alpha/2} \cdot s}{\sqrt{n}} \quad (21)$$

, cu o probabilitate p . Parametrul t_α (tabelat) are valori funcție de $\alpha = (1 - p)$ și gradele de libertate $(n - 1)$.

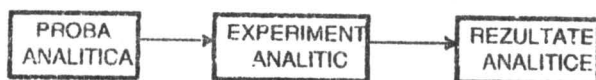
Intervalul de încredere pentru deviația standard este dată de inegalitatea:

$$s - \frac{t_{\alpha/2} \cdot s}{\sqrt{2(n-1)}} < \sigma < s + \frac{t_{\alpha/2} \cdot s}{\sqrt{2(n-1)}} \quad (22)$$

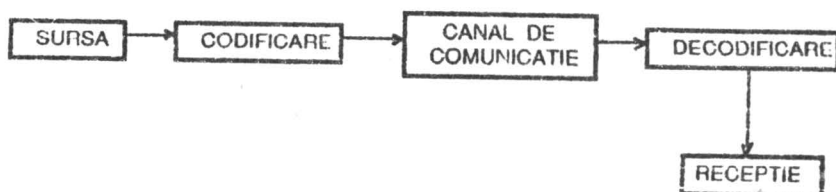
Aceste relații matematice au o importanță mare în teoria testelor de verificare a ipotezelor (elaborată de Neymann și Pearson), bazându-se pe rezultatele unor selecții de rezultate, aparținând unei repartiții de cercetat.

VI.4 Fiabilitatea informației analitice

Informația analitică reprezintă un caz particular al noțiunii de informație în general și care face obiectul unui domeniu relativ recent al științei: teoria informației. Această teorie a fost fundamentată matematic de către Shannon (1948)³. Nu există încă o definiție a noțiunii de informație, deci informația chimică nu poate fi definită ca o consecință a unei definiții generale. Se poate spune că există o informație mai mult sau mai puțin completă despre un component chimic al unei probe analitice atâta timp cât afirmațiile *există* sau *nu există* cuprind o certitudine mai mare sau mai mică. Informația analitică este rezultatul unui proces analitic de măsură, reprezentat schematic mai jos:

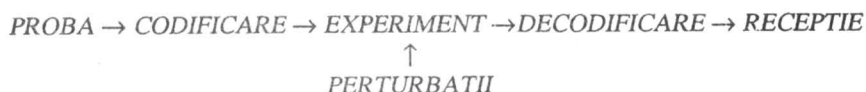


În această reprezentare se observă similaritatea cu reprezentarea generală a unui sistem de comunicație:



Ca urmare, caracteristicile informației analitice sunt: a) să reprezinte o noutate; b) să existe o relație emițător-receptor, care să se subordoneze unui scop; c) informația este însoțită de zgomot. Perturbațiile sau zgomotul informației analitice dintr-un proces analitic de măsură pot fi de două feluri: nedeterminări și erori.

Informația analitică și procesele de codificare/decodificare sunt inseparabile. În general, prin cod se înțelege un set de semnale sau simboluri elementare, împreună cu o serie de reguli conform cărora se combină (la emițent) și se analizează (la receptor) aceste simboluri, în procesele de exprimare, transmitere, prelucrare și interpretare a informației; codificarea va fi acel proces de stabilire a unui cod⁴. Pe această bază procesul analitic de măsură poate fi reprezentat astfel:



În general, în cadrul unui proces analitic de măsură, analistul nu efectuează codificarea datelor, exceptând operațiile uzuale de numerotare sau indexare a probelor, operații care nu au nimic de-a face cu procesul de codificare a datelor. Acesta este dat de către acele proprietăți intrinseci ale probei analitice de a răspunde la acțiunea unui experiment. Astfel, în cadrul experimentelor spectrale, proba analitică are o proprietate specifică de a absorbi sau emite radiație, la una sau mai multe lungimi de undă, pe un domeniu spectral mai mult sau mai puțin întins, dând naștere unor semnale spectrale specifice care sunt purtătoare de informație analitică (calitativă și/sau cantitativă) și care va fi decodificată. Așadar, procesul de codificare devine în reprezentarea de mai sus total formală, dar ea face parte din proces.

Calitățile informației analitice sunt: cantitatea, timpul de răspuns, preț de cost și fiabilitate. Optimizarea unui proces analitic de măsură presupune obținerea unei cantități de informație maximă, într-un timp de răspuns minim, la un preț de cost cât mai mic. Fiabilitatea informației analitice este corelată cu fiabilitatea sistemelor analitice de măsură. Prin fiabilitate se înțelege calitatea în timp a unui element structural sau a unui sistem de elemente. Parametrii de fiabilitate cei mai utilizați pentru caracterizarea sistemelor de măsură sunt:

- coeficientul de siguranță reprezentat prin probabilitatea ca un element structural sau un sistem de elemente să funcționeze la un nivel de calitate într-un interval de timp;
- probabilitatea de funcționare la un moment dat;
- gradul de utilizare, reprezentat de proporția de timp în care sistemul este în funcțiune la parametrii de calitate necesari.

Teoria statistică a stabilității sistemelor analitice de măsură este o parte componentă a teoriei fiabilității și cuprinde ansamblul metodelor statistice de evaluare și dirijare a calității sistemelor analitice de măsură în timp.

O clasificare generală a sistemelor analitice de măsură din punct de vedere al stabilității se poate face astfel:

a) sisteme cu regim staționar de stabilitate pentru care funcțiile de repartiție a rezultatelor analitice sau erorile de măsură nu se modifică în timp;

b) sisteme cu regim nestaționar de stabilitate, caracterizat prin funcții de repartiție a rezultatelor analitice sau erorilor de măsură dependente în timp.

VI.5 Cantitatea de informație obținută dintr-un proces analitic

Mărimea care exprimă măsura gradului de nedeterminare (incertitudine) a unui câmp de probabilitate este *entropia informațională*. Shannon a propus pentru această entropie o funcție convexă logaritmică dată de relația⁴:

$$H = - \sum_{i=1}^n p_i \lg_2 p_i \quad (23)$$

, unde n reprezintă numărul maxim de evenimente.

Proprietățile entropiei informaționale sunt:

a) aceasta are valoare pozitivă;

b) pentru $p_i=0$ și 1, entropia devine nulă;

c) valoarea sa maximă este obținută pentru evenimente echiprobabile, adică $p_i=1/n$:

$$\max H = \lg_2 n \quad (24)$$

d) evenimentele imposibile (având $p_i=0$), sau evenimentele sigure ($p_i=1$) nu aduc nici o contribuție la valoarea entropiei informaționale, deci nu se iau în calcul.

e) entropia informațională a două câmpuri de probabilitate independente este suma entropiilor informaționale a fiecărui câmp de probabilitate.

Unitatea de măsură a entropiei informaționale este *bitul*, reprezentând entropia informațională a unui câmp de probabilitate alcătuit din două evenimente echiprobabile, $p_1 = p_2 = 1/2$ ($H = 1$ bit).

Procesul analitic de măsură este reprezentat informațional prin două câmpuri de probabilitate:

$$\begin{array}{ccc} \{X_i, p_i, i=1,n\} & \rightarrow & \{X_i, q_i, i=1,n\} \\ \text{a priori} & & \text{a posteriori} \end{array}$$

Cantitatea de informație (ΔH) obținută din procesul analitic este diferența dintre entropiile informaționale caracterizând cele două câmpuri de mai sus:

$$\Delta H = H_{\text{a priori}} - H_{\text{a posteriori}} \quad (25)$$

Dacă evenimentele câmpurilor de probabilitate, definite mai sus, sunt independente între ele, atunci acestea pot fi scrise ca o reuniune a acestora, cărora li se pot defini în parte câte un câmp de probabilitate astfel:

$$\{X_i, p_i, i=1,n\} \Leftrightarrow \cup \{X_i, p_1, p_2, i=1,n\},$$

respectiv:

$$\{X_i, q_i, i=1,n\} \Leftrightarrow \cup \{X_i, q_1, q_2, i=1,n\}$$

, în care fiecărui eveniment X_i îi corespunde o probabilitate p_1 de a exista și p_2 - de a nu exista *a priori* experimentului, respectiv q_1 - de a exista și q_2 de a nu exista , *a posteriori* experimentului, respectând condițiile:

$$p_1 + p_2 = 1 \quad (26)$$

$$q_1 + q_2 = 1. \quad (27)$$

În felul acesta problema analitică, redată de câmpul de probabilitate *a priori*, este dezvoltată la n subprobleme analitice de mai sus⁵. Câmpul de probabilitate *a posteriori* reprezentând câmpul rezultatelor analitice se vor dezvolta de asemenea la n câmpuri de probabilitate, asociate fiecărui eveniment în parte.

Dacă evenimentele sunt dependente între ele raționamentul de mai sus nu mai este valabil, problema analitică identificându-se cu câmpul de probabilitate *a priori* experimentului.

Pentru măsurarea gradului de nedeterminare a unui câmp de probabilitate, Onicescu a introdus un concept informațional nou - *energia informațională*⁶. Aceasta se notează cu E și pentru un câmp de probabilitate compus din evenimentele X_i , cu probabilitățile asociate p_i , $i=1,n$, este dată de relația:

$$E = \sum_{i=1}^n p_i^2 \quad (28)$$

Proprietățile formulei Onicescu sunt în general aceleași cu cele date de formula Shannon, exceptând faptul că valoarea maximă a acesteia se obține pentru o nedeterminare minimă ($\max E = 1$) și valoarea minimă se obține pentru o nedeterminare maximă ($\min E = 1/n$).

VL5.1 Cantitatea de informație obținută din analiza calitativă

În cazul analizei calitative evenimentele câmpului de probabilitate sunt: atomi, radicali, ioni, molecule, faze. Alegerea mulțimii de evenimente care pot face parte din câmpul de probabilitate *a priori* experimentului este extrem de importantă, depinzând la rândul ei de anumite informații primare, înainte de stabilirea problemei analitice. Tot în această etapă se poate stabili dacă evenimentele sunt sau nu dependente între ele.

Dacă evenimentele, date de o mulțime de analiți, sunt independente între ele, atunci fiecărui analit X i se poate atribui o problemă analitică, a priori și a posteriori experimentului. Dacă analitul X este caracterizat prin probabilitatea p ca acesta să existe în probă a priori experimentului, iar a posteriori experimentului prin probabilitatea q , atunci întreg procesul analitic poate fi reprezentat din punct de vedere informatic astfel:

X:	PREZENT	ABSENT	<u>Experiment</u> →	X:	PREZENT	ABSENT
	p	$1-p$			q	$1-q$

$$H_{a \text{ priori}} = -p \lg_2 p - (1-p) \lg_2 (1-p) \quad (29)$$

$$H_{a \text{ posteriori}} = -q \lg_2 q - (1-q) \lg_2 (1-q) \quad (30)$$

$$\Delta H(X_i) = q \lg_2 q + (1-q) \lg_2 (1-q) - p \lg_2 p - (1-p) \lg_2 (1-p) \quad (31)$$

Funcție de valorile lui p și q pot fi întâlnite următoarele situații:

- 1) $p = 0,5$, $q = 1$ ($\Delta H = 1$); incertitudine maximă cu privire la X , iar experimentul stabilește sigur prezența sa în probă.
 - 2) $p = 0,5$, $q = 0$ ($\Delta H = 1$); incertitudine maximă cu privire la X , iar experimentul stabilește sigur absența sa din probă.
 - 3) $p = 0$, $q = 0$ ($\Delta H = 0$); experimentul demonstrează cunoștințele despre component: acesta nu există fără îndoială în probă. Experimentul nu aduce nici un câștig de informație despre analitul X .
 - 4) $p = 1$, $q = 1$ ($\Delta H = 0$); experimentul demonstrează cunoștințele despre component: acesta cu siguranță există în probă. Experimentul nu aduce nici un câștig de informație despre X .
 - 5) $p = 1$, $q = 0$ (ΔH problematic); problema analitică greșită presupunând înainte de experiment că X este sigur prezent în probă, iar experimentul nu dovedește acest fapt, adică $q = 0$. În acest caz probabilitatea p ar fi trebuit să fie mai mică decât 1.
 - 6) $p = 0$, $q = 1$ (ΔH problematic); de asemenea, problema analitică este greșită. Probabilitatea p ar fi trebuit să fie $0 < p < 1$.
 - 7) $0 < p = q < 1$ ($\Delta H = 0$): s-a utilizat un experiment analitic inoportun în rezolvarea problemei analitice. Incertitudinea cu privire la componentul X nu se modifică.
 - 8) $0 < p < q < 0,5$ ($\Delta H < 0$); deși a crescut probabilitatea ca X să fie prezent în probă, aceasta s-a apropiat de gradul maxim de incertitudine (0,5), crescând astfel incertitudinea asupra analitului.
- Exemplu: $p = 0,25$; $q = 0,45$ $\Delta H = -0,181$ biți (pierdere de informație).

9) $0 < q < p < 0,5$ ($\Delta H > 0$); certitudinea ca analitul X să nu fie prezent în probă a crescut. Experimentul produce informație analitică.

Exemplu: $p = 0,45$; $q = 0,25$; $\Delta H = +0,181$ biți (câștig de informație).

10) $0,5 < p < q < 1$ ($\Delta H > 0$); a crescut certitudinea ca X să fie prezent în probă. Experimentul produce informație analitică.

Exemplu: $p = 0,65$; $q = 0,75$; $\Delta H = +0,123$ biți (câștig de informație).

11) $0,5 < q < p < 1$ ($\Delta H < 0$); a crescut incertitudinea ca X să fie prezent în probă. Experimentul produce dezinformare analitică.

Exemplu: $p = 0,85$; $q = 0,55$; $\Delta H = -0,382$ biți (pierdere de informație).

Concluzia principală care rezultă din această descriere probabilistică a unui proces analitic este aceea că acesta este oportun în rezolvarea unei probleme analitice dacă și numai dacă probabilitatea a posteriori q este mai apropiată de valorile 0 sau 1 decât probabilitatea a priori p , ceea ce înseamnă creșterea certitudinii ca analitul X să nu existe în probă, respectiv să existe în probă. Dimpotrivă, atunci când probabilitatea a posteriori se apropie de valoarea $1/2$, incertitudinea care există înaintea experimentului a crescut, deci experimentul nu produce informație analitică, sau a fost ales greșit.

Pentru un număr de n componenți independenți din proba analitică, cantitatea de informație obținută se calculează prin însumare:

$$\Delta H = \sum_{i=1}^n \Delta H(X_i) \quad (32)$$

Valoarea maximă pe care o poate lua ΔH este egală cu n biți.

VI.5.2 Cantitatea de informație obținută în analiza semicantitativă

Analiza semicantitativă a unei probe constă în stabilirea unor intervale de concentrație, notată cu $[C_{\text{inf}}, C_{\text{sup}}]$, între limitele cărora se situează concentrația unui component chimic din proba analitică. De exemplu, intervalele de concentrație pot fi reprezentate după cum urmează:

Interval 1: 100 - 10%; $C_{\text{sup},1} = 10C_{\text{inf},1}$.

Interval 2: 10 - 1%; $C_{\text{sup},2} = 10C_{\text{inf},2}$.

Interval 3: 1 - 0,1%; $C_{\text{sup},3} = 10C_{\text{inf},3}$.

.....

Interval v : $10^{3-v} - 10^{2-v}$; $C_{\text{sup},v} = 10C_{\text{inf},v}$. (33)

Probabilitatea p ca valoarea concentrației unui anumit analit să se situeze într-unul din cele v intervale de concentrație este: $p = 1/v$.

Entropia informațională a priori procesului de analiză va fi:

$$H_{\text{apriori}} = - \sum_{i=1}^v p_i \lg_2 p_i = \lg_2 v \quad ((34))$$

Dacă prin analiză se stabilește sigur intervalul de concentrație de mai sus în care se situează concentrația unui analit, înseamnă că H_a posteriori corespunzătoare acestuia este 0 biți. De aici rezultă că valoarea cantității de informație obținută pentru un singur analit, X_j , în cazul analizei semicantitative este:

$$\Delta H(X_j) = \lg_2 v \quad (35)$$

Pentru un număr de n analiți cantitatea de informație totală va fi:

$$\Delta H = n \lg_2 v \quad (36)$$

Spre exemplu, dacă o analiză semicantitativă este efectuată până la nivelul părților per milion pentru un singur analit, deci $v = 6$, atunci valoarea cantității de informație obținută este de 2,57 biți, iar dacă analiza se efectuează semicantitativ până la nivelul părților per bilion, deci $v = 9$, atunci $\Delta H = 3,14$ biți.

VI.5.3 Cantitatea de informație obținută în analiza cantitativă

Si în cazul analizei cantitative, cantitatea de informație obținută se stabilește prin diferența dintre entropia informațională a priori și cea a posteriori. Calcularea acestor entropii devine ceva mai dificilă în acest caz, literatura de specialitate raportând mai multe puncte de vedere, iar aplicarea acestor formule date de diferiți autori conduc la rezultate uneori contradictorii.

Un exemplu simplu de calcul a entropiei informaționale a priori experimentului este următorul⁷: să considerăm intervalul de concentrație investigat pentru analitul de determinat notat cu $[C_{\text{inf}}, C_{\text{sup}}]$, iar cu ΔC mărimea intervalului de concentrație în limitele căruia variația de concentrație nu este luată în considerare (așa-numitul pas de "cuantificare"). În acest fel vor rezulta

$(C_{\text{sup}} - C_{\text{inf}})/\Delta C$ intervale de concentrație având probabilitatea a priori egală cu inversul acestui număr, adică $\Delta C/(C_{\text{sup}} - C_{\text{inf}})$. Entropia informațională a priori se obține:

$$H_{\text{apriori}} = \lg_2 \frac{(C_{\text{sup}} - C_{\text{inf}})}{\Delta C} \quad (37)$$

Dacă valoarea concentrației necunoscute C_x ar fi determinată exact, între limitele intervalului ΔC , atunci expresia de mai sus ar corespunde tocmai cantității de informație ΔH , căci H_a posteriori ar fi nulă.

Dar, de regulă, prin efectuarea unei analize cantitative pentru un analit se stabilește un interval de confidență $C \pm a\sigma$ în interiorul căruia C , valoarea reală a concentrației se găsește, σ reprezentând valoarea deviației standard a valorilor experimentale prin metoda analitică utilizată. Ca urmare, mărimea intervalului de confidență este $2a\sigma$, iar numărul de microintervale, notat cu S_j , în care poate fi divizat un interval j de concentrație este:

$$S_j = \frac{(C_{\text{sup},j} - C_{\text{inf},j})}{2a_j\sigma_j} = \frac{9 \cdot 10^{2-v}}{2a_j\sigma_j} \quad (38)$$

, unde s-a considerat că parametrii a și σ sunt dependenți de intervalul de concentrație, fapt real. Probabilitatea a priori asociată unui microinterval de concentrație, notată cu p_j , este:

$$p_j = \frac{2a_j\sigma_j}{9 \cdot 10^{2-v}} \quad (39)$$

Probabilitatea ca microintervalele de concentrație să reprezinte valoarea concentrației reale, notată cu p_j'' , se calculează astfel:

$$p_j = \frac{1}{\sigma_j(2\pi)^{1/2}} \int_A^B \frac{e^{-\frac{(C_j - \bar{C}_j)^2}{2\sigma_j^2}}}{dC_j} \quad (40)$$

$$(A=C_j - a_j\sigma_j; B=C_j + a_j\sigma_j).$$

Ecuția (40) devine:

$$p_j'' = 2\Phi(a_j) \quad (41)$$

, unde $\Phi(a_j)$ este funcția Laplace, care de obicei este tabelată, sau se poate calcula prin integrare numerică.

Probabilitatea de a obține un microinterval de mărime $2a\sigma$, iar ca acest microinterval să reprezinte valoarea concentrației reale C se va obține prin înmulțirea celor două probabilități, p_j și p_j'' , obținându-se:

$$P_j = p_j \cdot p_j'' = \frac{4a_j\sigma_j\Phi(a_j)}{9 \cdot 10^{2-j}} \quad (42)$$

Introducând în formula lui Shannon se va obține expresia cantității de informație obținută în cazul unei analize cantitative:

$$\Delta H(\text{cantitativ}) = \frac{2}{v} \sum_{j=1}^v \Phi(a_j) \lg_2 \frac{9 \cdot 10^{2-v}}{4a_j \sigma_j \Phi(a_j)} \quad (43)$$

Cantitatea de informație obținută prin analiza completă a unei probe analitice poate fi scrisă astfel:

$$\Delta H = \Delta H(\text{calitativ}) + \Delta H(\text{semicantitativ}) + \Delta H(\text{cantitativ}) \quad (44)$$

Aceasta are expresia generală dată de expresia:

$$\Delta H = n \lg_2 v + \frac{2}{v} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^v \Phi(a_{ij}) \cdot \lg_2 \frac{9 \cdot 10^{2-j}}{4a_{ij} \sigma_{ij} \Phi(a_{ij})} \quad (45)$$

Expresia (45) depinde de patru variabile: n , a , v și σ . În raport cu variabila a , funcția (45) este o funcție convexă, astfel că se poate stabili o valoare a parametrului a încât ΔH să fie maximă.

În continuare se va da un exemplu de calcul al valorilor cantității de informație obținută printr-o analiză chimică calitativă, semicantitativă și cantitativă. Deviația standard σ_{ij} pentru un component $i=1, n$ și un interval de concentrație $j=1, v$ poate fi exprimată ca o funcție de proporționalitate față de limita inferioară a intervalului de concentrație, considerat $C_{\text{inf},j} = 10^{2-j}$, astfel:

$$\sigma_{ij} = \beta_{ij} 10^{2-j} \quad (46)$$

În acest caz, funcția ΔH poate fi scrisă în forma mai simplă:

$$\Delta H = n \lg_2 2v + \frac{2}{v} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^v \Phi(a_{ij}) \cdot \lg_2 \frac{9}{4\beta_{ij} a_{ij} \Phi(a_{ij})} \quad (47)$$

Dacă considerăm un caz ideal în care β_{ij} și a_{ij} sunt constante pentru toți componenții și toate intervalele de concentrație (β , respectiv a), atunci următoarea expresie simplificată pentru cantitatea de informație se va obține:

$$\Delta H = n \lg_2 2v + 2(n-1)\Phi(a) \cdot \lg_2 \frac{9}{2\beta a \Phi(a)} \quad (48)$$

Valorile cantității de informație pentru un număr de $n = 10$ componenți analizați, funcție de valorile parametrilor β și a , a căror analiză cantitativă s-a efectuat până la nivelul ppm ($v = 6$) și ppb ($v = 9$) sunt date în tabelul . După cum se poate observa, cantitatea de informație obținută crește cu creșterea preciziei procesului analitic de măsură, redată în acest caz prin parametrul β .

Literatura de specialitate raportează mai multe puncte de vedere asupra posibilității de exprimare a cantității de informație rezultate într-o analiză cantitativă. În principiu, însă, formula de calcul este dependentă de aceeași parametrii statistici și nestatistici ai determinărilor: intervalul de măsură a concentrațiilor, numărul de determinări, deviația standard a determinărilor sau estimata acesteia, sensibilitatea determinării, limita de detecție a metodei fizice utilizate.

Tabel Valori în biți ale cantității de informație (ΔH).

a	$\Phi(a)$	$\beta=0,1$	$\beta=0,1$	$\beta=0,01$	$\beta=0,01$	$\beta=0,001$	$\beta=0,001$
		v=6	v=9	v=6	v=9	v=6	v=9
		ΔH	ΔH	ΔH	ΔH	ΔH	ΔH
0,25	0,0987	53,32	59,176	59,92	65,07	65,12	70,97
0,50	0,1915	63,00	68,85	74,45	80,30	85,90	91,75
0,75	0,2734	69,20	75,05	85,55	91,40	101,90	107,75
1,00	0,3413	72,98	78,83	83,38	99,23	113,79	119,64
1,25	0,3944	74,98	80,83	98,56	104,42	122,15	128,00
1,50	0,4332	75,72*	81,578*	101,62	107,48	127,53	133,38
1,75	0,4599	76,62	81,47	103,13	108,98	130,63	136,48
2,00	0,4772	75,01	80,86	103,55*	109,40*	132,08	137,93
2,25	0,4878	74,11	79,96	103,28	109,13	132,45*	138,30*
2,50	0,4938	73,07	78,92	102,60	108,45	132,12	137,97
2,75	0,4970	72,00	77,85	101,72	107,57	131,44	137,29
3,00	0,4987	70,95	76,80	100,77	106,62	130,59	136,44

Tendința actuală de automatizare în chimia analitică a determinat aplicarea teoriei informației în acest domeniu cu scopul modelării și caracterizării teoretice a sistemelor analitice automate. Matematica având un caracter abstract, poate pune în evidență modele matematice cu ajutorul instrumentului matematic, obținând rezultate noi, pe care apoi le aplică fenomenelor sau obiectelor care au generat modelul inițial. O primă problemă care a apărut în acest domeniu a fost aceea a definirii unui sistem automat. Examinându-se marea varietate de automate existente și făcându-se o analiză matematică a lor s-a pus în evidență faptul că la toate sistemele automate întâlnim o mulțime de stări pe care le pot avea, o mulțime de semnale care intră în automat și o mulțime de semnale care ies din automatul respectiv. Atunci când automatul se găsește într-o anumită stare și primește un anumit semnal de intrare, la momentul următor, uneori chiar instantaneu, el își schimbă starea și în același timp se obține un anumit răspuns din partea automatului, adică un semnal de ieșire.

Notând cu A mulțimea stărilor automatului, cu X - mulțimea semnalelor de intrare, cu Y - mulțimea semnalelor de ieșire, atunci un sistem automat este caracterizat de aceste trei mulțimi și de două funcții, notate cu δ și ϕ , funcția δ făcând să corespundă unei stări și unui semnal de intrare o anumită stare a automatului (funcția de trecere a automatului), iar funcția ϕ făcând să corespundă să corespundă unei stări a automatului și unui semnal de intrare un anumit semnal de ieșire (funcție de ieșire). Funcțiile δ și ϕ se reprezintă sub forma:

$$\delta: A \times X \rightarrow A$$

$$\phi: A \times X \rightarrow Y$$

Așadar, fiind dată o stare $a \in A$ și un semnal de intrare $x \in X$, atunci $\delta(a, x)$ reprezintă starea automatului determinată de semnalul de intrare x și starea a , iar $\phi(a, x)$ reprezintă semnalul de ieșire determinat de starea a a automatului și de semnalul de intrare x .

Definiția sistemelor automate dată de Mealy⁸ este următoarea:

Se numește automat sistemul $[A, X, Y, \delta, \phi]$ format din trei mulțimi: mulțimea A a stărilor, mulțimea X a semnalelor de intrare, mulțimea Y a semnalelor de ieșire și două funcții: funcția de trecere δ și funcția de ieșire ϕ .

Sistemul automat realizează o transformare de intrare/ieșire prin parcurgerea stărilor din mulțimea A , în funcție de succesiunea semnalelor de intrare X . Dacă funcția δ este bine definită, pentru fiecare pereche de elemente aparținând mulțimilor A și X , rezultă un element unic din A . În acest caz automatul este de tip determinist. Dacă la momentul t , $A(t)$ reprezintă starea curentă a automatului și $X(t)$, semnalul de intrare aplicat, atunci starea automată următoare, notată cu $A(t+1)$ (starea la momentul următor sau starea în care se face tranziția) este dată relația:

$$A(t+1) = \delta(X(t), A(t)) \quad (49)$$

Dacă funcțiile δ și ϕ sunt bine definite, dar cunoscute numai cu anumite probabilități, automatul se numește *stochastic* (probabilistic). Dacă mulțimile A , X , Y sunt mulțimi finite, nevide, automatul este finit. Dacă automatul finit este determinist și funcția de ieșire depinde numai de starea acestuia, atunci acest automat este de tip Moore.

Automat celular este o rețea de celule identice, interconectate, fiecare celulă fiind un automat finit.

Canal multiplexor este un canal de intrare/ieșire la care transferurile de date se pot executa în mod continuu sau în mod multiplex. În modul de transfer continuu, un echipament periferic rămâne cuplat logic la canalul multiplexor pe toată durata execuției operației de transfer, specificată de o comandă. În această perioadă nu se pot iniția sau executa operații de transfer la nici un alt echipament periferic atașat canalului multiplexor. În modul multiplexor, o operație de transfer se execută prin mai multe cuplări succesive între periferice și canalul multiplexor, pe durata fiecărei cuplări fiind transferat un număr redus de date (octeți).

VI.7 Tipuri de amestecuri gazoase etalon

Obținerea informației analitice și interpretarea (decodificarea) sa necesită întotdeauna în determinările cantitative cunoașterea funcției de răspuns și parametrii săi statistici (cunoscut și ca proces de calibrare). Funcția de răspuns a unui proces analitic de măsură trebuie stabilită în condiții identice cu cele în care se lucrează în determinări curente ale probelor de investigat. Astfel, dacă procesul analitic efectuează prelevarea probelor în procedura dinamică, atunci funcția de răspuns a procesului analitic trebuie stabilită cu ajutorul amestecurilor gazoase etalon obținute printr-o procedură dinamică; la fel pentru prelevări de

prelevări de probe statice de investigat. În felul acesta erorile care afectează etapa de prelevare și cea de stabilire a funcției de răspuns sunt similare.

Având în vedere nivelurile diferite ale intervalelor de concentrație ale diversilor poluanți atmosferici (tabel 14), problema obținerii de amestecuri gazoase etalon este destul de dificilă și afectată de erori (fig.57).

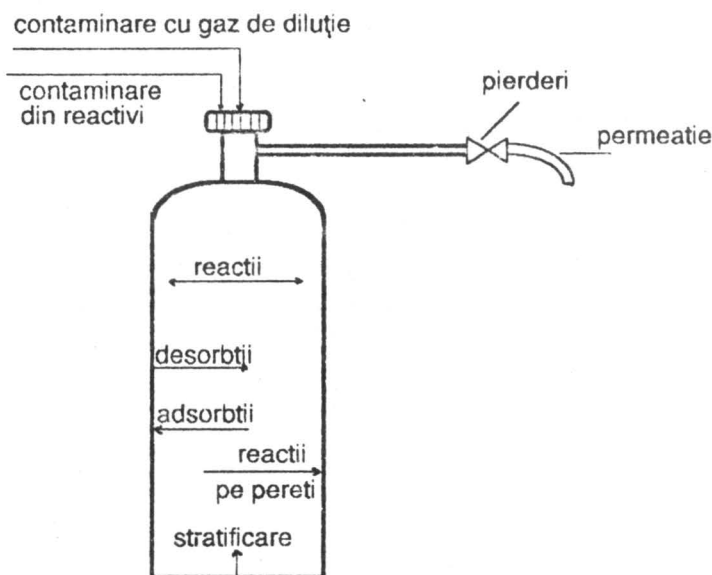


Fig. 57 Erori care apar la obținerea și stocarea amestecurilor gazoase.

VI.7.1 Amestecuri etalon statice

Amestecurile gazoase statice pentru unul sau mai mulți componenți se obțin în recipiente cu un anumit volum, în care se introduce un volum cunoscut dintr-un component de investigat. Pentru evitarea erorilor legate de diferența de presiune se scoate în prealabil un volum de aer, egal cu cel introdus. Există metode spectrometrice în care soluția de reactiv se introduce într-un astfel de vas calibrat și se lasă un timp pentru reacție. În acest caz amestecul realizat este utilizat o singură dată. În unele cazuri (cum ar fi determinarea prin cromatografie de gaze) se preia o parte din amestecul realizat și se urmează procesul de determinare. În acest caz amestecul etalon poate fi utilizat de mai multe ori, de fiecare dată calculându-se concentrația remanentă din componentul investigat.

Tabel 14. Nivelurile de concentrații ale unui analit și tehnica analitică de determinare.

Cantitate de analit (1 unitate)	Cantitate de analit (în g)	Concentrația de analit per 1 g probă	Număr de molecule*	Metoda de determinare
Miligram (mg)	10^{-3}	0,1%	10^{18}	Clasic: -volumetric; -gravimetric.
Microgram (μg)	10^{-6}	1 ppm	10^{15}	Spectrometrie UV-VIZ
Nanogram (ng)	10^{-9}	1 ppb	10^{12}	Detecție în cadrul tehnicilor cromatografice
Picogram (pg)	10^{-12}	1 ppt	10^9	Spectrometria de masă
Femtogram (fg)	10^{-15}	1 ppq	10^6	Spectrometria de masă
Atogram (ag)	10^{-18}	1 ppqui	10^3	?

* Presupunand o masă molară egală cu 600 g/mol.

Dacă se consideră că volumul vasului de lucru este de V litri și se extrage de fiecare dată câte v litri ($v \ll V$), urmată de introducerea aceluiași volum v de aer zero, următoarea relație redă concentrația componentului, notată cu $C(n)$, după a n -a utilizare:

$$C(n) = C_0 \cdot \left(1 - \frac{v}{V}\right)^n \quad (50)$$

, C_0 fiind concentrația inițială de component din vas.

În tabelul 15 sunt redate valori ale concentrațiilor de component X din vasul de lucru, după n utilizări, funcție de câteva rapoarte v/V , considerând că inițial $C_0 = 100$ ppm component X . Rezultă că diluarea amestecului etalon de component X are loc rapid, cu atât mai mult cu cât este mai mare volumul amestecului gazos extras din vas.

Există posibilitatea utilizării a două vase înseriate de același volum V , primul fiind vasul de diluare, iar al doilea - vasul de lucru. Inițial cele două vase conțin același amestec gazos, cu concentrația inițială C_0 . La fiecare utilizare în vasul de diluare se introduc v litri aer, iar în vasul de lucru același volum de amestec din vasul de diluare. În acest caz, concentrația de component X din vasul de lucru se stabilește după relația:

$$C(n) = C_0 \cdot \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{n-1} \left[1 + (n-1) \cdot \frac{v}{V}\right] \quad (51)$$

În tabelul 16 sunt redate câteva valori ale concentrațiilor din vasul de lucru, funcție de raportul v/V și n , pentru $C_0 = 100$ ppm component X . Se poate observa că în acest caz erorile sunt mai mici, iar dacă se extrag volume mici din vasul de lucru, atunci amestecul poate fi utilizat de mai multe ori.

Metoda cea mai bună se bazează pe utilizarea a 3 vase înseriate când concentrația de component X este redată prin relațiile⁹:

$$C(1) = C_0$$

$$C(2) = C_0$$

$$C(n > 2) = C_0 \cdot \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{n-2} \left[1 + (n-2) \cdot \frac{v}{V} + \left(\frac{v}{V}\right)^2 \sum_j^{n-2} j\right] \quad (52)$$

Principiul de utilizare este reprezentat în fig.58.

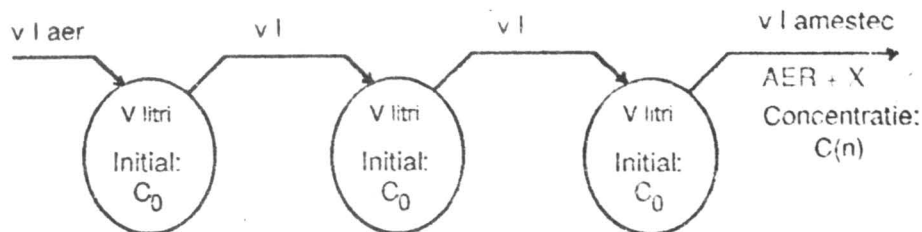


Fig. 58 Principiul de utilizare a 3 vase inseriate pentru obtinerea de amestecuri statice pentru un component de analizat X.

Tabel 15 valori ale concentratiei $C(n)$ date de formula (50), functie de diverse rapoarte v/V ($C_0 = 100$ ppm X).

n	$v = V/100$	$v = V/50$	$v = V/25$	$v = V/10$
1	99,0	98,0	96,0	90,0
2	98,0	96,0	92,2	81,0
3	97,0	94,1	88,5	72,9
4	96,1	92,2	84,9	65,6
5	95,1	90,4	81,5	59,0
6	94,1	88,6	78,3	53,1
7	93,1	86,8	75,1	47,8
8	92,3	85,1	72,1	43,0
9	91,4	83,4	69,2	38,7
10	90,4	81,2	66,5	34,8

Tabel 16 Valori ale concentratiilor $C(n)$ date de formula (51), functie de n și diverse rapoarte v/V ($C_0 = 100$ ppm X).

n	$v = V/100$	$v = V/50$	$v = V/25$	$v = V/10$
1	100	100	100	100
2	99,9	99,9	99,8	99,0
3	99,9	99,8	99,5	97,2
4	99,9	99,7	99,0	94,7
5	99,9	99,6	98,5	91,8
6	99,8	99,4	97,8	88,5
7	99,7	99,2	97,0	85,0
8	99,7	98,9	96,1	81,3
9	99,6	98,6	95,2	77,4
10	99,5	98,3	94,2	73,6

Tabel 17 Valori ale concentrației $C(n)$ date de formula (52),
funcție de n și diverse rapoarte. v/V ($C_0 = 100$ ppm X).

n	$v = V/100$	$v = V/50$	$v = V/25$	$v = V/10$
1	100	100	100	100
2	100	100	100	100
3	99,9	99,9	99,9	99,9
4	99,9	99,9	99,9	99,6
5	99,9	99,9	99,9	99,1
6	99,9	99,9	99,8	98,4
7	99,9	99,9	99,8	97,4
8	99,9	99,9	99,6	96,2
9	99,9	99,9	99,5	94,7
10	99,9	99,9	99,3	92,7

VI.7.2 Amestecuri gazoase dinamice

Metoda cea mai simplă de obținere a unor amestecuri etalon dinamice pentru un compus gazos este simpla diluție, reprezentată schematic în fig. 59a. Calculul concentrației de component X , cunoscând debitele D și D' se face folosind relațiile:

$$c = 100 \cdot \frac{D'}{D + D'} \quad \%vol \quad (53)$$

$$c = \frac{D'}{D} \cdot 10^6 \quad ppm, vol \quad (54)$$

Dacă se presupune că omogenizarea este perfectă și instantanee, calculul timpului necesar (τ) pentru realizarea unei concentrații C în vasul de amestecare se face cu ajutorul relației⁹:

$$\tau = 2,303 \cdot \frac{V}{D + D'} \cdot \lg \frac{c_0}{c_0 - c} \quad (55)$$

, unde: C_0 este concentrația inițială a sursei (% sau ppm); C - concentrația finală (% sau ppm); V - volumul vasului de amestecare.

În vederea obținerii de amestecuri etalon dinamice dintr-un component X , având concentrații mici (1 - 100 ppm) cea mai utilizată metodă este dubla diluție, reprezentată schematic în fig. 59b.

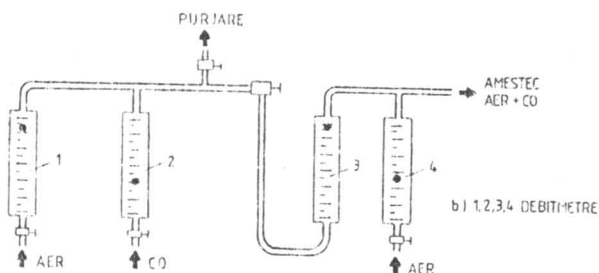
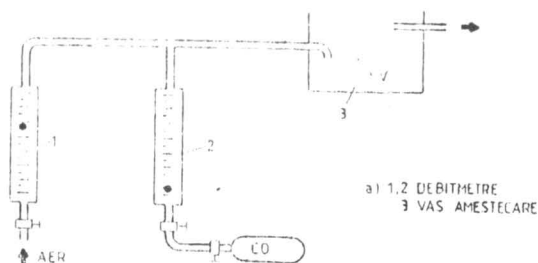
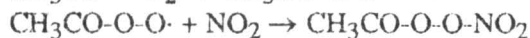
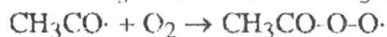
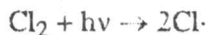


Fig. 59 Metode de obținere de amestecuri gazoase dinamice.

VI.8 Metode de preparare a amestecurilor gazoase standard

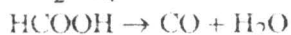
Amestecurile gazoase, uni- sau multicomponent. necesită un "aer curat" ("aer zero") și una sau mai multe surse de componenți gazoși de investigat. Aceste surse sunt butelii cu gaz, sau amestecuri gazoase, de puritate înaltă, care sunt livrate de firme specializate. Cu astfel de surse, amestecurile gazoase se obțin prin metoda diluției, descrisă anterior. Pe lângă aceste metode, mai există o serie de posibilități dintre care permeația și difuzia sunt cele mai importante.

În lipsa acestora, există posibilități multiple de obținere a unor compuși gazoși, pe baza unor reacții cunoscute. Un exemplu important de generare *in situ* de compuși instabili, înaintea procesului de calibrare, este obținerea de amestecuri standard de peroxiacetat de nitril (PAN). Se utilizează succesiunea de reacții consecutive cu formarea de PAN:



Aceste reacții au loc într-un reactor în care se găsesc tuburi de permeație umplute cu Cl_2 , CH_3CHO și NO_2 , precum și o sursă de radiație în UV.

Oxidul de carbon poate fi obținut pe baza descompunerii acidului formic, în prezență de H_2SO_4 concentrat:



La fel, bioxidul de sulf se poate obține dintr-un sulfit în reacție cu un acid, protoxidul de azot prin descompunerea termică $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ (la 200°C), etc.

Metode de permeație

Toate metodele de permeație au la bază legea de difuzie Fick. Conform acestei legi, viteza de permeație a unui gaz (R) printr-o membrană permeabilă acestuia, de grosime L și suprafață A poate fi exprimată astfel:

$$R = DS(p_1 - p_2) \frac{A}{L}$$

, unde: D - coeficientul de difuzie;
 S - constanta de solubilitate;

p_1, p_2 - presiunile parțiale ale gazului pe cele două părți ale membranei.

Sistemele de permeație cunoscute pot fi împărțite în trei categorii¹⁰:

- i) sistem în două faze: lichid și vaporii săi sau gaz lichefiat și vaporii săi;
- ii) sistem în două faze: solid și vaporii săi la temperatura normală (ex: paraformaldehidă solidă în echilibru cu formaldehida gazoasă);
- iii) sistem unifazic: un gaz standard sau amestecul său cu un gaz inert la presiunea normală sau ridicată;

În diferitele variante de dispozitive de permeație (fig. 60 și 61) se folosesc următoarele materiale:

- teflon;
- cauciuc siliconic;
- polietilenă;
- polipropilenă;
- poliester;
- polifluorură de vinil;
- poliamide (ex. nylon).

Utilizarea dispozitivelor de permeație au la bază introducerea unui lichid volatil într-un tub de plastic inert, de unde acesta să se poată elibera prin dizolvare și permeație prin pereții tubului cu o viteză constantă și reproductibilă. Viteza de permeație depinde de proprietățile materialului din care este confecționat tubul, dimensiunile lui și temperatura. Dintre dispozitivele de permeație (fig. 60 și 61) cele mai utilizate sunt tuburile de

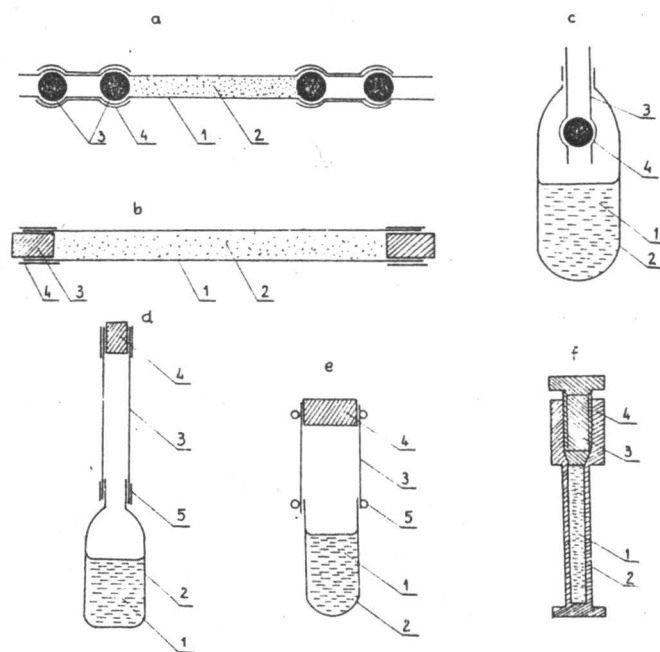


Fig. 60 Dispozitive de permeație¹¹.

(a) 1- tub din PTFE; 2 - component de măsurat; 3 - bilă inoxidabilă; 4 - manșon de întărire;

(b) 1,2 - idem (a); 3 - dop din PTFE; 4 - idem (a);

(c) 1 - component de măsurat, în stare lichidă; 2 - microfiolă; 3 - tub PTFE; 4 - bilă inoxidabilă;

(d) 1,2,3 - idem (c); 4 - dop din PTFE; 5 - manșon de întărire;

(e) 1 - component lichid; 2 - tub de sticlă; 3 - suprafață de permeație; 4 - idem (d); 5 - manșon de întărire inoxidabil;

(f) 1 - idem (e); 2 - tub din PTFE parțial permeabil; 3 - dop de PTFE filetat; 4 - partea tubului filetată.

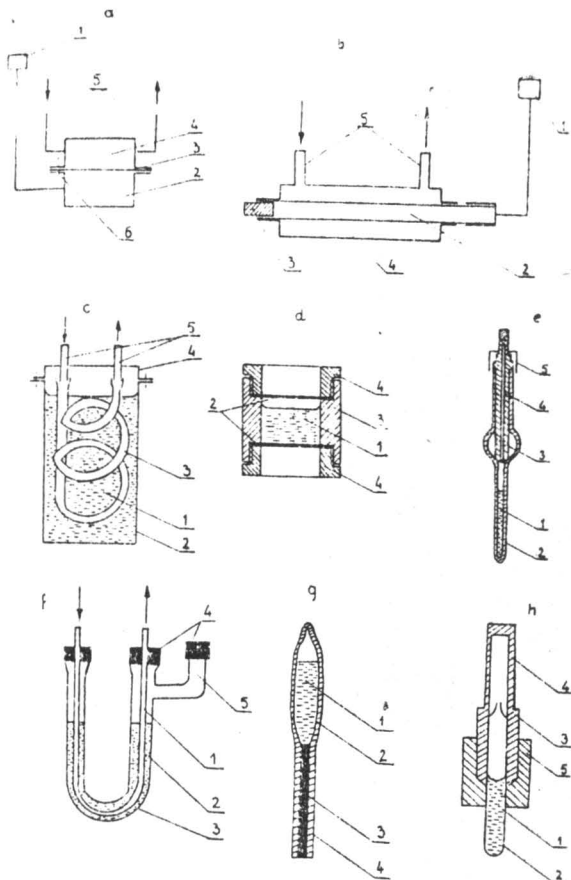


Fig.61 Alte dispozitive de permeație (în continuare la fig.60).

- (a) 1 - sursă cu component de măsurat; 2 - camera inferioară a dispozitivului; 3 - membrană permeabilă; 4 - camera superioară; 5 - intrare/ieșire gaz;
- (b) 1 - idem (a); 2 - tub PTFE; 3 - dop PTFE; 4 - cameră de purjare cu gaz de diluție; 5 - idem (a);
- (c) 1 - component lichid; 2 container; 3 - tub PTFE; 4 - capac; 5 - idem (a);
- (d) 1 - idem (c); 2 - membrane PTFE; 3 - parte cu orificii filetate; 4 - mufe de fixare;
- (e) 1 - idem (c); 2 - fiolă de sticlă; 3 - pană de PTFE cu suprafață permeabilă (în varf); 4 - canal în pană; 5 - capac de înșurubare;
- (f) 1 - tub PTFE; 2 - component; 3 - tub de sticlă în formă de U; 4 - dop; 5 - umplere;
- (g) 1 - idem (a); 2 - container de sticlă; 3 - membrană permeabilă; 4 - capilară de sticlă;
- (h) 1 - component lichid; 2 - idem (e); 3 - capac PTFE; 4 - partea permeabilă; 5 - corpul dispozitivului.

permeație. Ele au fost descrise pentru prima dată în 1966 de către O Keefe și Ortman¹¹, în aplicații privind generarea de amestecuri gazoase etalon pentru diverși componenți gazoși. Tuburile de permeație sunt produse și comercializate pe scară largă, iar aplicațiile lor curente sunt specificate, precum și condițiile experimentale de lucru: temperatură, materialul tubului, grosimea peretelui, viteza de permeație și timpul de viață. Un tub de permeație se realizează din PTFE sau un alt material, în care se închide un lichid sau un gaz. După o perioadă inițială de inducție de 1-3 săptămâni, viteza de permeație ajunge la o valoare constantă, dacă tubul este ținut la o temperatură constantă.

Metode de difuzie

Un lichid volatil este ținut într-un recipient descoperit, la o temperatură constantă, permițând evaporarea lichidului și difuzia vaporilor săi printr-un tub capilar, într-un curent gazos ce conține un gaz de diluție (aer standard). Cunoscând viteza de difuzie a vaporilor și debitul curentului gazos diluant se poate calcula concentrația amestecului gazos obținut.

BIBLIOGRAFIE

1. *Dictionar de informatică*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București (1981).
2. E.Cordoș, I.Marian, *Electronică pentru chimiști*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, p.15 (1978).
3. C.E.Shannon, *Bell Syst. Tech.J.*, 27, 379; 623 (1948).
4. D.Ionescu, *Codificare și coduri*, Ed.Tehnică, București, p.28 (1981).
5. V.David, *Revista de Chimie (București)*, 40, 428 (1989).
6. I.Petrică, V.Stefănescu, *Aspecte noi ale teoriei informației*, Ed. Academiei RSR, București, p.54 (1982).
7. V.David, *Rev.Roum.Chim.*, 32, 539 (1987).
8. S.Guiășu, R.Theodorescu, *Matematica și Informatica*, Ed.Științifică, București (1965).
9. V.David, P.Mărcuță, G.E.Baiulescu, *Revista de Chimie (București)*, 40, 528 (1989).
10. J.Namiesnik, *J.Chromat.*, 300, 79 (1984).
11. A.E.O Keefe, G.C.Ortman, *Anal.Chem.*, 38, 766 (1966).



Tiparul s-a executat sub c-da nr. 324/1997 la
Tipografia Editurii Universității din București

[illegible]

<https://biblioteca-digitala.ro> / <https://unibuc.ro>

ISBN - 973-575-136-4

Lei 7300