

SOLUȚII CONSTRUCTIVE ȘI TEHNOLOGICE PENTRU OPTIMIZAREA SISTEMELOR DE FRÂNARE ALE MATERIALULUI RULANT

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor
la Universitatea *Politehnica* Timișoara
în domeniul INGINERIE INDUSTRIALĂ
de către

ing. Mircea Adrian Dungan

Conducător științific:
Referenți științifici:

prof.univ.dr.ing.ec. Dumitru Țucu
prof.univ.dr. Csc László Sikolya
prof.univ.dr.ing. Ovidiu Tița
prof.univ.dr.ing. Liviu S. Bocîi

Ziua susținerii tezei: 14.02.2014

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|---------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 1. Automatică | 9. Inginerie Mecanică |
| 2. Chimie | 10. Știința Calculatoarelor |
| 3. Energetică | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 4. Ingineria Chimică | 12. Ingineria sistemelor |
| 5. Inginerie Civilă | 13. Inginerie energetică |
| 6. Inginerie Electrică | 14. Calculatoare și tehnologia informației |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 15. Ingineria materialelor |
| 8. Inginerie Industrială | 16. Inginerie și Management |

Universitatea *Politehnica* Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2014

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității *Politehnica* Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Prefață

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității desfășurate în cadrul Departamentului MMUT al Facultății de Mecanică din Universitatea *Politehnica* Timișoara.

Studiile doctorale m-au condus pe un nou drum al cunoașterii, spre o nouă etapă în procesele de optimizare constructivă și funcțională a sistemelor de frânare având ca principal criteriu determinarea particulelor în suspensie din mediul ambiant emise în timpul procesului de frânare a materialului rulant pe calea ferată, atât în stațiile de cale ferată cât și în curbe, orientarea spre acest criteriu pornind de la impactul major asupra stării de sănătate a populației.

Finalizarea tezei de doctorat reprezintă rezultatul palpabil al unei activități susținute desfășurate pe parcursul a peste trei ani, perioadă în care am avut șansa de a cunoaște și colabora cu oameni deosebiți spre care se îndreaptă acum gândurile mele de recunoștință, respect și prietenie.

Adresez respectuoase mulțumiri domnului Prof.dr.ing.ec. Tucu Dumitru, conducătorul științific al lucrării, pentru profesionalismul cu care m-a ghidat pe drumul către obținerea titlului de doctor în științe, pentru competența și permanenta îndrumare științifică, pentru sprijinul acordat pe întreaga perioadă de desfășurare a doctoratului cât și a elaborării tezei de doctorat.

Îi mulțumesc în mod deosebit d-lui Prof.dr. Béni Áron pentru sprijinul pe care mi l-a acordat în timpul studiului cât și al efectuării determinărilor experimentale, materializat printr-o colaborare fructuoasă, sugestii deosebit de utile, într-un cuvânt, printr-o permanentă susținere.

De asemenea, proiectele europene au fost șansa mea în procesul de formare științifică în cadrul ciclului de studii universitare de doctorat prin implementarea unor programe competitive.

Pe întreg parcursul ciclului doctoral am beneficiat de suportul material al proiectului strategic POSDRU/CPP107/DMI1.5/S/77265 cofinanțat din Fondurile Structurale Europene, inclusiv de o bursă de studiu atribuită tot prin acest proiect.

Calde mulțumiri adresez d-lui Prof.dr. László Sikolya, Csc.Mech.Engineer, Decanul Facultății de Inginerie și Agricultură și Director al Departamentului de Ingineria Transporturilor din cadrul Colegiului din Nyíregyháza, d-lui Prof.dr. József Jekö, precum și întregului colectiv al laboratorului, pentru sprijinul acordat pe parcursul celor 5 luni de stagiu la centrul de cercetare „Agricultural and Molecular Research Institute, College of Nyíregyháza” din Ungaria.

Familiei, prietenilor și tuturor colaboratorilor mei

Dungan, Mircea Adrian

Soluții constructive și tehnologice pentru optimizarea sistemelor de frânare ale materialului rulant

Teze de doctorat ale UPT, Seria 8, Nr. 56, Editura Politehnica, 2014, 174 pagini, 99 figuri, 35 tabele.

ISSN:1842-8967

ISBN:978-606-554-787-2

Cuvinte cheie: cale ferată, tren, curbă, stație, navetă, compozit, particule, poluare, PM_{10} , $PM_{2.5}$, frână, sabot de frână, garnitură frecare.

Rezumat,

Tema de cercetare este axată pe studiul influenței emisiei de particule în suspensie asupra mediului înconjurător datorate frânării trenurilor care circulă, în 24h, pe magistrala 900, pe secția de circulație Timișoara Nord – Lugoj și pe cale de consecință reducerea acestora prin optimizarea sistemului de frânare al materialului rulant.

Autorul tezei propune cercetarea amănunțită, atât teoretică cât și experimentală, a emisiei de particule în suspensie generate de transportul feroviar la frânarea materialului rulant atât în porțiunile curbe cât și în aliniament ale căii de rulare, în vederea optimizării constructive și funcționale a sistemelor de frânare.

Cercetarea proprie deschide o nouă direcție de abordare a ceea ce reprezintă poluarea mediului înconjurător datorată traficului feroviar, dezvoltând idea de bază care pornește de la premisa că există o influență negativă a emisiei de particule în suspensie generate la frânarea vehiculelor feroviare asupra mediului înconjurător.

CUPRINS

Cuprins.....	5
Lista abrevierilor folosite.....	7
Listă figuri.....	8
Listă tabele.....	11
Listă lucrări prezentate și/sau publicate în timpul perioadei de pregătire doctorală.....	12
Introducere.....	14
Capitolul 1 Stadiul actual al cercetărilor privind influența componentelor sistemului de frânare ale materialului rulant asupra mediului.....	19
1.1 Metode și modele utilizate la studiul emisiei particulelor în suspensie în mediul înconjurător datorate traficului feroviar	19
1.2 Concluzie.....	29
Capitolul 2 Studiul constructiv și funcțional al principalelor sisteme de frânare la materialul rulant de cale ferată	30
2.1 Particularități specifice ale sistemelor de frânare ale vagoanelor de călători aflate în dotarea SNTFC CFR CALĂTORI SA.....	30
2.2 Frânarea vehiculelor feroviare.....	37
2.2.1 Generalități.....	37
2.2.2 Sisteme de frânare utilizate la vehiculele feroviare.....	37
2.2.3 Proba de frână.....	38
2.2.4 Solicitarea termică a bandajelor la frânarea cu saboți în cazul frânării vehiculelor feroviare.....	39
2.2.5 Concluzie.....	39
Capitolul 3 Cercetări experimentale asupra prezenței metalelor grele în zonele critice de pe calea ferată.....	40
3.1 Planificarea cercetării.....	40
3.1.1 Schema de organizare a cercetărilor.....	41
3.2 Etapele de organizare și execuție a cercetărilor.....	42
3.2.1 Organizarea și desfășurarea experimentelor.....	42
3.3 Studiu privind influența poluării cu metale grele asupra mediului înconjurător.....	58
3.3.1 Determinarea conținutului în Co a mostrelor supuse analizei de laborator.....	59
3.3.2 Determinarea conținutului în Cd a mostrelor supuse analizei de laborator.....	63
3.3.3 Determinarea conținutului în Hg a mostrelor de apă supuse analizei de laborator.....	67
3.3.4 Determinarea conținutului în Zn a mostrelor supuse analizei de laborator.....	70
3.3.5 Determinarea conținutului în Pb a mostrelor supuse analizei de laborator.....	73

Capitolul 4 Analiza și interpretarea rezultatelor experimentale.....	77
4.1 Realizarea planului experimental.....	77
4.2 Corelația între frânarea materialului rulant și prezența metalelor grele...	87
4.2.1 Analiza funcției de poluare.....	92
4.2.2 Variația concentrațiilor relative.....	93
4.2.3 Analiza concentrațiilor.....	95
4.3 Interpretarea variațiilor obținute.....	96
4.4 Integrarea rezultatelor. Analiza prin experiment factorial.....	103
Capitolul 5 Concluzii generale. Contribuții personale.	
Perspective ale cercetării.....	118
5.1 Concluzii generale.....	118
5.2 Contribuții personale. Originalitatea cercetării.....	122
5.3 Perspective ale cercetării.....	122
Bibliografie.....	124
Anexa 1 Buletine de analiză pentru mostrele de apă, plante și sol	134
Anexa 2 Buletine de analiză pentru mostrele de compozit din garnitura de frecare.....	165

Lista abrevierilor folosite

ACGIH	Conferința Americană a Industriei de Igienă Guvernamentală
BoBo	Locomotivă cu două boghiuri motoare a câte 2 osii fiecare
Bo2	Automotor cu un boghiu motor de 2 osii și un boghiu purtător cu 2 osii
CEN	Comitetul european pentru standardizare
CE	Comisia europeană
DMU	Unități diesel multiple
DPM	Particule în suspensie rezultate din arderea combustibilului diesel
EPA	Agenția de protecție a mediului
IARC	Agenția internațională de cercetare a cancerului
ISO	Organizația internațională pentru standardizare
OMS	Organizația mondială a sănătății
PM	Particule în suspensie
PM ₁₀	Particule care trec într-un orificiu calibrat în conformitate cu norma EN 12341 cu un randament de separare de 50 % pentru un diametru aerodinamic de 10 μm
PM _{2.5}	particule care trec într-un orificiu calibrat în conformitate cu norma EN 12341 cu un randament de separare de 50 % pentru un diametru aerodinamic de 2.5 μm
ppm	Părți per million
UE	Uniunea europeană
UIC	Uniunea internațională a căilor ferate
UNIFE	Asociația industriei feroviare europene

Listă figuri

Figura 1.1	Conceptul de mediu.....	19
Figura 1.2	Compoziția tipică a particulelor în suspensie emise de un motor diesel al unei locomotive.....	23
Figura 1.3	Schemă stand.....	27
Figura 1.4	Tunel măsurare emisii de particule.....	28
Figura 1.5	Modelul cutiei negre tip Box-Wilson pentru emisia de particule în suspensie în mediul înconjurător datorate traficului feroviar...	28
Figura 2.1	Sabot de frână.....	30
Figura 2.2	Sabot de frână.....	31
Figura 2.3	Schema unui echipament de frână cu sabotți de frână.....	31
Figura 2.4	Schema echipamentului de frână cu disc.....	32
Figura 2.5	Garnitură de frecare.....	33
Figura 2.6	Port-garnitură: a) port-garnitură; b) boghiu; c) vedere de sus a port-garniturii.....	34
Figura 2.7	Variația coeficientului de frecare cu viteza.....	36
Figura 2.8	Procesul de formare al forței de frânare la acțiunea frânei cu sabot(a) și a celei cu disc(b).....	37
Figura 3.1	Schema de organizare a cercetărilor.....	42
Figura 3.2	Harta Căilor Ferate Române.....	43
Figura 3.3	Locații prelevare mostre pentru analiză de laborator.....	45
Figura 3.4	Reprezentarea grafică a metodei de prelevare propuse.....	46
Figura 3.5	Puncte prelevare mostre sol de la suprafață.....	47
Figura 3.6	a) frunze tuia; b) Gara Remetea Mare	47
Figura 3.7	a) frunze frasin; b) curbă șină cale ferată.....	48
Figura 3.8	a) frunze stejar; b) curbă șină cale ferată.....	48
Figura 3.9	Dozarea mostrelor pentru analiza de laborator.....	51
Figura 3.10	Cuptorul pentru dezagregarea probelor ETHOS One.....	52
Figura 3.11	Terminal 640.....	52
Figura 3.12	Flacoane marcate sterile.....	53
Figura 3.13	Pregătirea probelor pentru analiză.....	54
Figura 3.14	Spectrometru Varian Techtron SpectrAA-20 cu flacăra.....	56
Figura 3.15	Spectrometru Perkin-Elmer 4100 cu flacăra.....	56
Figura 3.16	Spectrometru Varian Techtron SpectrAA-20 cu cuptor de grafit.....	57
Figura 3.17	Spectrometru Perkin-Elmer 4100 cu cuptor de grafit.....	57
Figura 3.18	Injectia în flux.....	58
Figura 3.19	Spectrometru Perkin-Elmer FIAS-400.....	58
Figura 3.20	Schema algoritmului de determinare a conținutului în Co în mostrele prelevate.....	60
Figura 3.21	Dispozitiv dozare și mixare.....	61
Figura 3.22	Monitorizarea procesului de absorbție atomică cu cuptor de grafit la spectrometrul Varian SpectrAA-20.....	61
Figura 3.23	Curba calibrare Co.....	63
Figura 3.24	Schema algoritmului de determinare a conținutului în Cd în mostrele prelevate.....	64
Figura 3.25	Curba calibrare Cd.....	66
Figura 3.26	Curbă calibrare Cd.....	66
Figura 3.27	Monitorizarea procesului de absorbție atomică cu	

cuptor de grafit la spectrometrul Varian SpectrAA-20.....	67
Figura 3.28 Schema algoritmului de determinare a conținutului în Hg în mostrele prelevate.....	68
Figura 3.29 Curba calibrare Hg.....	69
Figura 3.30 a) Pregătire soluție purtătoare HCl; b) Plită cu agitator magnetic.....	70
Figura 3.31 Schema algoritmului de determinare a conținutului în Zn în mostrele prelevate.....	71
Figura 3.32 Curba calibrare Zn.....	73
Figura 3.33 Schema algoritmului de determinare a conținutului în Pb în mostrele prelevate.....	74
Figura 3.34 a) Curba calibrare Pb; b) Monitorizare proces absorbție atomică.....	76
Figura 4.1 Valori maxime determinate ale concentrației Co în mostrele de sol prelevate în zone critice de pe tronsonul de cale ferată Timișoara Nord-Lugoj.....	79
Figura 4.2 Valori maxime determinate ale concentrației Cd în mostrele de sol prelevate în zone critice pe tronsonul de cale ferată Timișoara Nord-Lugoj.....	79
Figura 4.3 Valori maxime determinate ale concentrației Zn în mostrele de sol prelevate în zone critice de pe tronsonul de cale ferată Timișoara Nord-Lugoj.....	80
Figura 4.4 Valori maxime determinate ale concentrației Pb în mostrele de sol prelevate în zone critice de pe tronsonul de cale ferată Timișoara Nord-Lugoj.....	80
Figura 4.5 Valori minime determinate ale concentrației Co în mostrele de sol prelevate în zone critice de pe tronsonul de cale ferată Timișoara Nord-Lugoj.....	81
Figura 4.6 Valori minime determinate ale concentrației Cd în mostrele de sol prelevate în zone critice de pe tronsonul de cale ferată Timișoara Nord-Lugoj.....	81
Figura 4.7 Valori minime determinate ale concentrației Zn în mostrele de sol prelevate în zone critice de pe tronsonul de cale ferată Timișoara Nord-Lugoj.....	82
Figura 4.8 Valori minime determinate ale concentrației Pb în mostrele de sol prelevate în zone critice de pe tronsonul de cale ferată Timișoara Nord-Lugoj.....	82
Figura 4.9 Garnitură de frecare BK7699.....	83
Figura 4.10 Schema algoritmului de determinare a conținutului în Pb în mostrele de compozit.....	84
Figura 4.11 Curba calibrare Pb.....	85
Figura 4.12 Funcția de poluare pentru plante.....	92
Figura 4.13 Funcția de poluare pentru sol.....	93
Figura 4.14 Variația concentrațiilor relative medii cu raza de curbură pentru plante.....	94
Figura 4.15 Variația concentrațiilor relative medii cu raza de curbură pentru sol.....	95
Figura 4.16 Variația concentrației Zn funcție de raza de curbură pentru plante.....	97
Figura 4.17 Variația concentrației Cd funcție de raza de curbură pentru plante.....	98

Figura 4.18	Variația concentrației Pb funcție de raza de curbură pentru plante.....	98
Figura 4.19	Variația concentrației Co funcție de raza de curbură pentru plante.....	99
Figura 4.20	Variația concentrației Zn funcție de raza de curbură pentru sol.....	100
Figura 4.21	Variația concentrației Cd funcție de raza de curbură pentru sol.....	100
Figura 4.22	Variația concentrației Co funcție de raza de curbură pentru sol.....	101
Figura 4.23	Variația concentrației Pb funcție de raza de curbură pentru sol.....	102
Figura 4.24	Variația concentrației Zn funcție de raza de curbură pentru apă.....	102
Figura 4.25	Schemă a experimentării de tip clasic pentru doi factori de influență.....	104
Figura 4.26	Schemă a experimentării de tip factorial 2^2 cu încercări în punctul central.....	104
Figura 4.27	Diagrama Pareto pentru concentrația de Zn în plante.....	107
Figura 4.28	Funcția de răspuns pentru concentrația de Zn în plante.....	107
Figura 4.29	Diagrama Pareto pentru concentrația de Cd în plante.....	108
Figura 4.30	Funcția de răspuns pentru concentrația de Cd în plante.....	108
Figura 4.31	Diagrama Pareto pentru concentrația de Pb în plante.....	109
Figura 4.32	Funcția de răspuns pentru concentrația de Pb în plante.....	109
Figura 4.33	Diagrama Pareto pentru concentrația de Co în plante.....	110
Figura 4.34	Funcția de răspuns pentru concentrația de Co în plante.....	110
Figura 4.35	Diagrama Pareto pentru suma concentrațiilor relative pentru plante.....	111
Figura 4.36	Funcția de răspuns pentru suma concentrațiilor relative pentru plante.....	111
Figura 4.37	Diagrama Pareto pentru concentrația de Zn în sol.....	112
Figura 4.38	Funcția de răspuns pentru concentrația de Zn în sol.....	112
Figura 4.39	Diagrama Pareto pentru concentrația de Cd în sol.....	113
Figura 4.40	Funcția de răspuns pentru concentrația de Cd în sol.....	113
Figura 4.41	Diagrama Pareto pentru concentrația de Pb în sol.....	114
Figura 4.42	Funcția de răspuns pentru concentrația de Pb în sol.....	114
Figura 4.43	Diagrama Pareto pentru concentrația de Co în sol.....	115
Figura 4.44	Funcția de răspuns pentru concentrația de Co în sol.....	115
Figura 4.45	Diagrama Pareto pentru suma concentrațiilor relative pentru sol.....	116
Figura 4.46	Funcția de răspuns pentru suma concentrațiilor relative pentru sol.....	116
Figura 5.1	Garnitură de frecare.....	119
Figura 5.2	Noul tip de garnitură de frecare.....	119
Figura 5.3	Structura părții active a garniturii de frecare.....	120
Figura 5.4	Dispozitiv de sesizare a uzurii maxime admise a garniturii de frecare.....	120
Figura 5.5	Structura buclei de fixare a dispozitivului de sesizare și avertizare a uzurii maxime.....	121
Figura 5.6	Microstructura dispozitivului de sesizare și avertizare a uzurii maxime admise a garniturii de frecare.....	121

Listă tabele

Tabel 1.1	Standardul expunerii ocupaționale conform ACGIH.....	22
Tabel 1.2	Compoziții tipice de particule în suspensie din fracțiuni de diferite dimensiuni măsurate în metrouri diferite.....	24
Tabel 1.3	Intervale tipice și valorile medii ale concentrațiilor masice de particule, $\mu\text{g m}^{-3}$, în fracțiuni de diferite dimensiuni, în diferite sisteme subterane, măsurate în interiorul trenului.....	25
Tabel 1.4	Intervale tipice și valorile medii ale concentrațiilor masice de particule, $\mu\text{g m}^{-3}$, în fracțiuni de diferite dimensiuni, în diferite sisteme subterane, măsurate în tunele și pe peroane.....	25
Tabel 3.1	Zonele critice selectate de pe ruta Timișoara Nord-Lugoj.....	43
Tabel 3.2	Valori determinate prin calcul ale distanței „d”.....	46
Tabel 3.3 a, b, c, d	Legendă semnificație paletă culori și codificare mostre prelevate.....	49
Tabel 3.4	Parametrii de funcționare ai spectrometrului Varian.....	62
Tabel 3.5	Parametrii de funcționare ai spectrometrelor Varian și Perkin-Elmer.....	65
Tabel 3.6	Parametrii de funcționare ai spectrometrului Perkin- Elmer...	69
Tabel 3.7	Parametrii de funcționare ai spectrometrelor Perkin-Elmer și Varian.....	72
Tabel 3.8	Parametrii de funcționare ai spectrometrului Varian.....	75
Tabel 4.1	Concentrații maxime determinate.....	78
Tabel 4.2	Concentrații minime determinate.....	78
Tabel 4.3	Parametrii de funcționare ai spectrometrului Varian.....	86
Tabel 4.4	Concentrații determinate ale metalelor grele în mostre de plante și sol.....	87
Tabel 4.5	Concentrații determinate ale metalelor grele în mostre de apă.....	88
Tabel 4.6	Valori medii pentru concentrația de metale grele în plante...	89
Tabel 4.7	Valori medii pentru concentrația de metale grele în sol.....	90
Tabel 4.8	Evaluarea funcției de poluare.....	91
Tabel 4.9	Variația concentrațiilor măsurate în plante relativ la sol.....	95
Tabel 4.10	Variația concentrațiilor relative în plante relativ la sol.....	96
Tabel 4.11	Valorile parametrului α funcție de numărul k al factorilor de influență analizați și de numărul N_0 de măsurări efectuate în centrul programului.....	105
Tabel 4.12	Programul experimental pentru plante.....	106
Tabel 4.13	Programul experimental pentru sol.....	106
Tabel 4.14	Metoda ANOVA și modelul matematic pentru plante Zn.....	107
Tabel 4.15	Metoda ANOVA și modelul matematic pentru plante Cd109.....	108
Tabel 4.16	Metoda ANOVA și modelul matematic pentru plante Pb.....	109
Tabel 4.17	Metoda ANOVA și modelul matematic pentru plante Co.....	110
Tabel 4.18	Metoda ANOVA și modelul matematic pentru plante sumă.....	111
Tabel 4.19	Metoda ANOVA și modelul matematic pentru sol Zn.....	112
Tabel 4.20	Metoda ANOVA și modelul matematic pentru sol Cd.....	113
Tabel 4.21	Metoda ANOVA și modelul matematic pentru sol Pb.....	114
Tabel 4.22	Metoda ANOVA și modelul matematic pentru sol Co.....	115
Tabel 4.23	Metoda ANOVA și modelul matematic pentru sol sumă.....	116

Listă lucrări prezentate și/sau publicate în timpul perioadei de pregătire doctorală

A. Lucrări publicate în cadrul unor conferințe/ jurnale cotate ISI

[Dungan2010a]L.I. Dungan, I.Ionel, M.A. Dungan, F. Iacobescu, 2010, "Research concerning thermal stress of bandages on block braking in case of braking stop", 8th WSEAS International Conference on ENVIRONMENT, ECOSYSTEMS and DEVELOPMENT(EED'10), Vouliagmeni, Athens, Greece, December 29-31, pag.168-171, ISBN:978-960-474-261-5; ISSN:1792-7374, ISI

[Dungan2012a]M.A. Dungan, L.I. Dungan, 2012, "Improvement the comfort of the passengers from a U.I.C. passenger car type B11 using basaltic fibers cloth like insulation material on ceiling", Journal of Environmental Protection and Ecology 13, Issue.4, pag. 2291-2301, ISSN:1311-5065 , ISI

[Dungan2012b]M.A. Dungan, D. Țucu, L.I. Dungan, 2012,"Nanoparticles emissions from railway traffic. Analysis in Banat region", Conference proceedings: NANOCON 2012, October 23-25, Brno, Czech Republic, pag.659-665, ISBN:978-80-87294-32-1, ISI

B. Lucrări publicate în cadrul unor reviste BDI

[Dungan2011b]M.A. Dungan, L.I. Dungan, 2011, „Emissions of particulate matter from railways-an overview”, BULETINUL AGIR, ISSN:1224-7928, Editura AGIR, Romania, ANUL XVI, Supliment/2011, pag.32, BDI

[Dungan2013b]L.I. Dungan, M.A. Dungan, I.Vetres, I.Ionel, 2013, "Experimental research on air pollution in specific areas of rail traffic", BULETINUL AGIR , Supliment 1/2013, pag:146-149, ISSN L:1224-7928, Editura AGIR, BDI

C. Lucrări publicate în cadrul unor conferințe BDI

[Dungan2010b]L.I. Dungan, D. Stepan, I. Ionel, M.A. Dungan, 2010, "Research on noise reduction using different insulation materials in building passengers cars", BALKAN ENVIRONMENTAL ASSOCIATION B.E.N.A, INTERNATIONAL WORKSHOP, GLOBAL AND REGIONAL ENVIRONMENTAL PROTECTION Volume 2, Ed. Politehnica, pag. 129-132, ISBN:978-606-554-210-5

[Dungan2011a]M.A. Dungan, I. Ionel, L.I. Dungan, 2011, „Research concerning thermal stress in case of stop and duration braking of electric locomotives EA-060 type”, International journal of systems applications, engineering&development; ISSN:2074-1308; Issue 3, Volume 5, pag.428-435

[Dungan2013a]M.A. Dungan, D. Țucu, J. Jekó, 2013, "Nonconventional method for evaluating particulate matter and/or composites pollution in critical areas of railway track", Conference proceedings: ICNcT 2013, 12-15 June, Sibiu, Romania, 5 pagini, ISBN:978-80-87294-32-1; Nonconventional Technologies Review Romania, December, 2013, pag.42-45, B+

D. Participări la conferințe științifice în timpul perioadei de pregătire doctorală

1. GLOREP'2010, Timișoara, Romania, 26-28 Noiembrie, 2010
2. 8th WSEAS International Conference on ENVIRONMENT, ECOSYSTEMS and DEVELOPMENT(EED'10),Vouliagmeni, Athens, Greece, December 29-31, 2010
3. Proceedings of the 7th International Conference INTEGRATED SYSTEMS FOR AGRI-FOOD PRODUCTION, SIPA'11, November 10-12, 2011, Nyiregyhaza, Hungary
4. 4th International Conference NANOCON 2012, Octomber 23-25, 2012, Brno, Czech Republic
5. Proceedings of Conference OTEM 2013, 11-12 June, 2013-Timișoara, Romania
6. 16th International Conference of Nonconventional Technologies 2013, 12-15 June, 2013, Sibiu, Romania

Introducere

În toată Europa sistemul feroviar se dezvoltă numai pe baza unor programe atent documentate și discutate, care au la bază previziuni ale evoluției generale a transporturilor pe o perioadă de 10-15 ani.

Preocupările Comunității Europene pentru dezvoltarea transportului sunt multiple ca dimensiuni. O direcție este dezvoltarea transportului intermodal, printre programele care s-au materializat recent fiind și programul Marco Polo.

10 organizații feroviare internaționale – Comunitatea Căilor Ferate Europene (CER), European Barge Union (EBU), European Federation of Inland Ports (EFIP), Asociația Europeană de Transport Intermodal (EIA), Asociația Managerilor de Infrastructură Feroviară (EIM), Asociația Europeană de Transport de Marfă (ERFA), Inland Navigation Europe (INE), Centrul de Promovare a Navigației de Scurt Parcurs Flandra (SSS), Uniunea Internațională a Proprietarilor de Vagoane (UIP) și Uniunea Internațională a Companiilor de Transport Intermodal Șosea-Cale Ferată (UIRR) – au prezentat o inițiativă comună de susținere a acestui proiect.

Este cunoscut faptul că în prezent pe continentul european sectorul rutier deține rolul principal pe piața transporturilor, fiind preconizată o continuă evoluție ascendentă. Ori, creșterea aglomerării căilor rutiere de circulație reprezintă un real pericol, atât prin gradul înalt de poluare, cât și prin efectele sociale pe care le produce. În plus, cu ocazia Protocolului de la Kyoto a fost adusă în discuție și teama că Europa nu va reuși să transfere transportul de mărfuri către acele moduri de transport care protejează mediul – cel feroviar, cel fluvial sau cel maritim.

Programul Marco Polo a fost creat tocmai pentru a înlesni acest transfer, având menirea să asigure un cadru propice pentru dezvoltarea transportului intermodal ale cărui efecte urmează să fie identificate și analizate din punct de vedere științific. De aceea, Marco Polo nu se limitează la acordarea unor ajutoare financiare doar pentru îmbunătățirea și înțelegerea rolului transportului intermodal ci și pentru crearea unor structuri durabile de transport, într-un mediu acceptabil din punct de vedere social și al protecției mediului ambiant.

De asemenea, a fost semnat într-un cadru oficial în prezența reprezentanților Comisiei Europene, memorandumul de înțelegere pentru crearea celui de-al VIII-lea coridor paneuropean de transport intermodal. Documentul a fost semnat de miniștrii de resort din Albania, Bulgaria, Macedonia, Grecia, Italia și Turcia, țări pe teritoriul cărora trece acest coridor.

Conform prevederilor Conferinței de la Helsinki din 1997, traseul coridorului VIII este următorul: Durres – Tirana – Skopje – Sofia – Varna, de unde se ramifică alte legături. Urmând această rută, coridorul face legătura între Italia și Turcia, iar prin dezvoltarea sa va contribui la stabilizarea situației din Balcani, la strângerea relațiilor dintre Uniunea Europeană și țările din zonă, precum și la înlesnirea procesului de aderare la UE a țărilor din sud-estul Europei.

O dată semnat acest memorandum, fiecare țară urmează să facă eforturi susținute pentru realizarea coridorului care va fi extrem de important și din punctul de vedere al protecției mediului. De asemenea, memorandumul prevede că statele interesate să colaboreze intens pentru armonizarea lucrărilor ce urmează a se desfășura pentru punerea în operă a acestei importante artere feroviare

Strategia Companiei Naționale de Căi Ferate "CFR"- SA cuprinde multe proiecte referitoare la dezvoltarea și modernizarea infrastructurii feroviare din România în concordanță cu standardele europene, în scopul

asigurării compatibilității și a interoperabilității acestora cu sistemul de transport feroviar european.

În acest context, se poate aprecia că tema de cercetare aleasă este de actualitate și aduce un plus de valoare științifică prin continuarea cercetărilor privind influența transportului pe calea ferată, cu toate implicațiile sale, asupra poluării mediului înconjurător, în vederea optimizării constructive a ansamblurilor și subansamblurilor sistemului de frânare al materialului rulant de cale ferată.

Actualmente există o preocupare crescândă în ceea ce privește poluarea mediului ambiant prin emisiile poluante generate de activitățile de transport.

Astfel, în Europa, transportul pe șosea generează aproximativ 25% din emisiile de CO₂, iar calea ferată contribuie cu 0.6% prin emisiile nocive ale motoarelor diesel de pe locomotivele diesel și mai puțin de 2% prin producerea electricității necesare locomotivelor electrice aflate în exploatare.

Expertii de la Grupul Interguvernamental privind schimbările climatice consideră că prin creșterea concentrației de CO₂ în atmosferă se ajunge la amplificarea efectului de seră, ceea ce la rândul său va duce inevitabil la încălzirea globală a planetei.

România s-a angajat să-și reducă emisiile de gaze cu efect de seră cu 8% față de nivelul anului 1989 în timpul primei perioade de angajament a Protocolului de la Kyoto, cuprinsă între anii 2008-2012.

Preocupările oamenilor de știință legate de poluarea mediului înconjurător se concentrează în continuare doar asupra emisiilor de poluanți atmosferici și respectiv zgomot.

Conform celor mai recente date, transportul de mărfuri și de călători pe calea ferată este considerat ca fiind unul dintre mijloacele de transport cele mai ecologice. Cu toate acestea și în domeniul transportului feroviar se fac cercetări pentru reducerea poluării.

Ca principale surse de emisie sunt considerate a fi gazele de eșapament provenite de la motoarele diesel ale locomotivelor aflate în exploatare, în principal oxizi de azot (NO_x), particule în suspensie și gaze cu efect de seră, care sunt considerate critice, afectând în mod deosebit starea de sănătate a populației.

La noi în țară nu s-au făcut cercetări în acest sens și de aceea autorul tezei propune cercetarea amănunțită, atât teoretică cât și experimentală, a emisiei de particule în suspensie generate de transportul feroviar la frânarea materialului rulant atât în porțiunile curbe cât și în aliniament ale căii de rulare, în vederea optimizării constructive și funcționale a sistemelor care le generează – sistemele de frânare.

Tema de cercetare este axată pe studiul influenței emisiei de particule în suspensie asupra mediului înconjurător datorate frânării trenurilor care circulă pe magistrala 900 în 24h, pe secția de circulație Timișoara Nord – Lugoj și pe cale de consecință reducerea acestora prin optimizarea sistemului de frânare al materialului rulant.

Obiectiv general

- Optimizarea constructivă și tehnologică a elementelor sistemului de frânare al materialului rulant de cale ferată prin analiza complexă și reducerea poluării mediului datorate frânării în zonele critice de pe calea ferată ca urmare a elaborării și utilizării unor metode și modele aplicabile industrial.

Obiective specifice ale tezei

- Elaborarea unor metode de evaluare a stării de poluare și impactului traficului feroviar asupra mediului înconjurător.
- Identificarea factorilor care influențează poluarea și evaluarea efectelor acestora asupra mediului adiacent căilor de transport feroviar.
- Evaluarea și identificarea soluțiilor privind optimizarea sistemului de frânare al materialului rulant feroviar în baza criteriului de poluare a mediului înconjurător.
- Instrumente și modalități pentru implementarea soluțiilor optime propuse anterior în construcția materialului rulant, abordate drept componente esențiale ale sistemului de transport feroviar.

Prin lipsa de date esențiale privind emisiile de particule nocive în atmosferă, devine clar că o evaluare a impactului asupra mediului nu poate fi în prezent pe deplin stabilită, autorul tezei avansează ipoteza că există o corespondență în ceea ce privește concentrația de particule nocive în suspensie și fenomenul de frecare excesivă care apare la frânarea vehiculelor feroviare între bandajul roții-sabot de frână și discul de frână al roții monobloc-garnitura de frecare.

Teza de doctorat, extinsă pe 175 pagini, este structurată pe 5 capitole, prefață, introducere, 2 anexe și o listă bibliografică, conținând un număr de 99 figuri și 35 tabele. Lista bibliografică cuprinde 110 titluri, semnalându-se prezența unor lucrări reprezentative de dată recentă apărute în publicații de prestigiu din străinătate precum și adrese de internet accesate.

Introducerea cuprinde încadrarea și justificarea tematicii care constituie obiectul tezei de doctorat în contextul stadiului actual al influenței transportului pe calea ferată, cu toate implicațiile sale, asupra poluării mediului înconjurător cât și perspectivele privind direcțiile ulterioare de cercetare.

Capitolul 1 având ca obiect stadiul actual al studiilor privind influența componentelor sistemelor de frânare ale materialului rulant în procesul de poluare a mediului înconjurător în zonele critice ale căii ferate, prezintă metode și modele utilizate în studiul generării particulelor în suspensie preluate din diverse publicații de specialitate. Acesta se încheie cu prezentarea modelului cutiei negre de tip Box-Wilson propus de către autorul tezei în vederea studiului emisiei de particule în suspensie în mediul înconjurător datorate traficului feroviar.

Capitolul 2 se referă la studiul constructiv și funcțional al principalelor sisteme de frânare de la materialul rulant de cale ferată. Primul subcapitol face o trecere în revistă a particularităților specifice ale sistemelor de frânare ale vagoanelor de călători aflate în dotarea SNTFC CFR CĂLĂTORI SA. Cel de al doilea subcapitol se referă la frânarea vehiculelor feroviare, cuprinzând generalități, descrierea sistemelor de frânare utilizate la vehiculele feroviare cât și a probei de frână, încheind acest subcapitol cu analiza fenomenului de solicitare termică a bandajelor roților materialului rulant la frânarea cu saboți, studiu ce se regăsește în detaliu într-una din lucrările științifice deja publicate, cât și concluziile desprinse.

Capitolul 3, pe deplin original, reunește toate informațiile legate de cercetările experimentale privind influența frânării materialului rulant în zonele critice de pe calea ferată asupra procesului de poluare a mediului înconjurător. Acest capitol, reprezentând partea aplicativă a tezei, este organizat pe 3 subcapitole mari în care se prezintă în ordine: planificarea cercetării cu schema de organizare a cercetărilor, etapele de organizare și execuție a cercetărilor respectiv obținerea rezultatelor experimentale, analiza și interpretarea acestora. Studiul privind influența poluării cu metale grele nocive asupra mediului înconjurător face și el

obiectul unuia din subcapitolele menționate anterior cuprinzând date despre prelevarea mostrelor respectiv pregătirea acestora pentru analiza de laborator cât și descrierea detaliată a aparatului de laborator precum și a metodelor de determinare a prezenței urmelor de metale grele din eșantioanele prelevate.

Capitolul 4 este dedicat în întregime analizei și interpretării rezultatelor determinărilor experimentale. În acesta, autorul tezei alocă o bună parte prezentării sursei identificate de către acesta ca fiind cea care poluează mediul înconjurător cu metale grele și în speță Pb, descriind pe larg modul de prelevare a probelor, pregătirea acestora pentru analiza de laborator, metoda de analiză utilizată cât și interpretării statistice a rezultatelor determinărilor experimentale.

Concluziile formulate pe parcursul acestui capitol sunt de o deosebită utilitate atât pentru companiile de transport feroviar ce activează pe teritoriul României cât și pentru cei de la Agenția Națională pentru Protecția Mediului.

Capitolul 5 al tezei (de asemenea original), prezintă și două soluții tehnice pentru limitarea emisiilor de metale grele datorate traficului feroviar, finalul acestui capitol cuprinzând concluziile generale ale tezei de doctorat, prezentarea sistematizată a contribuțiilor originale ale autorului precum și reliefaarea direcțiilor și perspectivelor oferite de lucrarea de față pentru continuarea cercetărilor și aplicarea rezultatelor și a experienței obținute.

Cele 2 anexe ale tezei de doctorat oferă o serie de elemente și rezultate de detaliu, referitoare la rezultatele înregistrate ale determinărilor experimentale ale prezenței metalelor grele în mostrele de apă, sol și plante respectiv compozit supuse analizei de laborator prin metoda spectrometriei de absorbție atomică.

O parte a rezultatelor obținute în cadrul tezei au fost publicate, iar restul sunt în curs de publicare, în reviste de prestigiu și în volumele unor manifestări științifice din străinătate sau din țară [Dungan2010a], [Dungan2010b], [Dungan2011a], [Dungan2011b], [Dungan2012a], [Dungan2012], [Dungan2013a], [Dungan2013b]. Dintre cele 8 lucrări 3 sunt publicate la conferințe/jurnale cotate ISI, 3 la conferințe BDI și 2 în reviste indexate BDI.

Analizele teoretice și practice realizate în cadrul tezei de doctorat, precum și rezultatele obținute, deschid o serie de perspective și direcții de continuare și aprofundare ulterioară a cercetărilor în domeniu:

- Cercetarea proprie deschide o nouă direcție de abordare a ceea ce reprezintă poluarea mediului înconjurător datorată traficului feroviar, dezvoltând ideea de bază care pornește de la premisa că există o influență negativă a emisiei de particule în suspensie generate la frânarea vehiculelor feroviare asupra mediului înconjurător, în vederea introducerii și implementării în România a unui sistem de taxare a « poluatorilor » feroviari. Astfel, operatorii feroviari vor plăti o taxă de poluare a mediului asemenea celei plătite de transportatorii rutieri, ceea ce conduce automat la legiferarea unor norme ce cuprind valorile maxim admise ale emisiilor poluante asociate traficului feroviar, norme ce ulterior vor fi preluate și de către cei din Uniunea Europeană.

- Se crează astfel un mediu financiar echitabil cu o abordare inedită a taxelor de poluare. Taxele de poluare trebuie restructurate în sensul unei aplicări mai generalizate a principiilor poluatorul plătește.

- În vederea studierii generării particulelor în suspensie de către materialul rulant aflat în exploatare, la frânarea acestuia atât în aliniament cât și în curbe, este imperios necesară studierea materialelor utilizate la confecționarea saboților de frână, a garniturilor de frecare respectiv a materialelor propuse pentru noul tip de garnitură de frecare.

- De asemenea, datorită acestui fapt, și producătorii de saboți de frână sau garnituri de frecare vor căuta să dezvolte cele mai fiabile soluții în ceea ce privește alegerea materialelor utilizate la confecționarea acestora, astfel încât în compoziția acestora să nu se regăsească metale grele de genul celor evidențiate de către autorul tezei, nocive atât pentru mediul înconjurător cât și pentru sănătatea populației.

- Totodată, înnoirea parcului de material rulant feroviar reprezintă una dintre căile de a atinge obiectivul instituirii unui transport durabil. Această măsură, ce conține componente tehnice, economice și legislative, va asigura o sporire a siguranței în exploatare, reducerea tuturor factorilor de poluare, în special chimică și fonică, randamente energetice sporite precum și un confort sporit.

Capitolul 1

Stadiul actual al cercetării privind influența componentelor sistemelor de frânare ale materialului rulant asupra mediului

1.1 Metode și modele utilizate la studiul emisiei particulelor în suspensie în mediul înconjurător datorate traficului feroviar

Mediul este derivat din cuvântul francez "Environner", ceea ce înseamnă să înconjoare sau înconjoară. Toate entitățile biologice și non-biologice care ne înconjoară sunt incluse în mediu.

Conform Environment (Protection) Act din 1986, mediul include toate împrejurimile fizice și biologice ale unui organism, împreună cu interacțiunile lor. Mediul este astfel definit ca "suma totală de apă, aer, sol și interacțiunile care există între ele respectiv cu ființele umane, alte organisme vii și materiale"; acesta este prezentat schematic în figura 1.1[64].

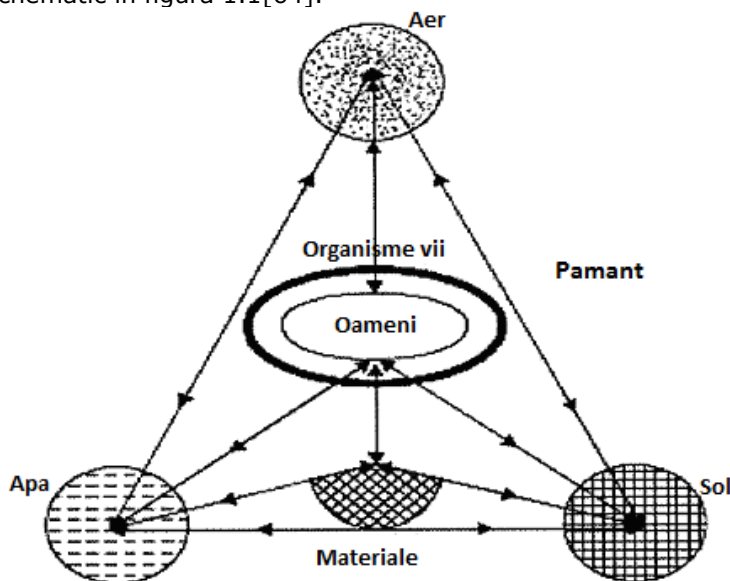


Figura 1.1 Conceptul de Mediu [64]

Recent, mai multă atenție a fost acordată influenței particulelor în suspensie din mediu asupra sănătății omului. Este recunoscut faptul că în prezent sectorul transporturilor reprezintă o sursă majoră de particule în suspensie din aer. Pe lângă emisiile atmosferice provenite de la motoare, suprafețele supuse unei frecări de contact prin glisare sunt, de asemenea, o sursă semnificativă de particule în suspensie, denumite generic în continuare particule non-evacuare.

Prin urmare, o analiză a literaturii de specialitate a fost efectuată pentru a rezuma cunoștințele actuale în ceea ce privește concentrația și distribuția de particule nocive în suspensie din mediul înconjurător.

Emisiile de particule sunt un dezavantaj al transportului feroviar. Atât emisiile de noxe cât și de particule care nu au nici o legătură cu cele provenite din evacuarea gazelor de eșapament de la motorul diesel de pe locomotivele diesel sunt luate în considerare atunci când se analizează caracteristicile particulelor (de exemplu, dimensiune, morfologie, compoziție), efecte adverse asupra sănătății, legislația în vigoare respectiv soluții disponibile și propuneri pentru reducerea emisiilor de astfel de particule în suspensie.

S-a descoperit faptul că doar câteva studii limitate au examinat efectele adverse asupra sănătății ale emisiilor de particule non-evacuare (datorate fenomenului de frânare) și că nu există o legislație relevantă, fapt ce justifică continuarea cercetărilor în acest domeniu.

Prima linie comercială de transport feroviar a apărut în Marea Britanie între 1804 și 1812, transportul efectuându-se prin intermediul unor locomotive cu abur care rulau pe șine din fier turnat.

În prezent, ambele sisteme de transport (auto și feroviar), sunt recunoscute ca fiind surse de emisie de particule în suspensie. Cu toate acestea, cercetarea în domeniu precum și legislația în vigoare pentru limitarea emisiilor de particule generate de transportul feroviar este semnificativ redusă, iar măsuri eficiente privind acest aspect încă nu au putut fi luate din cauza lipsei de cunoștințe relevante din acest domeniu.

Transportul feroviar implică diverse surse de emisie de particule, vehiculele feroviare fiind una dintre principalele surse de particule din aerul pe care îl respirăm în permanență.

Emisiile de noxe din gazele de evacuare precum și emisiile de particule non-evacuare sunt două categorii de emisii de particule de la vehiculele feroviare iar cercetările privind acestea au fost demarate doar în ultimii ani.

Scopul prezentării stadiului actual al cercetării este de a lămuri câteva aspecte ale problemelor evidențiate și anume:

- legislația în vigoare și standardele impuse.
- efecte adverse ale particulelor asupra sănătății populației.
- caracteristicile particulelor (de ex.: dimensiunea, morfologia, concentrația masică și compoziția).
- strategiile actuale de reducere a emisiilor acestor particule.

În lucrările selectate pentru revizuire sunt luate în considerare atât emisiile de noxe din gazele de evacuare precum și emisiile de particule non-evacuare.

Se poate remarca faptul că cele mai multe studii legate de emisiile de particule non-evacuare au examinat căile ferate care utilizează cu precădere ramele electrice sau locomotivele electrice respectiv rame de metrou, în timp ce cele mai multe studii ale emisiilor de noxe din gazele de evacuare au examinat acele sisteme de căi ferate care utilizează cu precădere locomotivele diesel, unitățile diesel multiple (DMU) sau alte vehicule diesel.

Pentru o revizuire integrală a literaturii de specialitate, Cooper [21] a sugerat următoarele cinci etape și anume:

- definirea problemei și a ipotezelor;
- stabilirea strategiei de colectare a datelor și selectarea canalelor multiple;
- evaluarea datelor preluate pentru stabilirea acelor care vor fi utilizate în revizuire;
- analiza literaturii de specialitate revizuite;
- raportarea rezultatelor.

Căutarea computerizată după cuvinte cheie a fost utilizată ca tehnică rapidă și eficientă pentru examinarea cu precădere a literaturii de specialitate. Pentru a compensa această acoperire limitată s-au trecut în revistă atât reviste tehnice cât și rapoarte, dizertații sau teze de doctorat.

Cuvintele cheie utilizate pentru căutare au fost: subteran, metrou, cale ferată, tren, locomotivă, peron, navetă, compartiment, particule, ventilație, PM₁₀, PM_{2.5}, frână, sabot de frână și garnitură frecare.

De asemenea, a fost examinată o parte importantă atât din legislația europeană cât și internațională legată de acest aspect. Atât SUA cât și UE au emis directive clare care stabilesc standarde pentru emisiile de gaze de la locomotive și automotoare diesel.

Aceste standarde se concentrează în mod special pe controlul masei de hidrocarburi emise, NO_x, CO și PM [g] raportate pe unitatea de putere [kW].

În SUA, agenția pentru protecția mediului EPA utilizează trei abordări distincte pentru controlul și reducerea emisiilor de noxe generate de traficul feroviar: înăsprirea standardelor de emisie pentru locomotivele existente, specificarea pe termen scurt a emisiilor motoarelor de la locomotivele nou construite și determinarea standardelor pe termen lung în aplicarea unui tratament eficient de tratare a gazelor de evacuare începând din anul 2015.

În UE, legislația care reglementează emisiile de gaze de evacuare de la locomotive a intrat în vigoare în 2004. În aprilie 2004 Directiva 97/68/CE a fost revizuită iar Directiva 2004/26/CE a fost introdusă, urmată fiind apoi de Directiva 2012/46/UE din 06.12.2012 publicată în Jurnalul oficial al UE 353/21.12.2012.

Acest standard stabilește valorile limită pentru utilajele de cale ferată, inclusiv unități diesel multiple DMU și respectiv locomotive, ținând cont de puterea dezvoltată de către acestea.

În ceea ce privește efectele adverse asupra sănătății oamenilor, doar în ultimii ani aceste aspecte au fost luate în considerare în detaliu. Astfel, expunerea la emisiile de gaze de evacuare a fost considerată ca fiind unul din factorii cu efect cancerigen asupra oamenilor atât de către EPA, OMS respectiv IARC.

De asemenea, conform EPA, expunerea pe termen scurt la emisiile de gaze de evacuare de la motoarele diesel au fost asociate cu: iritații ale ochilor, gâtului și respectiv nasului, simptome respiratorii (tuse și flegmă) sau simptome neurofiziologice (dureri de cap, amețeală, greață, vărsături și amorțeală sau furnicături la nivelul extremităților).

Un alt factor important atunci când se analizează emisiile de gaze de evacuare de la motoarele diesel este funinginea, care este recunoscută ca un element cancerigen de către IARC.

În prezent, nici o legislație nu reglementează emisiile de particule non-evacuare și în cele mai multe cercetări din acest domeniu s-au comparat nivelurile măsurate cu valorile limită pentru calitatea aerului în atmosferă sau a standardelor conform ACGIH (vezi tabelul 1.1), standarde ce ajută la protejarea sănătății oamenilor în timpul expunerii la substanțe nocive naturale sau produse chiar de către aceștia.

Tabel 1.1 Standardul expunerii ocupaționale conform ACGIH [5]

Substanța	Nr.înregistrare bază date citări Chemical Abstracts	Media ponderată în timp calculată pentru 8h/zi, valori limită(mg m⁻³)
Fier	7439-89-6	5
Nichel	7440-02-0	0.2 compus insolubil 10 metal/elementar
Crom	7440-47-3 7440-47-3 13765-19-0 7789-06-2 7758-97-6	0.5 crom (III) 0.05 compuși solubili de crom (VI) 0.01 compuși insolubili de crom (VI) 0.001 calciu cromat 0.0005 stronțiu cromat 0.012 plumb cromat
Molibden	7439-98-7	10 metal/ insolubil/ fracțiune inhalabilă 3 metal/ insolubil/ fracțiune respirabilă 0.5 metal/ solubil/ fracțiune respirabilă
Mangan	7439-96-5	0.2 fracțiune inhalabilă 0.02 fracțiune respirabilă
Siliciu	7440-21-3	5 fracțiune inhalabilă 0.1 fracțiune respirabilă
Cobalt	7440-48-4	0.02
Cadmium	7440-43-9	0.01 fracțiune inhalabilă 0.002 fracțiune respirabilă
Aluminiu	7429-90-5	10 fracțiune inhalabilă 1 fracțiune respirabilă
Titan	7440-32-6	10
Zinc	7440-66-6	2
Staniu	7440-31-5	2
Zirconiu	10101-52-7	5
Calciu	7789-78-8	10 fracțiune inhalabilă 3 fracțiune respirabilă
Pentaoxid de	1314-62-1	0.05
Barium	7440-39-3 7727-43-7	0.5 10 sulfat de bariu
Cupru	7440-50-8	1 praf 0.2 fum 0.05 fracțiune respirabilă
Plumb	7439-92-1	0.05
Antimoniu	1345-04-6	0.5
Arsenic	7440-38-2	0.01
Carbon	7440-44-0	10 fracțiune inhalabilă 3 fracțiune respirabilă
DPM	58-32-2	

Obs: Frațiunea inhalabilă de particule din aer în aerul înconjurător care pot penetra sistemul respirator prin gura sau nas a fost numit fracțiunea inhalabilă. O parte din particule inhalabile care ar putea ajunge profund în plămâni și alveole reprezintă fracțiunea respirabilă.

Emisiile de gaze de evacuare de la motoarele diesel sunt dependente de puterea motorului, turație și grad de tehnologizare, precum și de tipul și compoziția elementară a combustibililor și a lubrifianților utilizați. În emisiile de particule non-evacuare, factorii operaționali (de exemplu: sarcina pe osie, viteza trenului, etc.), specificațiile tehnice ale vehiculelor feroviare (de exemplu: tipul boghiului, sistemul de frânare, etc.) precum și specificațiile tehnice ale infrastructurii (de exemplu: tipul de cale ferată, structurile de zidărie, etc.) influențează caracteristicile particulelor în cauză.

În plus, condițiile meteorologice, caracteristicile instrumentelor utilizate și tehnicile de măsurare sunt factori suplimentari care influențează rezultatele pentru emisiile de gaze de eșapament și respectiv particule non-evacuare [77].

Conform lui Kittelson [66], carbonul reprezintă componenta principală în gazele de evacuare de la motoarele diesel. Alte componente sunt: SO₂, SO₃, și H₂O. Fe, Mg, Ca, Cu, Zn, Pt, Pd, și Rh sunt elemente comune detectabile în funinginea rezultată din emisiile de gaze de evacuare de la motoarele diesel (v. figura 1.2)

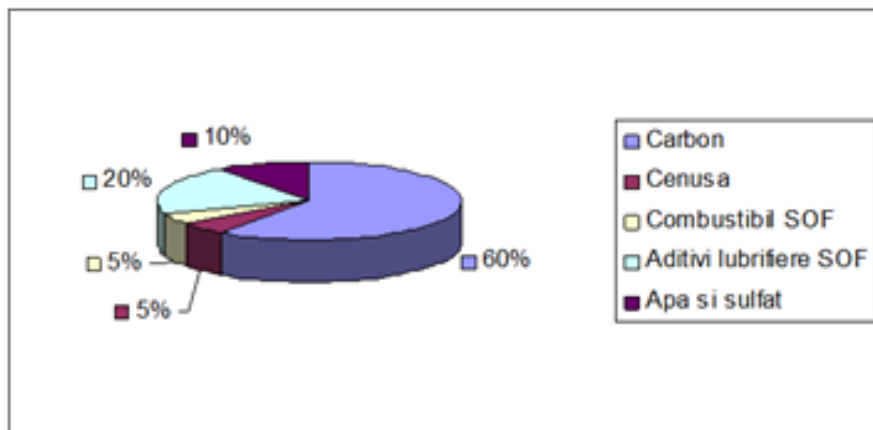


Figura 1.2 Compoziția tipică a particulelor în suspensie emise de un motor diesel al unei locomotive în exploatare [66]

Conform [75], aditivii lubrefianți pentru uleiuri reprezintă sursa principală de: Mg, Ca, Cu și Zn. Compoziția de bază a particulelor non-evacuare emise în transportul feroviar a fost unul dintre aspectele inițiale luate în considerare de către cercetători.

Într-una dintre cele mai vechi anchete din anul 1909, Anonymous menționa faptul că praful din sistemul de metrou din New York cuprinde 60% fier și 20% material organic.

În ultimii ani, câteva investigații mai detaliate au fost efectuate pentru a determina compoziția elementară a emisiilor de particule non-evacuare generate de traficul feroviar și nu numai (v. tabelul 1.2).

Tabel 1.2 Compoziții tipice de particule în suspensie din fracțiuni de diferite dimensiuni măsurate în metrouri diferite [5]

Compoziția	Goteborg		Budapesta		Tokyo	Helsinki	Mexico City	Roma	NYC	Stockholm	Londra
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
BC	0.52	0.59	3.1	3.1	-	6.3	3.7	-	-	-	-
Mg	-	-	0.43	0.13	0.4	-	-	-	-	-	-
Al	-	-	0.62	0.09	-	0.27	-	-	-	-	-
Si	-	-	2.5	0.4	4.9	0.4	2.4	-	-	-	2%
S	-	-	1.8	0.8	3.7	0.7	8.0	-	-	-	-
Cl	-	-	0.41	0.1	2.3	0.1	-	-	-	-	-
K	0.26	0.11	0.44	0.13	0.7	0.19	0.43	-	-	-	-
Ca	0.21	0.075	3	0.4	5.2	0.24	0.8	-	-	-	-
Ti	-	-	0.07	0.02	-	0.03	0.23	-	-	-	-
Cr	0.045	0.022	0.05	0.01	0.6	0.05	0.1	0.44	0.084	0.8%	0.1-0.2%
Mn	0.48	0.057	0.46	0.15	-	0.27	0.07	0.07	0.240	0.5%	0.5 - 1%
Fe	13	3.9	49	15	94	24.65	4.2	44	26	58.6%	64-71%
Ni	0.009	0.005	0.04	0.01	0.7	0.03	0.03	0.07	-	-	-
Cu	0.26	0.17	0.69	0.19	1.0	0.15	1.6	2.5	-	-	0.1-0.9%
Zn	0.017	0.014	0.17	0.05	0.7	0.08	-	0.5	-	-	-
Pb	0.007	0.007	0.07	0.02	-	0.01	0.04	0.09	-	-	-
Ba	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1%	-

Obs: Toate valorile din tabel sunt exprimate în $\mu\text{g m}^{-3}$ cu excepția celor specificate altfel

În acest sens, mai multe investigații au înregistrat concentrațiile de masă ale PM₁₀ și PM_{2.5} în locații diferite aparținând căilor ferate cum ar fi: interiorul trenurilor și pe peroane (vezi tabelele 1.3 și 1.4).

Tabel 1.3. Intervale tipice și valorile medii ale concentrațiilor masice de particule, $\mu\text{g m}^{-3}$, în fracțiuni de diferite dimensiuni, în diferite sisteme subterane, măsurate în interiorul trenului [5]

Locația	PM ₁₀ -dimensiunea fracțiunii($\mu\text{g m}^{-3}$)		PM _{2.5} -dimensiunea fracțiunii($\mu\text{g m}^{-3}$)		Mediul în care se fac măsurătorile
	Interval	Valori medii	Interval	Valori medii	
Beijing	-	325	-	-	Interior tren
Berlin	-	147	-	-	Interior tren
Boston	-	-	-	47	Interior tren
Guangzhou	26-123	67	-	-	Interior tren
Helsinki	-	-	17-26	21	Interior tren
Hong Kong	23-85	44	-	-	Interior tren
Londra	-	-	-	130-200	Interior tren
Londra	-	-	12-371	228	Interior tren
Mexico City	-	-	6-68	-	Interior tren
New York	-	-	-	62	Interior tren
New York	-	-	-	55	Interior tren
Praga	24-218	114	-	-	Interior tren
Seul	-	-	-	117	Interior tren
Seul	-	-	115-136	126	Interior tren
Taipei	-	-	8-68	32	Interior tren

Tabel 1.4 Intervale tipice și valorile medii ale concentrațiilor masice de particule, $\mu\text{g m}^{-3}$, în fracțiuni de diferite dimensiuni, în diferite sisteme subterane; măsurate în tunele și pe peroane [5]

Locația	PM ₁₀ - dimensiunea fracțiunii($\mu\text{g m}^{-3}$)		PM _{2.5} - dimensiunea fracțiunii($\mu\text{g m}^{-3}$)		Mediul în care se fac măsurătorile
	Interval	Valori medii	Interval	Valori medii	
Budapesta	25-232	155	-	51	Peron
Buenos Aires	-	152-270	-	-	Peron
Cairo	974-1094	938	-	-	Stație în tunel
Cairo	131-921	447	-	-	Stație de
Helsinki	-	-	23-103	60	Peron
Londra	-	1000-1500	-	270-480	Peron
Praga	10-210	103	-	-	Peron
Roma	71-877	407	-	-	Peron
Seul	-	-	82-176	129	Peron
Seul	-	-	-	105	Peron

26 Stadiul actual al cercetării privind influența componentelor sistemelor de frânare - 1

Stockholm (Metrou)	175-542	357	95-303	199	Peron (Zile lucrătoare)
Stockholm (Metrou)	120-414	267	66-230	148	Peron (Weekend-uri)
Stockholm (Arlanda S)	66-110	88	-	-	Tunel
Stockholm (Arlanda C)	162-312	237	-	-	Tunel
Taipei	-	-	7-100	35	Peron
Taipei	10-104	40	4-60	16	Stație aglomerată
Tokyo	30-120	72	-	-	Peron

După cum s-a menționat anterior, la analiza critică a literaturii de specialitate, s-a remarcat faptul ca în țara noastră s-au studiat doar poluarea fonică datorată traficului feroviar respectiv poluarea datorată emisiilor motoarelor diesel ale locomotivelor diesel aflate în exploatare cu focus în principal pe NOx, pulberi în suspensie și gaze de seră.

La momentul actual, în literatura de specialitate străină, există câteva lucrări științifice (Suedia, China, etc.) ce au abordat și studiul emisiilor poluante în mediul înconjurător datorate uzurii șinelor, roților vehiculelor feroviare precum și a firului de contact.

De asemenea, există numeroase studii legate de concentrația ridicată de particule în suspensie atât din stațiile de metrou cât și pasajele subterane din marile metropole ale lumii.

Cu toate acestea, traficul feroviar regulat este asociat cu eliberarea difuză de substanțe organice și anorganice în mediul înconjurător.

În continuare, uzura provoacă difuzia necontrolată a substanțelor nocive în natură, fie sub forma solului și/sau apelor poluate fie particule în aer care ar putea afecta ecosistemele și sănătatea omenirii.

Astfel, U.Olofsson a utilizat pentru determinarea numărului respectiv a dimensiunii particulelor care apar în urma uzurii standul prezentat în figura 1.3 [84]:

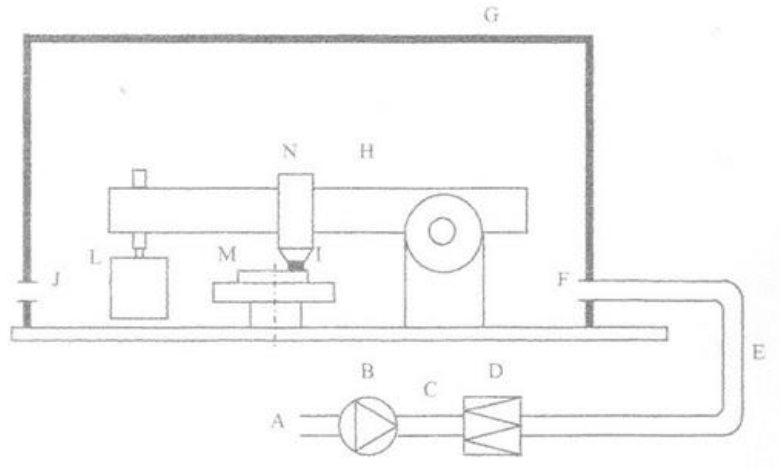


Figura 1.3 Schemă stand [84]

A: aspirație aer; B: ventilator; C: măsurare debit; D: filtru; E: tub flexibil; F: aspirație aer curat, punct măsurare; G: incintă închisă; H: mașină pin-on-disc; N: incintă interioară amestec aer; J: evacuare aer, punct măsurare; L: contragreutate; M: mostră bandaj roată; I: mostră sabot frână

Principalul instrument de măsurare a particulelor a fost un contor de particule optic montat la ieșire. Contorul folosit a fost un spectrometru de aerosoli, care măsoară particulele din aer de 0,25 microni la 32 microni.

Eșantioanele pentru analiză au fost tăiate cu jet de apă atât din bandajul roții vehiculului feroviar cât și din sabotul de frână/garnitura de frecare. Eșantioanele din sabotii de frână prezentau un capăt plat și un diametru de 10 mm, materialul din care sunt confecționați fiind fonta respectiv materialele compozite.

Presiunea maximă de contact este de aproximativ în jurul valorii de 1Mpa identică cu cea care apare într-un sabot de frână la contactul cu bandajul roții atunci când se aplică forța de frânare maximă admisă.

E. Fridell [43] a considerat că este necesar să se studieze emisiile particulelor de uzură de la trenuri prin determinarea atât a concentrației acestora cât și fluxul de aer.

O metodă comună pentru a face acest lucru în cazul traficului rutier este de a utiliza tuneluri; tunelul oferă în mod natural un anumit volum și secțiune transversală, care facilitează estimările fluxului de aer.

Concentrația particulelor este măsurată la ieșirea din tunel, cu o frecvență de eșantionare de 1 Hz, împreună cu măsurători ale debitului vântului după două direcții.

Viteza și lungimea trenurilor aflate în trecere au fost monitorizate cu ajutorul a două perechi de diode-laser/fotocelule poziționate la marginea șinei. Pentru a evalua emisiile provenite individual de la fiecare tren, tunelul trebuia ventilat după trecerea fiecărui tren. Tunelul este ventilat atât de fluxul (curentul) de aer cauzat de trenurile care trec cât și de vântul ambiant (v. figura 1.4).

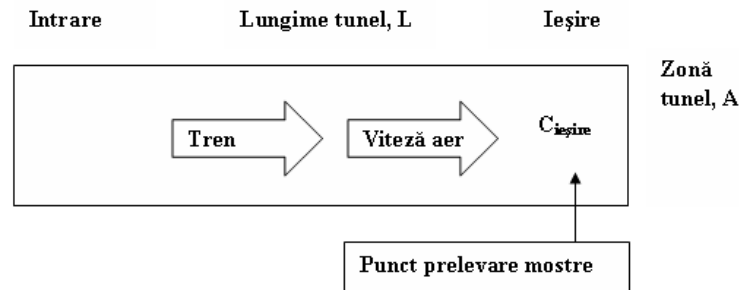


Figura 1.4 Tunel măsurare emisii de particule [43]

Un tunel cu o lungime de același ordin ca și lungimea trenului a fost aleasă pentru a facilita ventilația provocată de vînt. Particulele au fost numărate cu un spectrometru portabil Grimm, modelul 1.108.

Acesta contorizează numărul de particule în intervalul 0.3-20 μm diametru, iar principiul de măsurare este concentrația numărului de particule în funcție de dimensiunea particulei.

Plecând de la ipoteza că impactul emisiei de particule în suspensie datorate traficului feroviar asupra calității aerului și implicit a mediului înconjurător nu este de neglijat, autorul tezei propune ca model de studiu « cutia neagră » de tip Box-Wilson prezentată în figura 1.5.

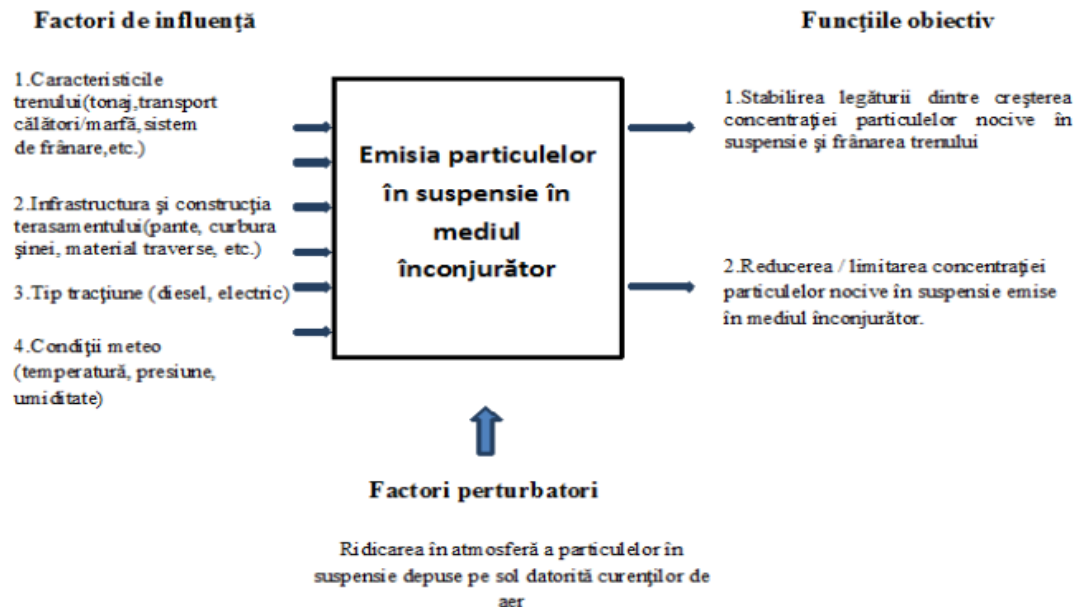


Figura 1.5 Modelul cutiei negre tip Box Wilson pentru emisia de particule în suspensie în mediul înconjurător datorate traficului feroviar[33]

1.2 Concluzie

Luând în considerare cele prezentate anterior, considerăm că prin aplicarea modelului propus de „cutie neagră” se va aduce o plus valoare consistentă cercetării științifice în ceea ce privește influența traficului feroviar asupra poluării mediului înconjurător.

Capitolul 2

Studiul constructiv și funcțional al principalelor sisteme de frânare la materialul rulant de cale ferată

2.1 Particularitățile specifice ale sistemelor de frânare ale vagoanelor de călători aflate în dotarea SNTFC CFR CĂLĂTORI SA

Pentru a reduce energia cinetică a unui vehicul feroviar sau pentru a o anula avem nevoie să introducem în sistem un element care să poată consuma această energie în condiții de siguranță a circulației și fără a afecta negativ mediul înconjurător. Acest element numit sistem de frânare al vehiculului feroviar micșorează sau anulează viteza de deplasare prin frecarea sabotului (din fontă sau din material compozit) aplicat pe roată sau garnitura de frecare aplicată pe discul de frână.

Până nu demult, frâna cu saboți a fost cea mai utilizată la frânarea vehiculelor feroviare. Roata este solicitată pe de o parte de forțele necesare conducerii vehiculului și pe de altă parte de forțele de frânare. Pentru cea de a doua categorie de solicitare a fost necesară stabilirea limitelor de temperatură și uzură.

La frânele automate cu saboți forța care se manifestă la tija pistonului cilindrului de frână este amplificată de elementele timoneriei de frână și transmisă saboților de frână care apasă pe suprafața de rulare a roților.

Sabotul de frână este organul principal de care depinde în mare măsură efectul frânării. La căile ferate membre ale Uniunii Internaționale de Căi Ferate (UIC) saboții de frână sunt unificați din punct de vedere dimensional și al materialului (v. figura 2.1) Sabotul de frână este supus uzurii și se schimbă când grosimea acestuia este la limită.

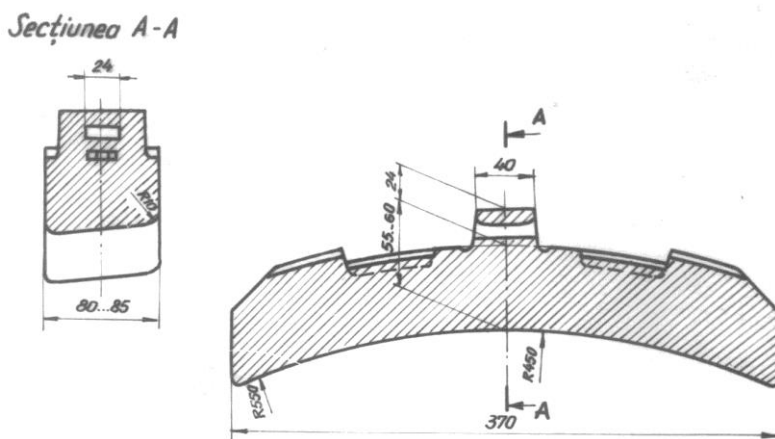


Figura 2.1 Sabot de frână [96]

Calitatea frânării caracterizată prin lungimea drumului de frânare, depinde printre altele și de forma, dimensiunile și calitatea materialului din care este fabricat

sabotul. Influența acestor factori este cuprinsă într-o oarecare măsură în valoarea coeficientului de frecare dintre sabot și roată.

Pe baza unor cercetări personale ale autorului sub aspect experimental, s-a stabilit că lungimile optime ale saboților sunt 320 mm în cazul montării în portsaboți simpli și de 250 mm în cazul montării în portsaboți dubli. Lățimea saboților în toate cazurile este de 80 mm (v. figura 2.2).



Figura 2.2 Sabot de frână [arhivă proprie]

În figura 2.3 este prezentată schema unui echipament de frână (timoneria) cu saboți de frână de la un vagon de călători din dotarea SNTFC CFR CĂLĂTORI SA.

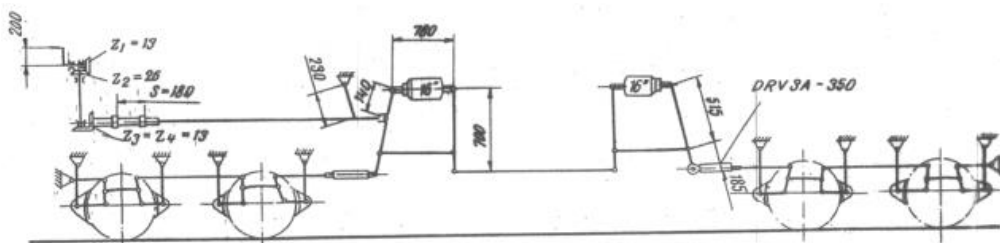


Figura 2.3 Schema unui echipament de frână cu saboți de frână [97]

Datorită dezvoltării vitezelor de circulație pe calea ferată cât și a efortului depus de personalul din domeniul transportului feroviar de creștere a siguranței în ceea ce privește transportul călătorilor pe calea ferată, s-a dezvoltat un nou echipament de frână, echipament ce se regăsește în prezent la vagoanele de fabricație recentă, noi sau modernizate.

În figura 2.4 este prezentată schema unui astfel de echipament de frână cu disc utilizat.

În aceeași figură 2.4 s-au făcut următoarele notații:

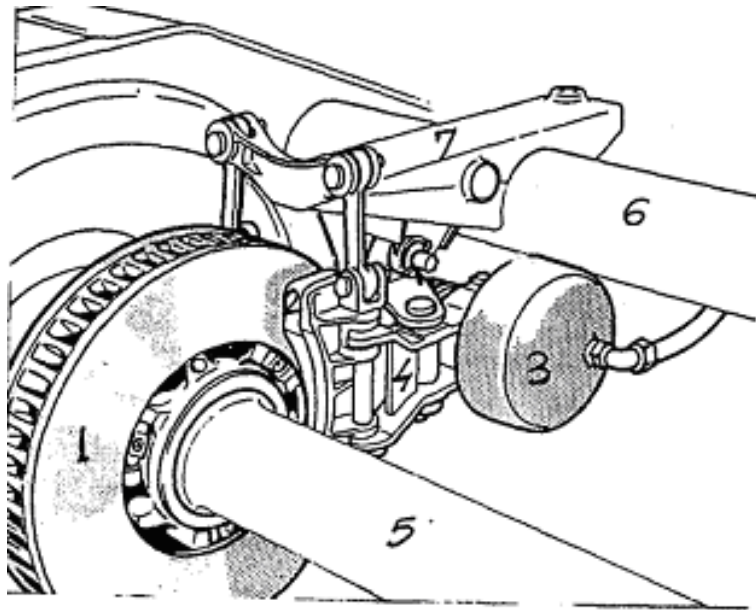


Figura 2.4 Schema echipamentului de frână cu disc: 1 - discul de frână; 2 - garnitura de frecare; 3 - cilindru de frână; 4 - timoneria de frână; 5 - osia vehiculului; 6 - traversa de capăt a ramei boghiului; 7 - suport al atârnatărilor de timonerie. [26]

În figura 2.5 este prezentată garnitura de frecare utilizată la vagoanele de călători nou construite.



Figura 2.5 Garnitură de frecare [26]

La frâna cu disc forța activă necesară frânării dezvoltată de cilindrul de frână cu regulator automat de timonerie incorporat transmite forța de la piston la timoneria de frână, menținând constantă cursa pistonului, compensând automat uzura articulațiilor, a discului de frână și a garniturii de frecare și transmisă garniturilor de frână care apasă pe discul de frână.

Garnitura de frecare are o formă specială (v. figura 5.1) suprafața de frecare este plană iar prinderea de port-garnitură se realizează de obicei prin împănare în coadă de rândunică (asamblări prezentate în figura 2.6 a, b, c, rezultat al unui studiu propriu).



a)



b)



c)

Figura 2.6 Port-garnitură: a) port-garnitură; b) boghiu; c) vedere de sus a port-garniturii [arhivă proprie]

De regulă, în exploatare se utilizează garnituri de frână din material plastic al căror coeficient de frecare are în medie valoarea de 0.35 care este mult mai mare decât valoarea obținută în cazul utilizării materialului compozit al sabotului de frână.

În consecință pentru cazul cuplurilor de frânare egale pentru frâna cu disc forța de apăsare a garniturii de frână pe discul de frână vor fi mai mici deci vom avea o timonerie de frână mai simplă care evident va fi mai ușoară.

Suprafața activă a garniturilor de frecare a fost unificată conform UIC la valorile:

- 300 cm² pentru tramvaie și metrouri;
- 350 și 400 cm² pentru vagoane;
- 500 cm² pentru locomotive.

În ceea ce privește alegerea materialelor utilizate, conform [25], ca material de disc de frână adoptat pentru sistemele de frânare disc la vehiculele de cale ferată a căror viteză de exploatare maximă nu depășea 100 km/h, a fost o matrice perlitică - fulgi de fontă cu grafit, ce are o rezistență la tracțiune de cel puțin 274 MPa și o duritate de 183 - 269 HB. Pentru vehiculele feroviare de cale ferată a căror viteză de exploatare ajunge la 220 km/h, a fost folosit un aliaj slab perlitic (Ni: 1.0 - 2.0% din greutate, Cr: 0.3 - 0.6% din greutate, Mo: 0,3 la 0,5% din greutate), denumit în continuare fonta NCM care are o rezistență la tracțiune de cel puțin 245 MPa și o duritate de 210 - 280 HB.

Fonta NCM este obținută prin creșterea dimensiunii și a numărului de particule de grafit format în structura de metal pentru a servi ca absorbție și relaxare a solicitării termice.

Cum viteza de circulație este din ce în ce mai mare, materialele utilizate la sistemul de frână disc trebuie să satisfacă o cerință nouă și anume de a fi cât mai ușoare. Un exemplu tipic de metale neferoase ușoare este aliajul de aluminiu. Acesta este de fapt o matrice metalică din aluminiu în care se găsesc dispersate 1 la 25% din greutate de armare particule cu diametrul de 5 - 100 μm.

Particulele de armare dispersate în matricea metalică din aluminiu pot fi

particule, de exemplu, Al_2O_3 , carbura de siliciu sau mică, cu condiția ca particulele să fie fine.

Dacă diametrul particulelor este mai mic de 5 μm , nu poate fi obținută o rezistență la uzură satisfăcătoare pentru a fi utilizate ca material pentru discul de frână. Un diametru al particulelor de mai mult de 100 μm , pe de altă parte, conduce la prelucrabilitatea mică și tenacitate.

În cazul în care cantitatea de particule de armare dispersate este mai mică de 1% din greutate, nu poate obține rezistența la uzură satisfăcătoare pentru a fi utilizate ca material de disc de frână. În cazul în care cantitatea de particule de armare dispersate este mai mare de 25% din greutate, prelucrabilitate și duritatea sunt la un nivel scăzut.

Este de preferat ca particulele de armare să fie dispersate uniform în matricea metalică de aluminiu, dar, dacă se dorește, particulele pot fi prezente la nivel local pe porțiuni specificate.

Deși aliajele de aluminiu sunt în general considerate cu rezistență la uzură mică, este posibil să se prevadă un aliaj de aluminiu cu o rezistență la uzură extrem de ridicată prin adăugarea și dispersia de particule grele uniform în matricea de aluminiu.

Mai mult, masa specifică a aliajului de aluminiu 2.7 fiind mai mică cu aproximativ o treime decât masa specifică a fontei 7.2 - 7.3, permite ca prin utilizarea aliajului de aluminiu să se îmbunătățească semnificativ reducerea în greutate, ceea ce este esențial pentru vehiculele de mare viteză existente.

Forța de frânare a unui vehicul de cale ferată depinde de forța de frecare (forța de aderență) între roată și șină.

Astfel, limita superioară a forței de frânare este limitată de forța de aderență. În cazul unui vehicul de cale ferată, forța de aderență este determinată de frecarea dintre suprafața de rulare a roții și șina de metal, și prin urmare, este de departe mai mică decât în cazul unui automobil cu anvelope de cauciuc ce rulează pe șosea.

Cu toate acestea, atunci când viteza vehiculului se ridică la aproximativ 300 km/h, în cazul în care masa vehiculului este mare iar vehiculul are o forță de inerție mare, sau în cazul în care zona de contact dintre materialul garniturii de frecare și discul de frână este mare, temperatura suprafeței materialului din care este confecționat discul de frână se ridică la o temperatură aproape egală cu punctul de topire a aluminiului, ducând astfel la o creștere a posibilității de deteriorare reciprocă a ansamblului disc de frână - garnitură de frecare.

Prin urmare, este preferabilă adăugarea de particule ceramice într-o cantitate de 1 la 7% din greutate atunci când viteza vehiculului este mai mică de 220 km/h și materialul folosit la confecționarea garniturii de frecare contribuie foarte puțin asupra uzurii discului sau în cazul în care masa inerțială a vehiculului este mică.

În cazul în care viteza vehiculului este mare (≥ 220 km/h) și materialul folosit la confecționarea garniturii de frecare contribuie mult la uzura discului de frână sau în cazul în care masa inerțială a vehiculului este mare, pe de altă parte, este de preferat să crească mai mult cantitatea de particule ceramice dispersate în masa matricei aliajului de aluminiu.

Astfel a fost confirmat faptul că prin dispersia particulelor de ceramică în aliajul de aluminiu s-a obținut un material mai ușor în greutate și conductivitate termică superioară, cu extrem de mare rezistență la uzură precum și celelalte caracteristici substanțial comparabile cu cele convenționale din fontă NCM.

Avantajele oferite de aceste materiale sunt: densitate mică și conductivitate

termică ridicată.

Aceste materiale pot fi produse într-un mod rentabil în măsura în care toate materiile prime sunt relativ ieftine și din abundență iar procesul de transformare este oarecum asemănător cu procedeul de recoacere.

De asemenea, aceste materiale sunt ușoare, cu aproximativ jumătate din densitatea din fontă, au o conductivitate termică mult mai mare decât fonta și prezintă performanțe ca materiale de frecare, fiind competitive cu cele bazate pe fontă.

În prezent, garniturile de frecare ale frânei cu disc, având funcții similare saboților, se realizează în general din materiale plastice fără azbest sau din materiale sinterizate.

Garniturile de frecare din materiale sinterizate sunt mai puțin sensibile la umezeală, dar solicită termic mai mult discul de frână și au un preț mai ridicat.

Este rezonabil să se presupună că utilizarea acestor materiale poate reduce costurile ciclului de viață, datorită ratelor de uzură redusă și poate oferi economii semnificative de combustibil datorita greutateii reduse (statice, prin rotație și nesuspendată). Din fericire, această clasă de materiale va fi supusă în continuare la dezvoltarea aplicațiilor de frânare.

În figura 2.7 se prezintă pentru comparație variația coeficientului de frecare cu viteza pentru frâna cu saboți și frâna cu disc.

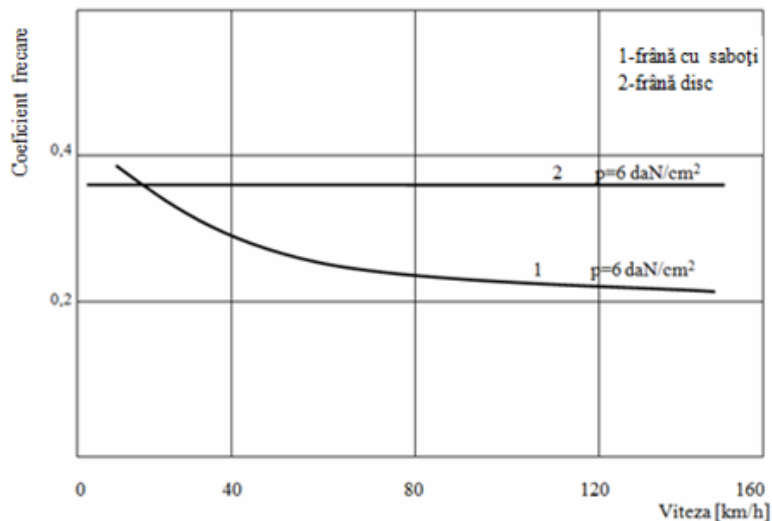


Figura 2.7 Variația coeficientului de frecare cu viteza [26]

Se observă variația mai mare cu viteza (o scădere) a coeficientului de frecare în cazul frânei cu saboți în timp ce la frâna cu disc, la aceeași presiune specifică, coeficientul de frecare este aproape constant cu viteza de mers.

2.2 Frânarea vehiculelor feroviare

2.2.1 Generalități

În figura 2.8 este prezentat schematic procesul de formare al forței de frânare la acțiunea frânei cu sabot și a celei cu disc în care P_s și P_d reprezintă forța de apăsare pe sabot respectiv pe discul de frână, Q fiind sarcina pe roată, forța de frecare maximă roată-șină notată F_a în punctul de contact (aderență), μ_s și μ_d reprezentând coeficienții de frecare pentru cazul saboților de frână pe roată și respectiv a garniturii de frecare pe discul de frână, r raza discului de frână, R raza roții și V viteza de mers.

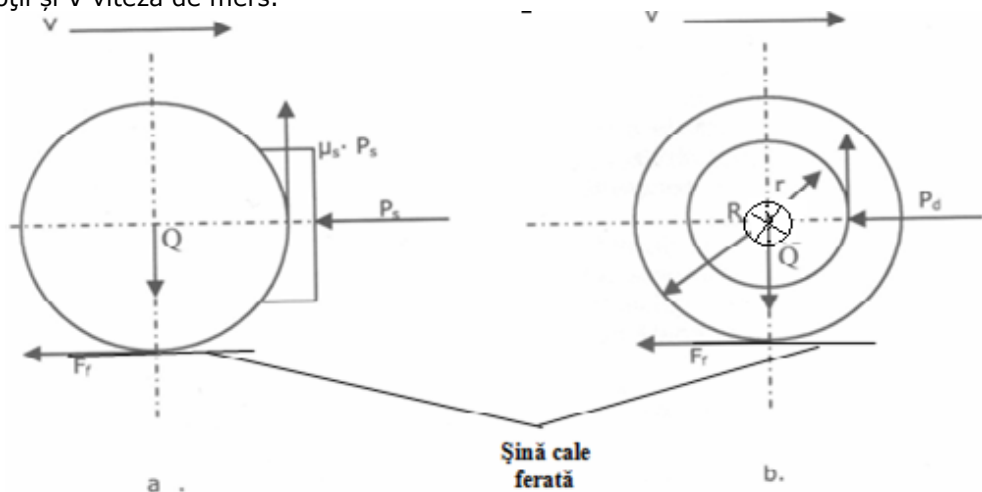


Figura 2.8 Procesul de formare al forței de frânare la acțiunea frânei cu sabot(a) și a celei cu disc(b) [27]

Relațiile de calcul sunt:

$$F_f = \mu_s \times P_s \quad F_{f \max} = \mu_d \times P_d \times \frac{r}{R} \quad (1)$$

$$F_{f \max} = F_a \leq \mu_a \times Q \quad (2)$$

Nu se poate afirma sigur că valoarea coeficientului de aderență luat în considerare la proiectarea sistemelor de frânare ale vehiculelor feroviare elimină complet fenomenul de alunecare al roții pe șine (al blocării roților la frânare).

Pentru a îmbunătăți valoarea coeficientului de aderență diverse administrații de cale ferată utilizează în principal dispozitive contra blocării roții (denumite dispozitive antipatinaj).

2.2.2 Sisteme de frânare utilizate la vehiculele feroviare

Potrivit Instrucției 250/2005, în circulația trenurilor sunt admise următoarele sisteme de frânare:

- frânarea automată, când procentul de masă frânată se realizează cu frâna cu aer comprimat;
- frânarea mixtă, când pe lângă frânarea automată se folosesc și frâne de mână, trenul având conductă generală de aer pe toată lungimea sa;
- frânarea combinată, când pe lângă frâna automată se folosește suplimentar și frâna electrică a vehiculelor feroviare motoare(locomotive);
- frânarea electromagnetică a vehiculelor feroviare motoare;
- frânarea hidrodinamică a vehiculelor feroviare motoare.

„ Frânarea automată este obligatorie la toate trenurile.

Frânarea mixtă se admite numai când nu se realizează procentul de masă frânată cu frâne automate, la trenurile la care frâna automată s-a defectat parțial în parcurs.

Frânarea combinată se folosește la trenurile remorcate cu vehicule feroviare motoare prevăzute cu frână electrică.Frânarea electromagnetică se folosește suplimentar în situații de urgență, în care se impune reducerea drumului de frânare.

Frânarea hidrodinamică se folosește numai pentru reducerea sau menținerea vitezei trenului, independent sau concomitent cu alte tipuri de frâne” [59].

Potrivit aceleiași instrucții, nr.250/2005, la manevră sunt utilizate următoarele sisteme de frânare:

- frânarea manuală, folosindu-se frâne de mână;
- frânarea mixtă, folosindu-se frâne de mână și frâne automate, când nu se asigură procentul de masă frânată cu frânele active de mână;
- frânarea automată, la manevrarea trenurilor sau a grupelor de vagoane la care s-a făcut proba frânei sau numai verificarea funcționării frânelor automate la vagoanele care trebuie să asigure procentul de masă frânată necesar;
- frânarea cu frâna de cale;
- frânarea cu sabotji de mână.

2.2.3 Proba de frână

Conform Instrucției 250/2005, verificarea stării tehnice a vagoanelor de călători și de marfă din compunerea trenurilor se execută prin revizii tehnice și probe de frână efectuate în unități autorizate de către Autoritatea Feroviară Română - denumită în continuare AFER - numai de către personalul de specialitate autorizat în acest scop, conform reglementărilor specifice în vigoare.

Reviziile tehnice stabilite conform alin. (3) din Instrucția 250/2005 devin obligatorii pentru întreg personalul care participă la compunerea, pregătirea tehnică și circulația trenurilor.

„Probele de frână ce se execută la trenuri sunt:

- proba completă;
- proba parțială;
- proba de continuitate.

Probele de frână la trenuri se execută:

- în stațiile cu revizori tehnici de vagoane, de către aceștia;
- în stațiile unde nu sunt revizori tehnici de vagoane, de către agenți autorizați pentru efectuarea probelor de frână, aparținând OTF” [59].

2.2.4 Solicitarea termică a bandajelor la frânarea cu saboți în cazul frânării vehiculelor feroviare

Creșterea continuă a vitezei de circulație pe calea ferată a impus în mod obligatoriu abordarea specială a problemelor de siguranță a ghidării respectiv a siguranței feroviare în general.

Una din problemele care apar în exploatarea vehiculelor feroviare dotate cu roți cu bandaje și frână pe saboți o constituie apariția rotirii bandajelor pe disc și a discurilor pe osie [101].

Având în vedere că principala cauză care duce la apariția acestor rotiri este încălzirea excesivă a bandajului roților, s-a analizat teoretic, în lucrarea științifică a autorului tezei [Dungan2011a], aspectul încălzirii discului și al bandajului și prin calculul termic al bandajelor în cazul frânelor de oprire respectiv de durată.

2.2.5 Concluzie

Datorită acestor fenomene care apar în timpul procesului de frânare cu saboți de frână și care combinate cu defecte pe suprafața de rulare pot duce inevitabil, datorită scăderii gradului de siguranță în circulație a materialului rulant, la evenimente de cale ferată nedorite, la vagoanele nou construite se utilizează doar sistemul de frânare cu disc de frână și garnitură de frecare.

Capitolul 3

Cercetări experimentale asupra prezenței metalelor grele în zonele critice de pe calea ferată

3.1. Planificarea cercetării

Plecând de la ipoteza în care particulele în suspensie emise în timpul procesului de frânare al materialului rulant de cale ferată se depun și sedimentează, cercetarea și-a propus determinarea, în primul rând, a prezenței metalelor grele nocive (Pb, Hg, Co, Cd, Zn) în mostrele de sol, apă și plante prelevate la suprafață din zonele critice de pe calea ferată.

Pentru început, printr-o concepere proprie, autorul tezei introduce o noțiune nouă, aceea de **zonă critică** [27], pe care o definește ca fiind acea porțiune de cale ferată în care se produce fie frânarea de durată, fie frânarea de oprire a vehiculelor feroviare aflate în mișcare.

Un alt obiectiv al cercetării experimentale, în această etapă, l-a constituit determinarea, prin analiză de laborator, a prezenței metalelor grele menționate anterior în compoziția materialului compozit din care este confecționată garnitura de frecare Bremskerl BK7699.

Acest deziderat a fost introdus deoarece autorul tezei a considerat că sursa emisiei de metale grele sunt acele componente care se regăsesc în mostrele supuse analizei de laborator.

Ținând cont de cele menționate anterior, autorul tezei propune cercetarea experimentală a emisiei de metale grele generate de transportul feroviar la frânarea materialului rulant atât în porțiunile curbe cât și în aliniament ale căii de rulare.

Astfel, autorul tezei se focalizează pe studiul influenței emisiei de metale grele nocive în mediul înconjurător datorate frânării trenurilor care circulă pe magistrala 900 în 24h, pe secția de circulație Timișoara Nord – Lugoj și pe cale de consecință reducerea acestora prin îmbunătățirea / optimizarea componentelor sistemului de frânare al materialului rulant.

Alegerea secției de circulație Timișoara Nord – Lugoj s-a făcut din considerente strict legate de specificitatea traseului în cauză.

Astfel, pe această secție se întâlnesc raze de curbură ale șinei de valori diferite în care mecanicul de locomotivă trebuie să adopte moduri de conducere diferite ale trenului. De asemenea, pe același tronson de cale ferată alternează porțiunile curbe cu cele în aliniament ale căii de rulare, acoperind o gamă largă de valori ale razei curbei.

Acest lucru face posibil ca, pe o distanță relativ scurtă parcursă de materialul rulant, să obținem în urma prelucrării datelor prin metode statistice variația concentrației de metale grele în mediul înconjurător funcție de raza curbei.

Ținând cont de traficul de călători înregistrat pe secția Timișoara Nord-Lugoj în 24h, respectiv 18 trenuri ce opresc în toate stațiile de cale ferată de pe traseul menționat și 6 trenuri de călători ce opresc doar în stația de cale ferată Lugoj, această secție de circulație corespunde obiectivului studierii în detaliu a influenței emisiei de metale grele datorate frânării materialului rulant asupra mediului înconjurător.

3.1.1 Schema de organizare a cercetărilor

În vederea optimizării cercetărilor s-a realizat o schemă-algoritm originală de organizare a cercetărilor experimentale, care este prezentată în figura 3.1.

Conform lui Cighi[*****], în vederea descoperirii adevărului științific prin intermediul cercetărilor științifice, trebuie parcurse mai multe etape.

Bazându-se pe observație, se poate emite ipoteza, sau cauza probabilă a faptului constat.

Consecutiv emiterii ipotezei, se poate trece la următoarea etapă a cercetării științifice, etapa de organizare a experimentului, adică de verificare a ipotezei.

De aceea, schema este structurată pe două direcții paralele, specifice analizei probelor din mediul afectat, respectiv sursei de emisie (sistemul de frânare).

Această structurare este, în primul rând cantitativă, și nu ține cont, la prima evaluare, de procesele din timpul acțiunii de frânare respectiv de parametrii tehnologici ai frânării.

Pentru a face o evaluare complexă și integrată a mediului afectat sunt analizate mai multe elemente ale mediului, considerate dimensiuni esențiale: apa, solul și o parte din organismele vii, care asimilează elementele poluante din apă, sol și aer.

Se pot emite astfel aserțiuni cu privire la impactul poluării elementelor de mediu anorganic asupra elementelor vitale.

Considerarea analizei pe mai multe dimensiuni a permis și evaluarea diferențiată, multidimensională a fiecărui element poluant, putându-se astfel studia și diferențe de impact în funcție de tipul metalului greu sau al agentului poluant considerat.

S-au formulat astfel următoarele obiective ale cercetării :

O1 Determinarea concentrației de metale grele în funcție de intensitatea factorului poluant (legat de frânare și asocierea acesteia cu raza de curbură a șinei de cale ferată)

O2 Determinarea concentrației de metale grele în medii diferite: apă, aer, sol în zonele critice de pe calea ferată

O3 Determinarea concentrației de metale grele (Pb în special) în garnitura de frecare utilizată în exploatarea materialului rulant - presupusă sursă de poluare la frânarea materialului rulant.

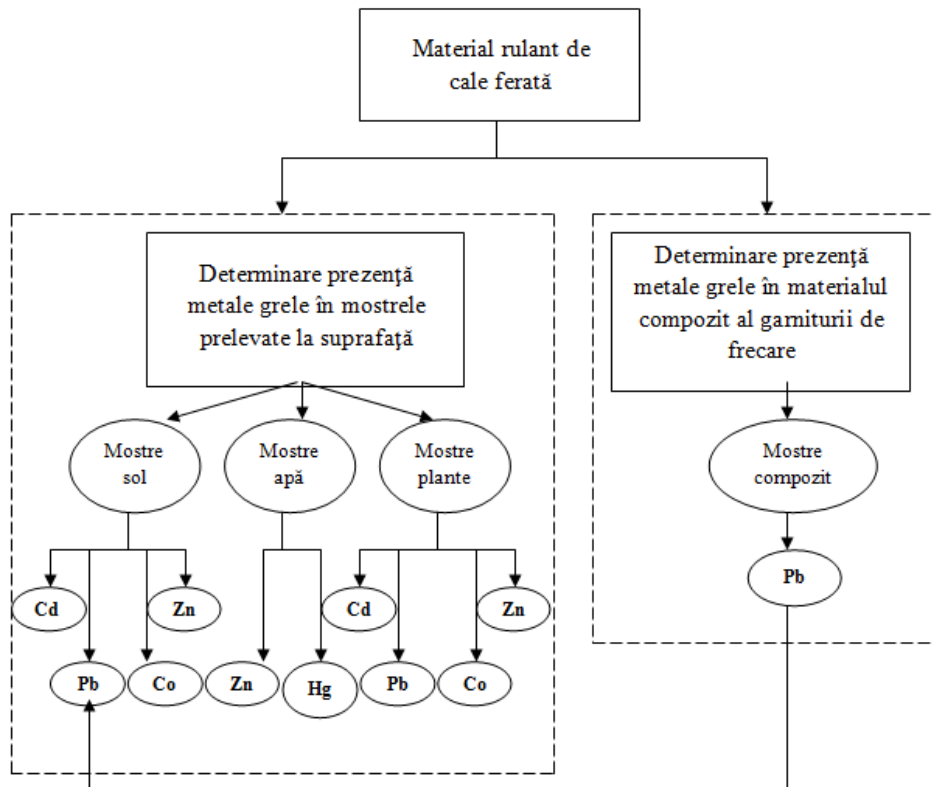


Figura 3.1 Schema de organizare a cercetărilor

3.2. Etapele de organizare și execuție a cercetărilor

3.2.1 Organizarea și desfășurarea experimentelor

Au existat locații diferite ale cercetării:

- locații pentru prelevarea probelor
- locații pentru analiza și interpretarea probelor și anume "Agricultural and Molecular Research Institute, College of Nyíregyháza" respectiv Universitatea Politehnica Timișoara.

Determinările experimentale s-au efectuat parcurgând următoarele etape:

1) Prelevarea mostrelor de sol, apă și plante în flacoane sterile etichetate corespunzător;

Conform protocolului experimental, în intervalul de timp Mai 2012- August 2013, au fost prelevate mostre de sol de la suprafața acestuia, apă (din bălți) și plante (frunze) în 5 zone critice (ex. figura 3.3 a, b, c) situate pe magistrala 900 (v.figura 3.2) de pe ruta Timișoara Nord- Lugoj, potrivit tabelului 3.1.

Tabelul 3.1 Zone critice selectate de pe ruta Timișoara Nord-Lugoș

Zone critice selectate de pe ruta Timișoara Nord-Lugoș	Interstația	Mostre prelevate		
		Apă	Sol	Plante
Gara Remetea Mare		X	X	X
Km 540+345-540+715, R=950 m	Topolăvăț - Recaș		X	X
Km 550+136-550+512, R=870 m	Topolovăț - Recaș	X	X	X
Km 554+690-555+130, R=1850 m	Recaș - Remetea Mare	X	X	X
Km 562+627-562+839, R=1500 m	Remetea Mare-Timișoara Est		X	X

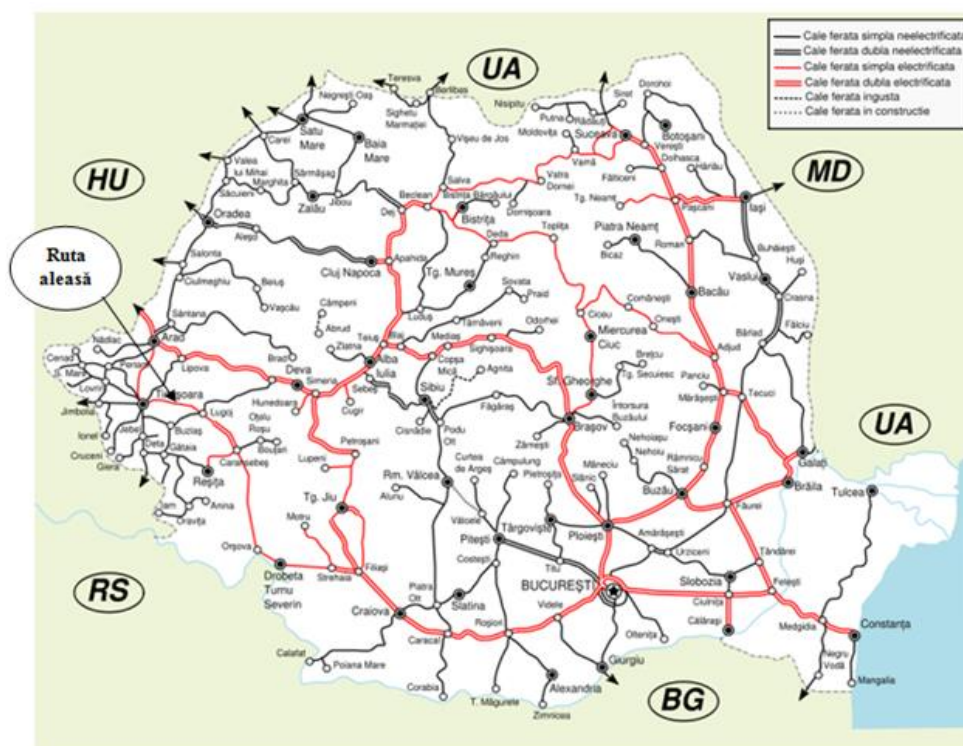
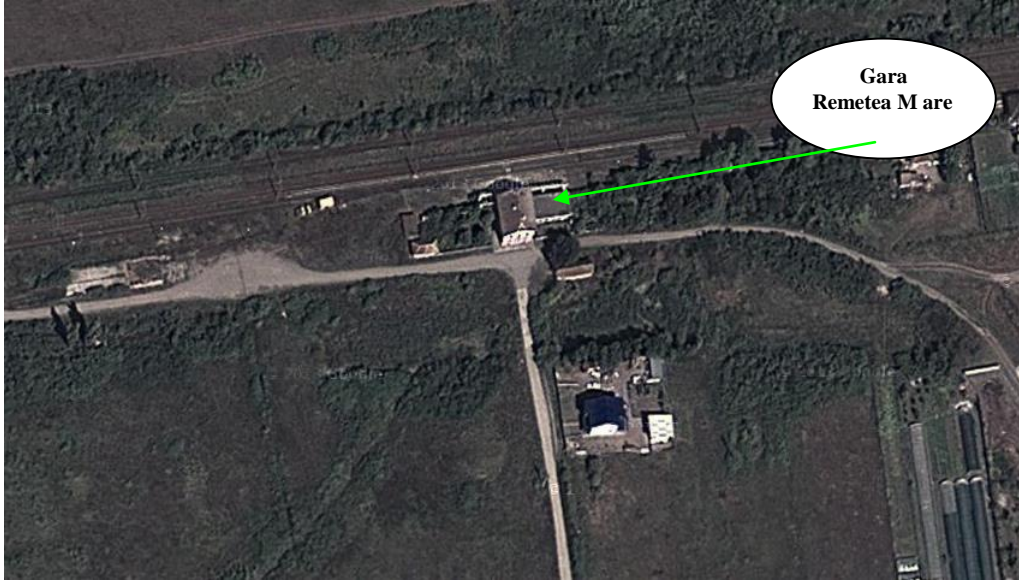
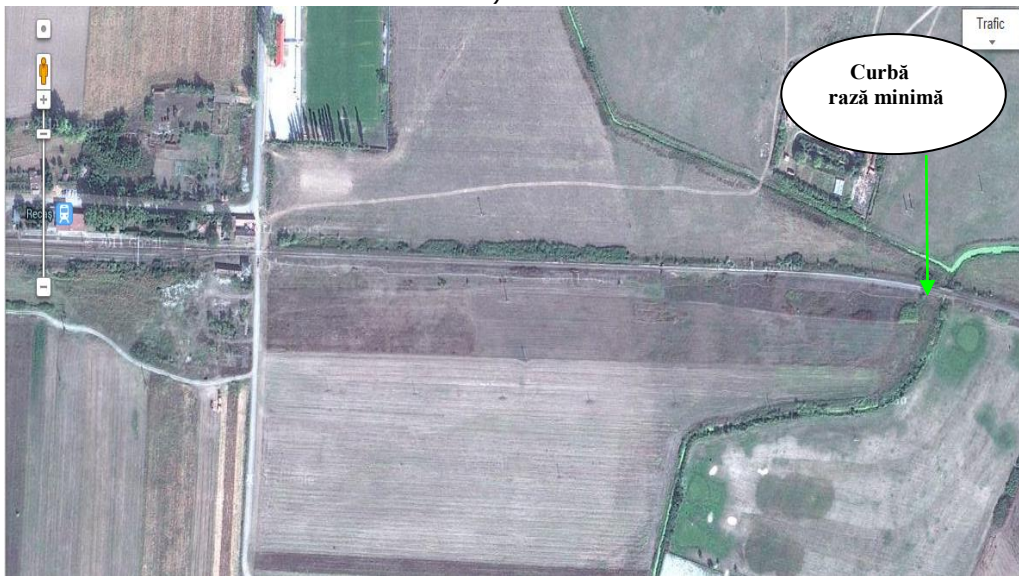


Figura 3.2 Harta Căilor Ferate Române [*]



**Gara
Remetea Mare**

a)



**Curbă
rază minimă**

b)



c)

Figura 3.3 a, b, c: Locații prelevare mostre pentru analiză de laborator [Google maps]

Prelevarea (colectarea) mostrelor de sol s-a efectuat conform unei metode neconvenționale și inovatoare propusă de către autorul tezei și care este prezentată în continuare (v. figura 3.4).

În principiu, aceasta este o metodă de evaluare « in situ » a stării de poluare prin analiză statistică a rezultatelor testelor din teren pe baza unor metode de optimizare experimentală.

Metoda se bazează pe colectarea de probe din zonele critice ale căii ferate printr-o distribuție optimizată statistic, astfel încât numărul de probe să fie minim și relevanța să fie maximă.

Pentru aceasta, autorul tezei introduce noțiunea de „ **Funcție de poluare** ” ca și funcție globală Y_p :

$$Y_p = a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_ix_i + \dots + a_nx_n \quad (1)$$

funcție ce ține cont de câțiva factori reprezentând conținutul în elemente chimice, cum ar fi:

Fe, Co, Zn, Ca, Mg, Al, Sb, Na, Ni, Mn, Ba, Cr, Cd, Pb, Hg.

Metoda neconvențională propusă de către autor constă în următoarele:

- S-a considerat un anumit cupon de șină de cale ferată având raza de curbura $R[m]$ iar P_0 -centrul experimentului situat la jumătatea distanței dintre cele 2 șine de cale ferată paralele;
- Pentru cazul particular al funcției de poluare Y_p , s-au considerat 4 puncte experimentale poziționate la distanța „d” de P_0 și „e” de tangentele la șinele de cale ferată;
- De asemenea, s-au considerat alte 4 puncte suplimentare situate la distanțele „2d” de P_0 pe aceleași două axe perpendiculare după direcțiile N-S, E-V;
- Determinările prezenței factorului „i” s-au utilizat apoi pentru determinarea $E_{di}=f(d)$, unde E_{di} reprezintă efectul de poluare datorat factorului „i”.

Conform autorului tezei, factorii de influență posibili sunt:

- K_1 -distanța la șinele de cale ferată;
- K_2 -razele de curbură ale șinelor de cale ferată;
- K_3 -durata de frânare;
- K_4 -anotimpurile.

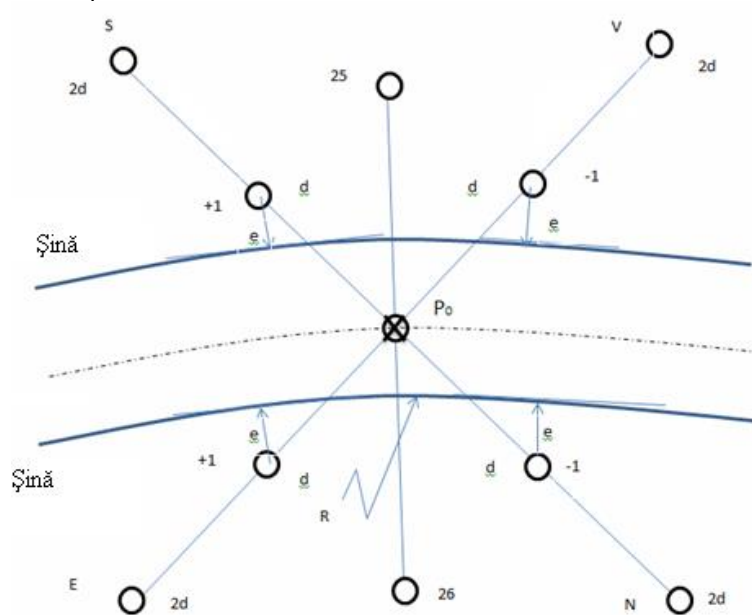


Figura 3.4 Reprezentarea grafică a metodei de prelevare propuse [32]

Tinând cont de faptul că ecartamentul șinei de cale ferată este unificat și are valoarea, conform UIC, de 1435 mm, se pot determina valorile distanțelor "d" respectiv "2d" de prelevare a mostrelor de sol prin alocarea unor valori determinate distanței "e".

Aceste valori se aleg de către autor astfel încât valoarea minimă $e_{\min} \geq 1$ iar valoarea maximă $e_{\max} \leq 18$, astfel încât suma dintre distanța "e" și jumătate din valoarea ecartamentului șinei să nu depășească 20 m, valoare stipulată în OUG 12/1998 art.29 alin.(2).

Distanța de la care au fost prelevate mostrele de la suprafața solului a fost aleasă de către autor distanța medie (d_{med} respectiv $2d_{\text{med}}$) conform tabelului 3.2.

Tabel 3.2 Valori determinate prin calcul ale distanței 'd'

	Distanța e [m]								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
d[m]	2.43	3.84	5.26	6.67	8.09	9.5	10.9	12.3	13.7
2d[m]	4.86	7.69	10.5	13.3	16.2	19	21.8	24.7	27.5
d_{med} [m]	8,08								
2d_{med} [m]	16.17								

Pentru ca autorul tezei să nu fie nevoit să apeleze la ajutorul unei alte persoane, pentru prelevarea mostrelor de sol, s-au realizat suplimentar 5 țărushi din

lemn de 1,5 m înălțime fiecare (ascuțiți la un capăt pentru a putea fi înfițiți în pământ) de care s-au legat sfori de bumbac de următoarele lungimi:

- 2 sfori de lungime $a = 5,7$ m (valoarea catetei din triunghiul dreptunghic isoscel S1S2S3);
- 2 sfori de lungime $b = 11,4$ m (valoarea catetei din triunghiul dreptunghic isoscel S1S4S5);
- 1 sfoară de lungime $d_{med} = 8,08$ m;
- 1 sfoară de lungime $2d_{med} = 16,17$ m.

Cei 5 țărushi au fost așezați în teren (în locurile alese pentru prelevarea mostrelor) conform figurii 3.5. Ca exemplificare, în aceeași figură 3.5, mostrele de sol s-au prelevat din 2 puncte corespunzătoare în acest caz, S3 și S5.

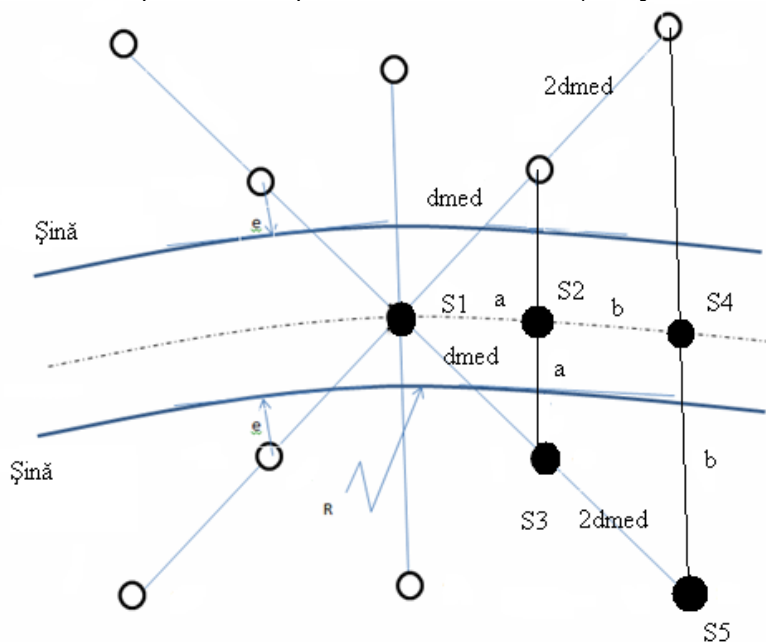


Figura 3.5 Puncte prelevare mostre sol de la suprafață

În ceea ce privește mostrele de plante, acestea au fost prelevate după cum urmează:

- în gara Remetea Mare, frunze de la arbuștii de tuia ce flanchează clădirea gării de-o parte și de alta (v. figura 3.6 a, b)



Figura 3.6: a) frunze tuia; b) Gara Remetea Mare [arhivă proprie]

- în zonele critice corespunzătoare interstațiilor Recaș – Remetea Mare și Remetea Mare-Timișoara Est, frunze de frasin (*Fraxinus excelsior*) de la arborii aflați pe marginea căii ferate (v. figura 3.7 a,b).



Figura 3.7: a)frunze frasin; b) curbă șină cale ferată [arhivă proprie]

- în zona critică corespunzătoare interstației Topolovăț - Recaș, frunze de stejar (*Quercus robur*) de la arborii crescuți pe marginea căii ferate (v. figura 3.8 a, b).



Figura 3.8: a) frunze stejar; b) curbă șină cale ferată [arhivă proprie]

Mostrele de apă au fost prelevate din bălți formate natural ce se găsesc poziționate atât în spatele stației de cale ferată Remetea Mare respectiv în zonele adiacente căii ferate de pe substațiile Topolovăț – Recaș și Recaș – Remetea Mare.

2) Pregătirea probelor pentru determinările experimentale de laborator;

Pregătirea mostrelor de sol și plante pentru analiza de laborator a constat din următoarele etape:

a) codificarea acestora conform legendei și prezentarea lor în tabelele 3.3 a, b, c, d:

Tabel 3.3a Legendă semnificație paletă culori

Legendă:	
	*curba șinei de cale ferată cu raza cea mai mare 1850m
	*curba șinei de cale ferată cu raza cea mai mică 870 m
	*stația de cale ferată Remetea Mare
	*curba șinei de cale ferată cu raza intermediară 950m
	*curba șinei de cale ferată cu raza intermediara 1500m

Tabelul 3.3b Codificare mostre apă

Mostre apă prelevate	Locație prelevare mostre	Lună/an prelevare mostre
W4	km 554+690	4.13
W1	km 554+690	6.13
W3	km 550+136	6.13
W7	Gara Remetea	6.13
W9	Gara Remetea	4.13
W5	km 550+136	5.13
W8	km 550+136	4.13
W6	Gara Remetea	5.12
W2	km 554+690	5.13
W10	km 550+136	5.12
W11	km 554+690	5.13

Tabel 3.3c Codificare mostre plante

Mostre plante prelevate	Masa probei[g]	Locație prelevare mostre	Lună/an prelevare mostre
P21	0.457	Gara Remetea	11.12
P1	0.503	Km 550+136	5.13
P10	0.512	Km 540+345	5.13
P11	0.503	Km 550+136	11.12
P12	0.247	Gara Remetea	11.12
P13	0.469	Km 554+690	11.12
P14	0.504	Gara Remetea	5.12
P15	0.513	Km 562+627	11.12
P16	0.39	Km 540+345	11.12
P17	0.517	Km 562+627	5.12
P18	0.507	Km 554+690	5.12
P19	0.497	Km 550+136	5.12
P2	0.311	Km 554+690	4.13

P20	0.355	Km 550+136	6.13
P22	0.363	Gara Remetea	6.13
P23	0.505	Km 540+345	6.13
P24	0.276	Km 554+690	6.13
P3	0.498	Km 550+136	4.13
P4	0.5	Km 562+627	5.13
P5	0.164	Km 562+627	4.13
P6	0.376	Gara Remetea	4.13
P7	0.336	Gara Remetea	5.13
P8	0.387	Km 540+345	4.13
P9	0.5	Km 554+690	5.13
P25	0.257	Gara Remetea	7.13
P26	0.499	Gara Remetea	7.13
P27	0.383	Km 562+627	7.13
P28	0.332	Km 554+690	7.13

Tabel 3.3d Codificare mostre sol

Mostre sol prelevate	Masa probei[g]	Locație prelevare mostre	Lună/an prelevare mostre
S1	0.495	km 554+690	4.13
S10	0.502	Gara Remetea	5.13
S11	0.502	km 554+690	5.12
S12	0.515	Gara Remetea	5.12
S13	0.512	km 554+690	11.12
S14	0.49	km 562+627	11.12
S15	0.497	km 562+627	5.12
S16	0.501	km 540+345	11.12
S17	0.503	km 550+136	11.12
S18	0.517	km 540+345	5.12
S19	0.512	Gara Remetea	5.13
S2	0.497	km 562+627	4.13
S20	0.511	km 550+136	6.13
S21	0.499	Gara Remetea	6.13
S22	0.511	km 554+690	6.13
S23	0.502	km 540+345	6.13
S3	0.48	Gara Remetea	4.13

S4	0.499	km 540+345	4.13
S5	0.498	km 550+136	4.13
S6	0.503	km 550+136	5.13
S7	0.502	Gara Remetea	5.12
S8	0.492	km 554+690	5.13
S9	0.501	km 540+345	5.13
S24	0.564	Gara Remetea	7.13
S25	0.507	km 554+690	7.13
S26	0.504	km 554+690	7.13

- b) uscarea acestora într-un cuptor special prin încălzire până la temperatura $T=120^{\circ}\text{C}$;
- c) fărâmițarea și mărunțirea acestora în creuzet cu ajutorul mojarului pentru obținerea unor mostre cu granulație fină;
- d) dozarea unei cantități a cărei valoare să se apropie de cea optimă (0,500 g) pentru fiecare din mostrele supuse analizei de laborator prin utilizarea unei spatule sterile din material plastic și a unei balanțe electronice cu precizie ridicată (v. figura 3.9);



Figura 3.9 Dozarea mostrelor pentru analiza de laborator [arhivă proprie]

- e) Dezagregarea (dizolvarea) cu acid a mostrelor supuse analizei de laborator;

Aparatura de laborator utilizată în acest caz este cuptorul cu microunde ETHOS One fabricat de Milestone (v. figura 3.10), dedicat dezagregării probelor în soluție acidă (5 ml acid nitric și 200 μl peroxid) în recipiente închise a căror suprafață interioară și exterioară a fost supusă acoperirii cu un strat de polimer rezistent la temperaturi de până la 350°C și la acțiunea corozivă a acizilor respectiv a solvenților organici.



Figura 3.10 Cuptorul pentru dezagregarea probelor ETHOS One [arhivă proprie]

Software-ul aferent, easyControl, este deja instalat în terminalul poziționat pe latura din dreapta a cuptorului. Terminalul denumit TERMINAL 640 (v. figura 3.11) are un monitor color de înaltă rezoluție cu funcții de ecran tactil pentru a crea, a alege și de a salva diferite programe de « dezagregare » cu microunde. Sistemul este astfel conceput ca să se poată urmări automat o curbă prestabilită de către utilizator, utilizatorul alegând curba dorită de pe ecranul tactil al monitorului. Toți parametrii de control sunt afișați simultan în diferite culori. Valorile măsurate sunt în timp real, trasate fiind de-a lungul curbelor cu parametri prestabiliți. Toate datele obținute sunt înregistrate de către acesta.

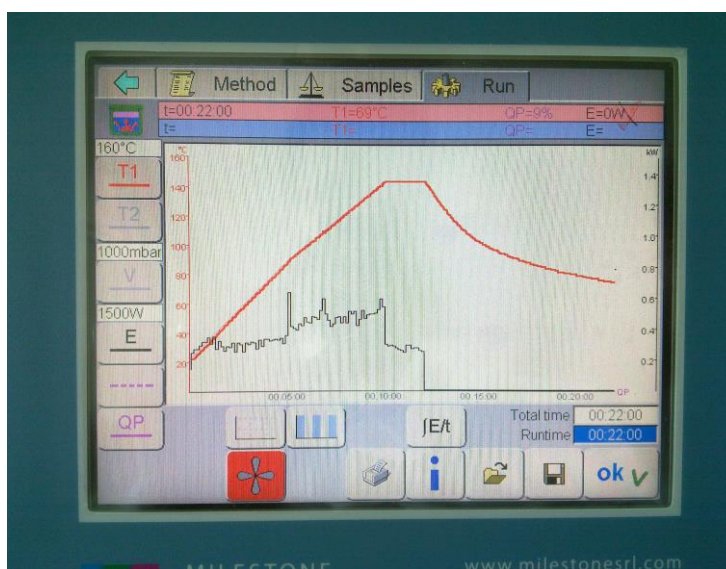


Figura 3.11 Terminal 640 [arhivă proprie]

Digestia probelor este o etapă foarte importantă din cadrul pregătirii probelor pentru analiza de laborator prin intermediul spectrometriei de absorbție atomică. Procedul de digestie a mostrelor decurge astfel: după dozarea mostrelor în cele 10 recipiente ce sunt pregătite pentru a fi introduse în cuptorul cu

microunde, recipientele s-au dispus pe așa numitul „rotor” care s-a introdus în locașul lui din interiorul cuptorului. S-a conectat senzorul de temperatură pe singurul recipient prevăzut cu dop special de etanșare iar apoi s-a închis ușa. Aceasta a rămas blocată pe poziția închis pe toată durata în care temperatura din interiorul cuptorului a scăzut de la valoarea prestabilită la o valoare sub 50 grade Celsius. S-a pornit cuptorul (prin apăsarea butonului de pornire/oprire), s-a introdus parola necesară apoi s-a apăsat iconița „PressPREP” de pe display-ul terminalului menționat anterior pentru setarea programului de „dezagregare”.

- f) transferul probelor obținute prin dezagregare cu ETHOS One în flacoane sterile, închise ermetic și marcate, ce au fost lăsate cel puțin o zi în stativ pentru sedimentarea conținutului (v. figura 3.12)

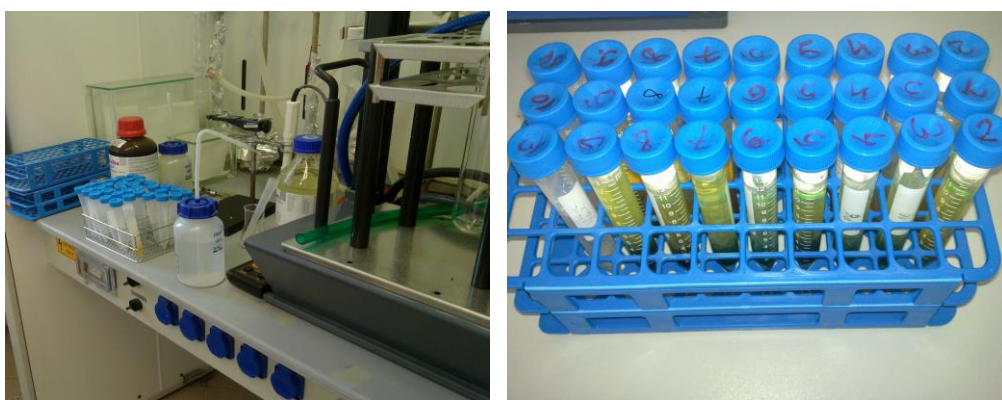


Figura 3.12 Flacoane marcate sterile [arhivă proprie]

- g) pregătirea probelor pentru analiza acestora (v. figura 3.13) utilizând spectrometria de absorbție atomică prin filtrarea și transferul conținutului flacoanelor menționate anterior în flacoane sterile de 50 ml.

Pentru obținerea dozajului impus de 50 ml, în fiecare flacon s-a adăugat apă distilată de puritate foarte înaltă obținută de asemenea în laborator printr-un sistem de filtrare Milli-Q (Millipore).



a)

b)



c)



d)

Figura 3.13 a, b, c, d Pregătirea probelor pentru analiză [arhivă proprie]

3) analiza propriu-zisă pentru determinarea concentrației metalelor grele din probele supuse determinărilor experimentale utilizând spectrometria de absorbție atomică.

Potrivit lui Lajunen[68], principiul analitic al spectrometriei atomice se bazează pe proprietatea atomului de a emite sau absorbi radiații electromagnetice specifice elementului în anumite condiții fizice. Până la această ultimă etapă, este necesar să se elibereze elementele care urmează a fi investigate într-o probă din compuşii lor, în general printr-o absorbție de energie și să le facă disponibile ca particule libere. Spectrometria elementară de masă utilizează faptul că particulele încărcate electric pot fi separate și detectate într-un spectrometru de masă prin absorbția energiei. Tehnicile de spectrometrie atomică respectiv ICP-MS-urile sunt utilizate frecvent în laboratoare pentru analiza urmelor diferitelor elemente.

Introducerea mostrei de analiză este unul din pașii critici care poate influența sensibilitatea măsurătorii respectiv poate înregistra diferite efecte în varietatea de metode utilizate.

Metodele de pregătire sunt foarte importante deoarece acestea trebuie alese în concordanță cu informațiile analitice necesare.

Absorbția atomică, emisia plamei atomice și spectrometria de fluorescență atomică sunt metode de analiză optică a absorbției atomice dezvoltate intens în ultimii ani.

Aceste metode au la bază măsurarea absorbției, emisie sau fluorescenței provenite de la atomii liberi, neionizați, sau ioni atomici în fază gazoasă.

Înima fiecărui sistem de măsurare este atomizorul/unitatea de excitație. Dispozitivele utilizate pentru atomizare pot fi cu temperatură de atomizare continuă (flacăra, plasmă) sau tranzitorie (cuptor de grafit).

Mostrele pot fi introduse continuu (vaporizarea soluției, generarea continuă de hidruură), sau tranzitoriu (tehnica injecției în flux, introducerea picăturilor de eșantion în cuptorul de grafit).

În spectrometria de absorbție atomică, banda cu spectru îngust a radiației electromagnetice este trecută prin norul atomic măsurându-se absorbția atomică specifică.

În plus, sensibilitatea ridicată a cuptorului de grafit în spectrometria de absorbție atomică este foarte importantă în multe alte aplicații. Determinările efectuate cu cuptorul de grafit necesită suplimentar operațiunea de optimizare a condițiilor instrumentale pentru fiecare element (ex: programul de temperaturi, timpii de observație, etc.) în vederea obținerii unor rezultate optime.

În continuare, se prezintă pe scurt terminologia folosită în cadrul determinărilor experimentale efectuate prin intermediul spectrometriei de absorbție atomică, AAS – metoda analitică pentru determinarea de elemente în cantități mici.

- DL – limita de detecție- concentrația minimă sau o cantitate ce poate fi detectată prin metoda analitică cu o anumită certitudine. Limita de detecție instrumentală oferă cea mai mică concentrație posibilă care poate fi atinsă de către instrumentul în cauză.
- Acuratețea - diferența dintre concentrația măsurată și cea reală.
- Precizia- poate fi obținută ca deviația relativă standard (RSD) când analiza se repetă de mai multe ori, în condiții identice.
- Repetabilitatea – definită prin deviația standard a rezultatelor obținute în același laborator într-un interval de timp scurt.
- Sensibilitatea – o metodă este considerată sensibilă dacă mici modificări ale concentrației analitului (Conc) afectează schimbarea proprietăților acestuia.
- Radiație caracteristică – radiația emisă sau absorbită de atomii liberi ai unui element dat.
- Lampă catodică – lampă cu descărcare cu catod tubular utilizată în spectrometria atomică pentru producerea radiației caracteristice a elementelor ce urmează a fi determinate prin analiză. Catodul este de regulă tubular și este realizat (conține) din (o parte din) elementul ce urmează a fi analizat.
- Analit- elementul (eșantion) ce urmează a fi determinat.
- Matrice – mediul chimic al elementului ce urmează a fi determinat.
- Efectul matricei – interferență cauzată de diferența dintre eșantion și standarde.
- Soluție de probă – soluție formată din eșantionul de testare a probei supuse analizei.
- Standard – o soluție care conține o concentrație cunoscută de analit în solvent cu adaos de reactivii utilizați pentru prepararea soluției de probă și a altor constituienți majori în proporție similară celor din probă.
- Soluție curată- o soluție de probă martor care conține toate substanțele chimice în aceleași concentrații necesare și la prepararea soluțiilor de probă cu excepția analitului.
- Părți per million (p.p.m) – miligrame de analit pe kg de eșantion (mg/kg)
- Părți per miliard (p.p.b) – micrograme de analit pe kg de eșantion ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
- Abs – absorbanța.

Măsurătorile prin spectrometria de absorbție atomică AAS sunt bazate pe legea Lambert-Beer și vizează determinarea raportului dintre radiația absorbită în eșantion și radiația transmisă prin acesta.

Spectrometrele utilizate de către autorul tezei pentru analiza de laborator a mostrelor de sol, apă și plante au fost Varian Techtron SpectrAA-20 respectiv Perkin-Elmer 4100, prezentate în figurile următoare. (v. figurile 3.14, 3.15).

Se face următoarea mențiune: Toate valorile pentru concentrație (Conc) sunt exprimate în ppm (mg/kg) cu excepția celor specificate altfel.



Figura 3.14 Spectrometru Varian Techtron SpectrAA-20 cu flacără [arhivă proprie]



Figura 3.15 Spectrometru Perkin-Elmer 4100 cu flacără [arhivă proprie]

Ambele spectrometre de absorbție atomică cu flacără pot fi foarte ușor transformate în spectrometre cu cuptor de grafit datorită accesoriilor din dotarea fiecăruia, conform figurilor 3.16 respectiv 3.17.



Figura 3.16 Spectrometru Varian Techtron SpectrAA-20 cu cuptor de grafit [arhivă proprie]



Figura 3.17 Spectrometru Perkin-Elmer 4100 cu cuptor de grafit [arhivă proprie]

În mod special, pentru determinarea prezenței Hg în mostrele de apă prelevate, s-a folosit ca metodă analitică spectrometria atomică cu injecție în flux pe spectrometrul Perkin-Elmer FIAS-400 prezentat în figura 3.19.

Injecția în flux reprezintă acel proces în care se utilizează un sistem format din pompe și valve pentru injectarea în cantități foarte mici din proba supusă analizei într-un curent de soluție așa numită purtătoare.

Schematic, procesul este prezentat în figura 3.18.

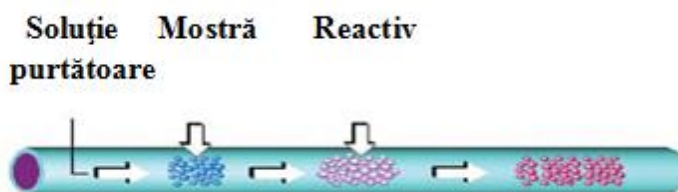


Figura 3.18 Injecția în flux [***]



Figura 3.19 Spectrometru Perkin-Elmer FIAS-400 [arhivă proprie]

3.3 Studiu privind influența poluării cu metale grele asupra mediului înconjurător

„Termenul de *poluare* are rădăcinile în latinescul *poluere*, ceea ce înseamnă a murdări și a profana. În general, poluarea este definită ca o acumulare a diferitelor elemente sau substanțe ce au o acțiune adversă asupra mediului înconjurător. Poluarea poate fi definită ca o deteriorare a mediului ambiant, alterare a caracteristicilor fizico-chimice și structurale ale componentelor naturale ale mediului, reducerea diversității și productivității biologice a ecosistemelor naturale și antropice, afectarea echilibrului ecologic și a calității vieții” [86].

Termenul de metale grele se referă la orice element chimic metalic, care are o densitate relativ mare și este toxic sau otrăvitor în concentrații scăzute. Exemple de metale grele includ: mercur (Hg), cadmiu (Cd), arsen (As), crom (Cr), talii (Tl), cobalt (Co) și plumb (Pb).

« Metalele grele sunt periculoase deoarece ele tind să se bioacumuleze. Bioacumularea înseamnă creșterea în timp, în organismele biologice, a concentrației substanței într-o cantitate comparativă cu concentrația substanței în mediu.

Compușii se acumulează în organismele vii atunci când sunt asimilați și stocați cu o viteză mai mare decât sunt distruși (metabolizați) sau eliminați [18]. »

Potrivit [103], prezența metalelor grele în sol poate afecta calitatea alimentelor consumate, a apelor freactice, activitatea micro-organismelor cât și creșterea plantelor.

Metalele grele (cu precădere Pb) și câteva oligoelemente sunt foarte toxice d.p.d.v biologic și pot afecta respectiv amenința ființa umană datorită acumulării și persistenței acestora în toate compartimentele din întregul lanț alimentar corespunzător lor.

3.3.1 Determinarea conținutului în Co a mostrelor supuse analizei de laborator

Cobaltul este un element chimic, metal, cu numărul atomic 27 și simbolul Co. Acest metal a fost izolat pentru prima oară în 1730 de către chimistul suedez George Brandt.

Simbol: Co

Configurație electronică: [Ar] 4s² 3d⁷

Număr atomic: 27

Punct de topire: 1.495 °C

Masă atomică: 58,933195 ± 0,000005 u

Acesta este un element esențial pentru viață în cantități infime.

Cu toate acestea, ingestia de cobalt a cauzat probleme grave de sănătate la doze mult mai mici decât doza letală. În 1966, adaosul de cobalt utilizat pentru a stabiliza spuma de bere în Canada a dus la o formă aparte de cardiomiopatie indusă de toxine, care a ajuns să fie cunoscută ca și cardiomiopatia băutorului de bere.

În România, conform Ordinului nr.756/1997 emis de Ministerul Apelor, Pădurilor și Protecției Mediului, limita maximă admisă pentru conținutul total de Co din sol este de 15 mg/kg.

Schema algoritmului de organizare a cercetărilor experimentale pentru determinarea conținutului în Co a mostrelor supuse analizei de laborator este prezentată în figura următoare:

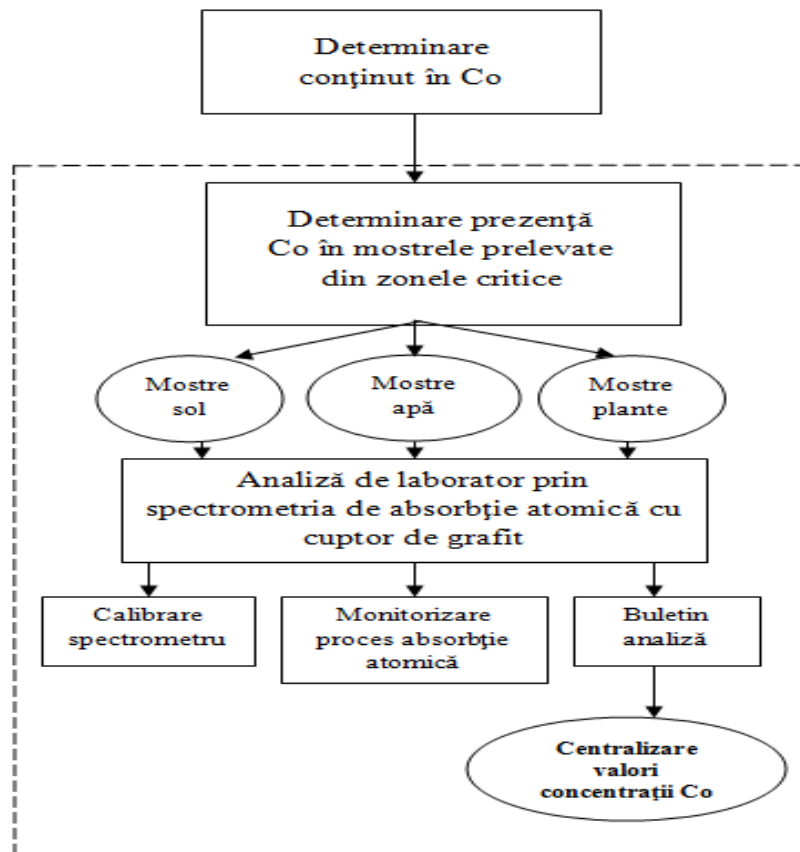


Figura 3.20 Schema algoritmului de determinare a conținutului în Co în mostrele prelevate

În laborator, pentru evidențierea prezenței urmelor acestui element în mostrele prelevate de la suprafață din arii specifice căilor ferate, s-a utilizat ca instrument de lucru spectrometrul Varian SpectrAA-20 cu cuptor de grafit.

Înainte de utilizarea spectrometrului pentru determinarea prezenței Co în mostrele supuse analizei trebuie preparate soluțiile de calibrare necesare calibrării aparatului. În cazul acestui instrument, soluțiile de calibrare s-au obținut printr-un proces automat de dozare și de mixare a soluției blank cu cea standard, această facilitate fiind asigurată de așa numitul « Autosampler » (v. figura 3.21).



Figura 3.21 Dispozitiv dozare și mixare [arhivă proprie]

Pe acest dispozitiv de dozare și mixare au putut fi dispuse până la 45 de eșantioane supuse analizei de laborator.

Pentru realizarea calibrării spectrometrului Varian SpectrAA-20 cu cuptor de grafit, s-au efectuat încă de la început setări ale parametrilor de funcționare ai acestuia conforme cu manualul specific de utilizare al producătorului, setări prezentate în tabelul 3.4.

Monitorizarea procesului de absorbție atomică se realizează continuu, aceasta fiind prezentată în figura 3.22.

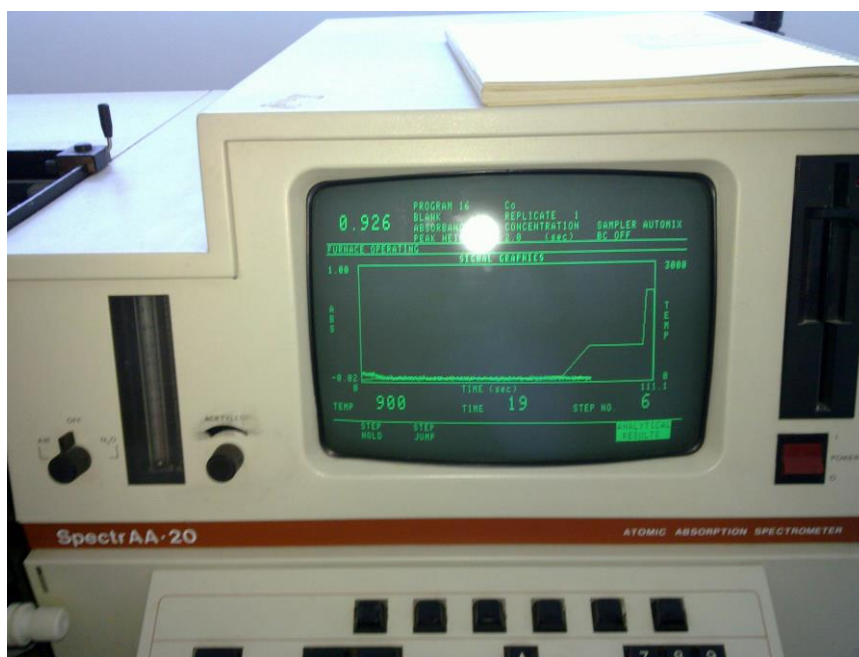


Figura 3.22 Monitorizarea procesului de absorbție atomică cu cuptor de grafit la spectrometrul Varian SpectrAA-20[arhivă proprie]

Tabel 3.4 Parametrii de funcționare ai spectrometrului Varian [105]

Setare parametri instrument pt. determinare prezență Co	
MOD DE LUCRU	ABSORBANȚĂ
MOD DE CALIBRARE	CONCENTRAȚIE
MOD DE MĂSURARE	VARF
POZIȚIA LĂMPII	1
CURRENT LAMPĂ (mA)	12
LĂȚIMEA FANTEI (nm)	0.2
LUNGIME DE UNDĂ (nm)	240.7
MOD INTRODUCERE PROBE	PREMIXATE
CONSTANTA TIMP	0.05
TIMP MĂSURARE (sec)	2.0
REPLICI	1
CORECȚIE FUNDAL	OFF

PARAMETRI CUPTOR GRAFIT					
PASUL NR.	TEMPERATURĂ (C)	TIMP (sec)	DEBIT GAZ (L/min)	TIP GAZ	COMANDĂ CITIRE
1	75	5.0	3.0	NORMAL	NO
2	90	60.0	3.0	NORMAL	NO
3	120	10.0	3.0	NORMAL	NO
4	120	2.0	3.0	NORMAL	NO
5	900	10.0	3.0	NORMAL	NO
6	900	20.0	3.0	NORMAL	NO
7	2300	1.1	0.0	NORMAL	YES
8	2300	2.0	0.0	NORMAL	YES
9	2300	1.0	3.0	NORMAL	NO

Curba de calibrare a spectrometrului pentru determinarea conținutului în Co a mostrelor supuse analizei de laborator este prezentată în figura 3.23.

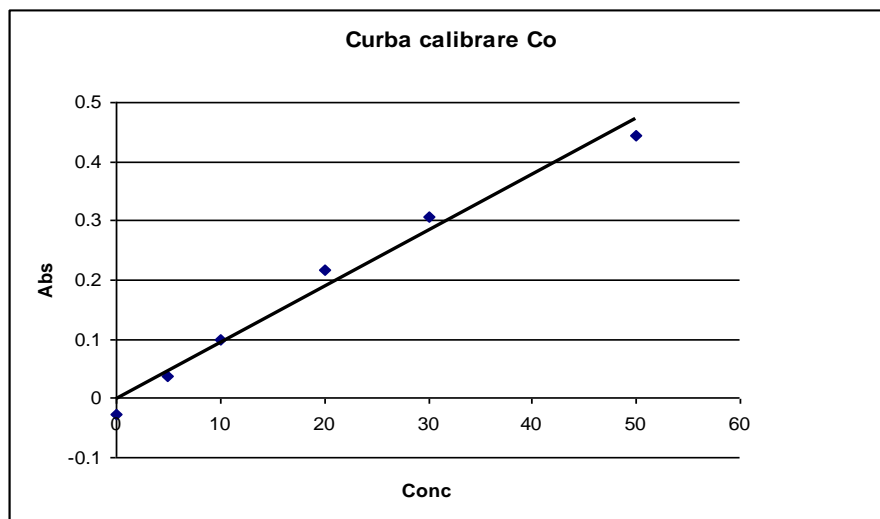


Figura 3.23 Curba de calibrare Co

Buletinul de analiză conținând valorile concentrațiilor în Co a mostrelor supuse analizei de laborator generat de spectrometrul Varian SpectrAA-20 este prezentat în Anexa 1.

3.3.2 Determinarea conținutului în Cd a mostrelor supuse analizei de laborator

Cadmiul este un element chimic din grupa metalelor aflat în poziția 48 în tabelul periodic al elementelor.

Simbol: Cd

Configurație electronică: Kr 4d10 5s2

Număr atomic: 48

Punct de topire: 321,1 °C

Masă atomică: 112,411 ± 0,008 u

Descoperitori: Friedrich Stromeyer, Karl Samuel Leberecht Hermann

„Principala poartă de intrare a cadmiului în mediu este prin aer. În aer cadmiul ajunge sub forma de particule în urma emisiilor de la incinerarea deșeurilor, a emisiilor din metalurgie. Particulele de cadmiu pot fi transportate pe distanțe lungi, astfel că aria poluată se extinde foarte mult. Expunerea la acest metal se poate realiza în trei moduri, și anume expunerea ocupațională, expunerea datorită ingerării și expunerea ambientală”[#].

Toți compușii de Cd sunt potențial nocivi sau toxici pentru om. Cadmiul acționează ca o otrăvă cumulativă, fiind considerat ca o substanță periculoasă pentru sănătatea umană.

În România, conform Ordinului nr.756/1997 emis de Ministerul Apelor, Pădurilor și Protecției Mediului, limita maximă admisă pentru conținutul total de Cd din sol este de 1 mg/kg.

Schema algoritmului de organizare a cercetărilor experimentale pentru determinarea conținutului în Cd a mostrelor supuse analizei de laborator este prezentată în figura următoare:

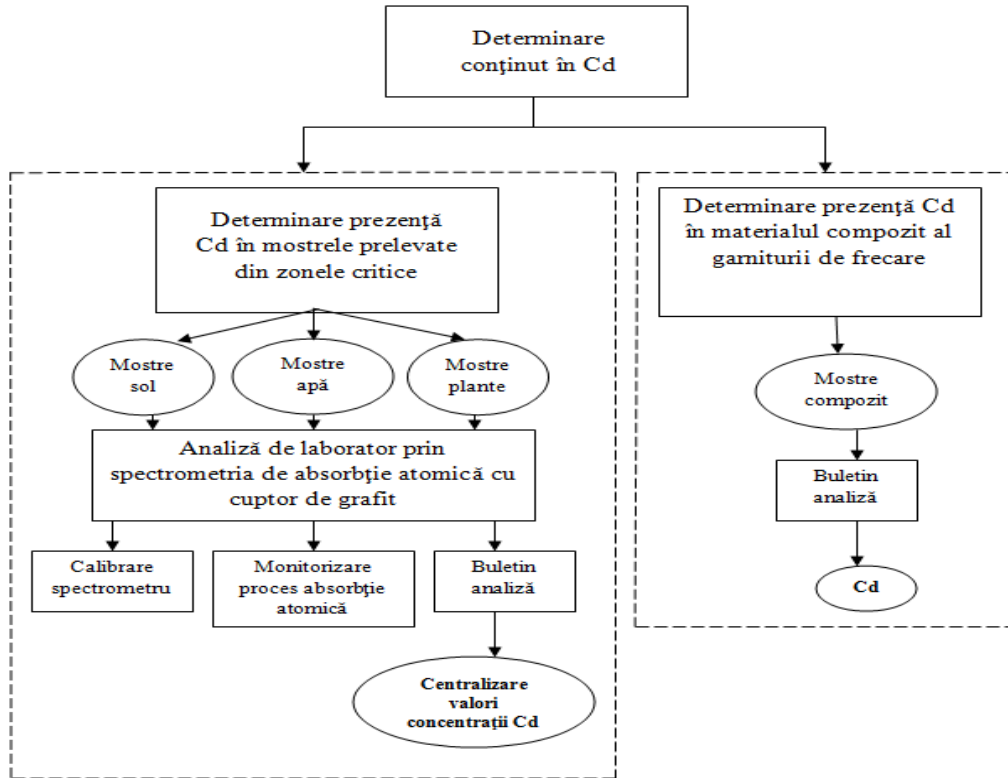


Figura 3.24 Schema algoritmului de determinare a conținutului în Cd în mostrele prelevate

În laborator, pentru evidențierea prezenței urmelor acestui element în mostrele prelevate de la suprafață din arii specifice căilor ferate, s-au utilizat ca instrumente de lucru același spectrometru Varian SpectrAA-20 cu cuptor de grafit cât și spectrometrul Perkin-Elmer 4100 cu cuptor de grafit.

Pentru realizarea calibrării spectrometrelor Varian SpectrAA-20 cu cuptor de grafit și spectrometrul Perkin-Elmer 4100 cu cuptor de grafit, s-au efectuat încă de la început setări ale parametrilor de funcționare ai acestora conforme cu manualele specifice de utilizare ale producătorilor, setări prezentate în tabelul următor (v. tabel 3.5).

Tabel 3.5 Parametrii de funcționare ai spectrometrelor Varian și Perkin-Elmer [105]/[85]

Setare parametri instrument pt. determinare prezență Cd	
MOD DE LUCRU	ABSORBANȚĂ
MOD DE CALIBRARE	CONCENTRAȚIE
MOD DE MĂSURARE	VARF
POZIȚIA LĂMPII	1
CURRENT LAMPĂ (mA)	4
LĂȚIMEA FANTEI (nm)	0.5
LUNGIME DE UNDĂ (nm)	228.8
MOD INTRODUCERE PROBE	PREMIXATE
CONSTANTĂ TIMP	0.05
TIMP MĂSURARE (sec)	2.0
REPLICI	1
CORECȚIE FUNDAL	OFF

PARAMETRI CUPTOR GRAFIT					
PASUL NR.	TEMPERATURĂ (C)	TIMP (sec)	DEBIT GAZ (L/min)	TIP GAZ	COMANDĂ CITIRE
1	75	5.0	3.0	NORMAL	NO
2	90	60.0	3.0	NORMAL	NO
3	120	10.0	3.0	NORMAL	NO
4	120	2.0	3.0	NORMAL	NO
5	300	10.0	3.0	NORMAL	NO
6	300	20.0	3.0	NORMAL	NO
7	1800	0.9	0.0	NORMAL	YES
8	1800	2.0	0.0	NORMAL	YES
9	1800	1.0	3.0	NORMAL	NO

Curba de calibrare a spectrometrului Varian SpectrAA-20 pentru determinarea conținutului în Cd a mostrelor supuse analizei de laborator este prezentată în figura 3.25.

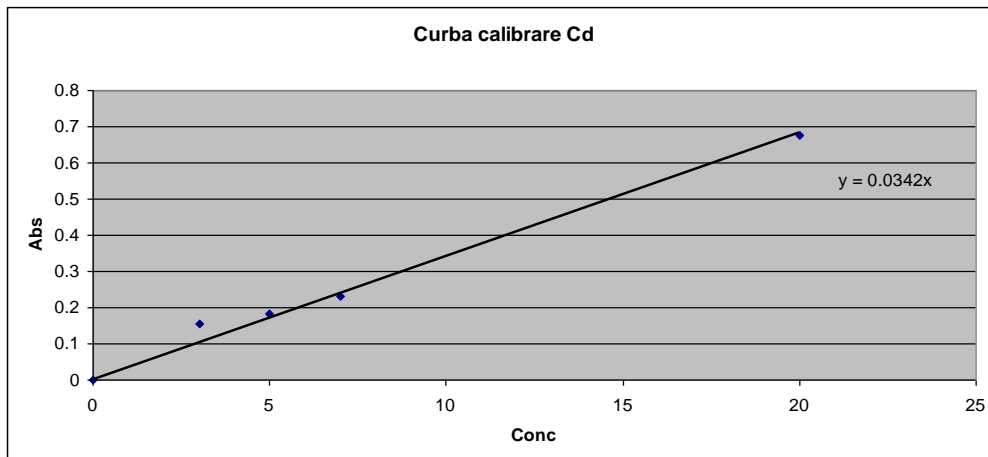


Figura 3.25 Curba calibrare Cd

Pentru compararea sensibilității celor două spectrometre utilizate în determinarea urmelor acestui element, această curbă a fost ridicată suplimentar și de către software-ul AAWinLAB instalat pe calculatorul asociat spectrometrului Perkin-Elmer 4100 (v. figura 3.26).



Figura 3.26 Curbă calibrare Cd [arhivă proprie]

Rezultatul obținut a influențat considerabil alegerea instrumentului de lucru utilizat ulterior, acesta fiind spectrometrul Varian SpectrAA-20 (v. figura 3.27).

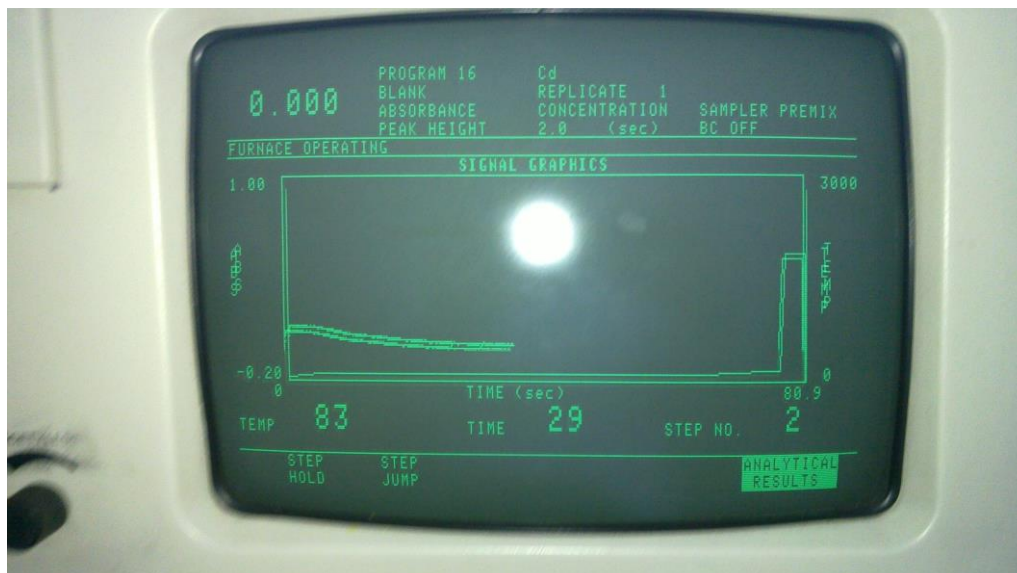


Figura 3.27 Monitorizarea procesului de absorbție atomică cu cuptor de grafit la spectrometrul Varian SpectrAA-20 [arhivă proprie]

Buletinul de analiză conținând valorile concentrațiilor în Cd a mostrelor supuse analizei de laborator generat de spectrometrul Varian SpectrAA-20 este prezentat în Anexa 1.

3.3.3 Determinarea conținutului în Hg a mostrelor supuse analizei de laborator

Mercurul, de asemenea numit argint viu sau hidrargir, este un element chimic cu simbolul Hg și număr atomic 80. Metal al blocului d, mercurul este unul din cele 6 elemente care sunt lichide la o presiune și temperatură apropiată de cea a camerei[*****].

Simbol: Hg

Punct de fierbere: 356,7 °C

Punct de topire: -38,83 °C

Configurație electronică: [Xe] 4f14 5d10 6s2

Descoperire: î.Hr. 2000

Masă atomică: 200,59 ± 0,02 u

Metalul este utilizat pe scară largă la fabricarea termometrelor, barometrelor, pompelor de difuzie, lămpi cu vapori de mercur, panouri publicitare, întrerupătoare cu mercur și alte dispozitive electronice. Alte utilizări includ: pesticide, fungicide, preparate dentare, vopsea anti-murdărire, baterii și catalizatori. Atât compușii organici cu Hg (Hg organic), cât și cei anorganici (Hg anorganic) sunt extreme de toxici pentru animale. Metil mercurul [(CH₃)₂Hg] este cel mai suspectat, el acumulându-se excesiv în unii pești, de peste câteva sute de ori comparativ cu concentrația sa din apă. Acumularea este datorată degradării biologice lente a derivaților organici ai mercurului.

Schema algoritmului de organizare a cercetărilor experimentale pentru determinarea conținutului în Hg a mostrelor supuse analizei de laborator este prezentată în figura următoare:

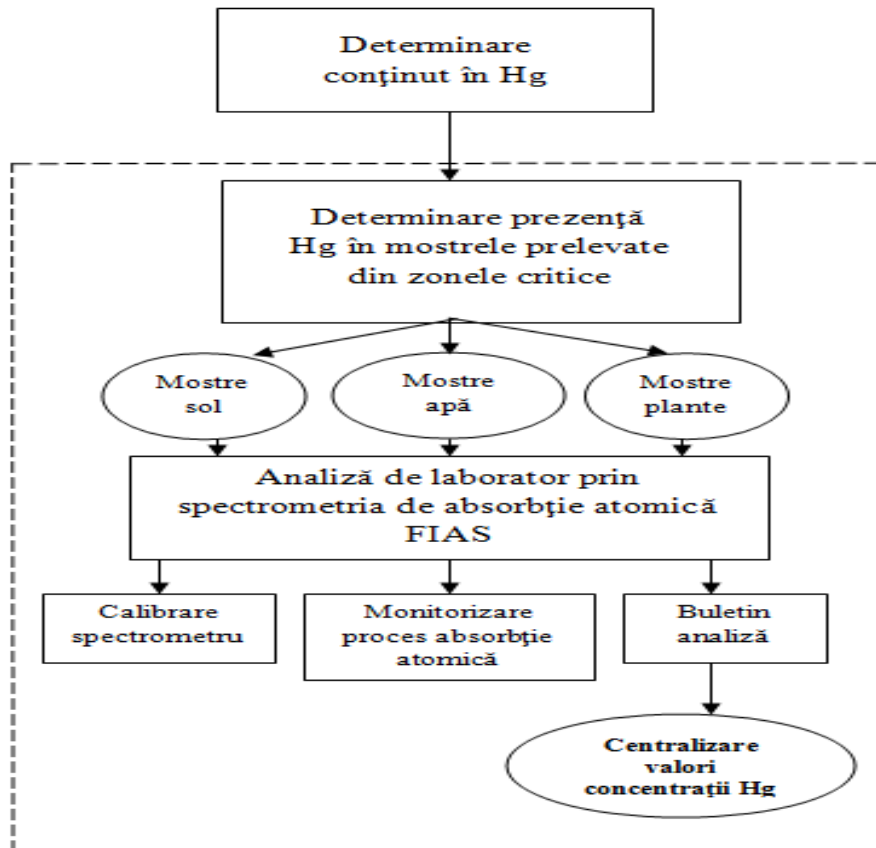


Figura 3.28 Schema algoritmului de determinare a conținutului în Hg în mostrele prelevate

În laborator, pentru evidențierea prezenței urmelor acestui element în mostrele prelevate de la suprafață din arii specifice căilor ferate, s-a utilizat ca instrument de lucru spectrometrul Perkin-Elmer FIAS-400.

Pentru realizarea calibrării spectrometrului Perkin-Elmer FIAS-400, s-au efectuat încă de la început setări ale parametrilor de funcționare ai acestuia conforme cu manualul specific de utilizare al producătorului, setări prezentate în următorul tabel (v. tabel 3.6).

Tabel 3.6 Parametrii de funcționare ai spectrometrului Perkin-Elmer [85]

Setare parametri instrument pt. determinare prezență Hg	
MOD DE LUCRU	ABSORBANȚĂ
TIP LAMPĂ	HCL/EDL
LUNGIME DE UNDĂ (nm)	253.7
FANTĂ (nm)	0.7
TIMP INTEGRARE (sec)	20
PROCESARE DATE	REGLAJ: 19 puncte sau 0.5 sec
TEMPERATURĂ CELULĂ (°C)	100
VITEZĂ POMPĂ1(rpm)	100
VITEZĂ POMPĂ TUBULATURĂ (rpm)	40
SOLUȚIE PURTĂTOARE	3% (v/v) HCl
AGENT DE REDUCERE	1.1% SnCl ₂
SOLUȚIE DE PROBĂ	Hg ²⁺ în soluție acidă

Curba de calibrare a spectrometrului pentru determinarea conținutului în Hg a mostrelor supuse analizei de laborator trasată automat pe ecranul monitorului aparținând calculatorului conectat la instrumentul utilizat de către software-ul AAWinLab este prezentată în figura 3.29.

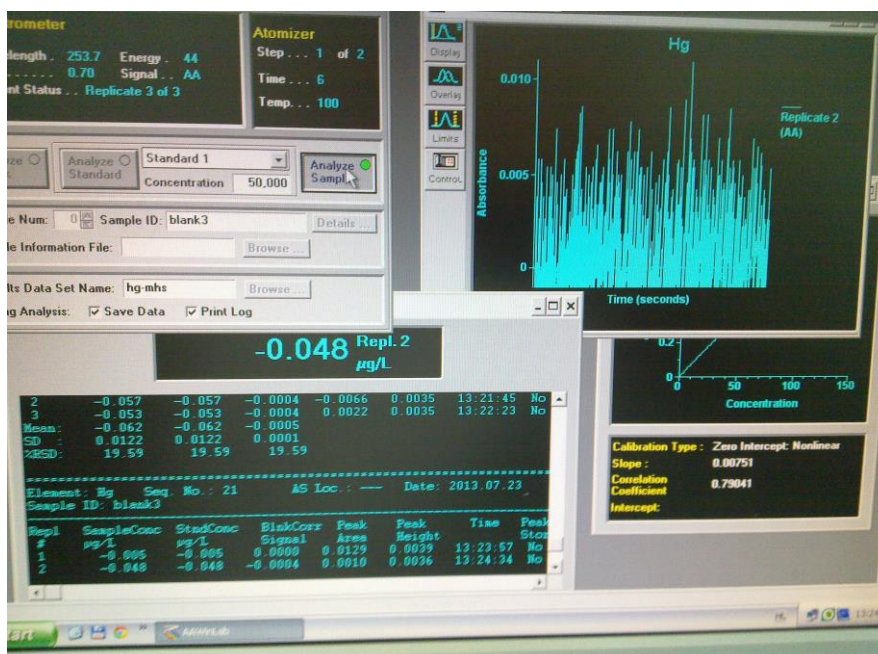


Figura 3.29 Curbă calibrare Hg [arhivă proprie]

Prepararea soluției purtătoare s-a realizat în laborator utilizând atât ingredientele standard (v. figura 3.30 a) prevăzute a fi utilizate în manualul tehnic al spectrometrului FIAS cât și plita electrică cu agitator magnetic (v. figura 3.30 b).



Figura 3.30:a) Pregătire soluție purtătoare HCl; b) Plită cu agitator magnetic [arhivă proprie]

Buletinele de analiză conținând valorile concentrațiilor în Hg a mostrelor supuse analizei de laborator generate de spectrometrul Perkin-Elmer FIAS-400 sunt prezentate în Anexa 1.

3.3.4 Determinarea conținutului în Zn a mostrelor supuse analizei de laborator

Zincul este un element chimic care are simbolul Zn și numărul atomic 30. Zincul este un metal de culoare albastruie spre alb, care devine maleabil în jurul a 100°-150 °C.

Simbol: Zn

Configurație electronică: [Ar] 3d¹⁰ 4s²

Punct de topire: 419,5 °C

Număr atomic: 30

Descoperire: 1746

Masă atomică: 65,38 ± 0,002 u

Sursele antropogenice de Zn sunt semnificative, provenind în principal din activități industriale, precum extracția minieră, arderea cărbunelui și a deșeurilor cât și producerea oțelurilor. O utilizare majoră a Zn este cea din domeniul acoperirilor anticorozive. În mediul superficial are o mobilitate moderat ridicată, limitată de tendința sa de a fi adsorbit de MnO₂ și de materia organică insolubilă din soluri.

În ape poate fi prezent în forme diferite ca: Zn²⁺, Zn(OH)₂, complecși organici solubili și chiar în unele organisme acvatice vii. Zincul este un element nutritiv esențial pentru aproape toate plantele, ca urmare algele din râuri și lacuri pot absorbi o mare parte din Zn dizolvat în apă. În plus, pe lângă efectul nutritiv, Zn poate fi toxic pentru multe specii de plante, atunci când este prezent în cantități excedentare în soluri[*****].

În România, conform Ordinului nr.756/1997 emis de Ministerul Apelor, Pădurilor și Protecției Mediului, limita maximă admisă pentru conținutul total de Zn din sol este de 100 mg/kg.

Schema algoritmului de organizare a cercetărilor experimentale pentru determinarea conținutului în Zn a mostrelor supuse analizei de laborator este prezentată în figura următoare:

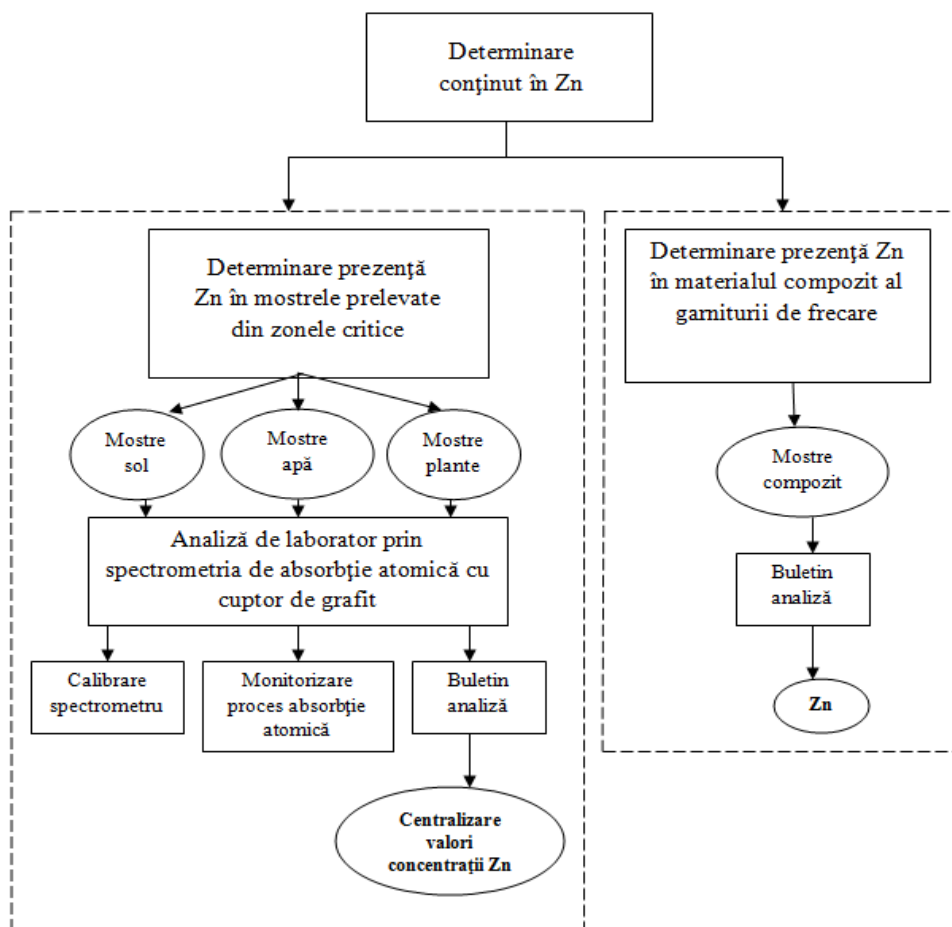


Figura 3.31 Schema algoritmului de determinare a conținutului în Zn în mostrele prelevate

În laborator, pentru evidențierea prezenței urmelor acestui element în mostrele prelevate de la suprafață din zonele critice ale căii ferate, s-a utilizat ca instrument de lucru atât spectrometrul Perkin-Elmer 4100 cu flacără pentru analiza mostrelor de sol și plante cât și spectrometrul Varian SpectrAA-20 cu cuptor de grafit pentru analiza mostrelor de apă.

Pentru realizarea calibrării spectrometrelor Varian SpectrAA-20 cu cuptor de grafit și spectrometrul Perkin-Elmer 4100 cu flacără, s-au efectuat încă de la început

setări ale parametrilor de funcționare ai acestora conforme cu manualele specifice de utilizare ale producătorilor, setări prezentate în tabelul următor (v. tabel 3.7).

Tabel 3.7 Parametrii de funcționare ai spectrometrelor Perkin-Elmer și Varian [85]/[105]

PARAMETRI CUPTOR GRAFIT					
PASUL NR.	TEMPERATURĂ (C)	TIMP (sec)	DEBIT GAZ (L/min)	TIP GAZ	COMANDĂ CITIRE
1	75	5.0	3.0	NORMAL	NO
2	90	60.0	3.0	NORMAL	NO
3	120	10.0	3.0	NORMAL	NO
4	120	2.0	3.0	NORMAL	NO
5	400	10.0	3.0	NORMAL	NO
6	400	20.0	3.0	NORMAL	NO
7	1900	0.9	0.0	NORMAL	YES
8	1900	2.0	0.0	NORMAL	YES
9	1900	1.0	3.0	NORMAL	NO

Setare parametri instrument Perkin-Elmer pt determinare prezență Zn	
MOD DE LUCRU	ABSORBANȚA
MOD DE CALIBRARE	CONCENTRAȚIE
MOD DE MASURARE	INTEGRARE
POZIȚIA LAMPILII	1
CURENT LAMPA (mA)	5
LAȚIMEA FANTEI (nm)	1
LUNGIME DE UNDA (nm)	213.9
FLAME	AER-ACETILENA
SAMPLE INTRODUCTION	MANUALA
DELAY TIME	3
TIME CONSTANT	0.05
MEASUREMENT TIME (sec)	3.0
REPLICATES	3
BACKGROUND CORRECTION	OFF

Setare parametri instrument Varian pt determinare prezență Zn	
MOD DE LUCRU	ABSORBANȚA
MOD DE CALIBRARE	CONCENTRAȚIE
MOD DE MASURARE	VARF
POZIȚIA LAMPILII	1
CURENT LAMPA (mA)	5
LAȚIMEA FANTEI (nm)	1
LUNGIME DE UNDA (nm)	213.9
MOD INTRODUCERE PROBE	PREMIXATE
CONSTANTA TIMP	0.05
TIMP MASURARE (sec)	2.0
REPLICI	1
CORECȚIE FUNDAL	OFF

Curba de calibrare a spectrometrului Varian SpectrAA-20 pentru determinarea conținutului în Zn a mostrelor de apă supuse analizei de laborator este prezentată în figura 3.32.

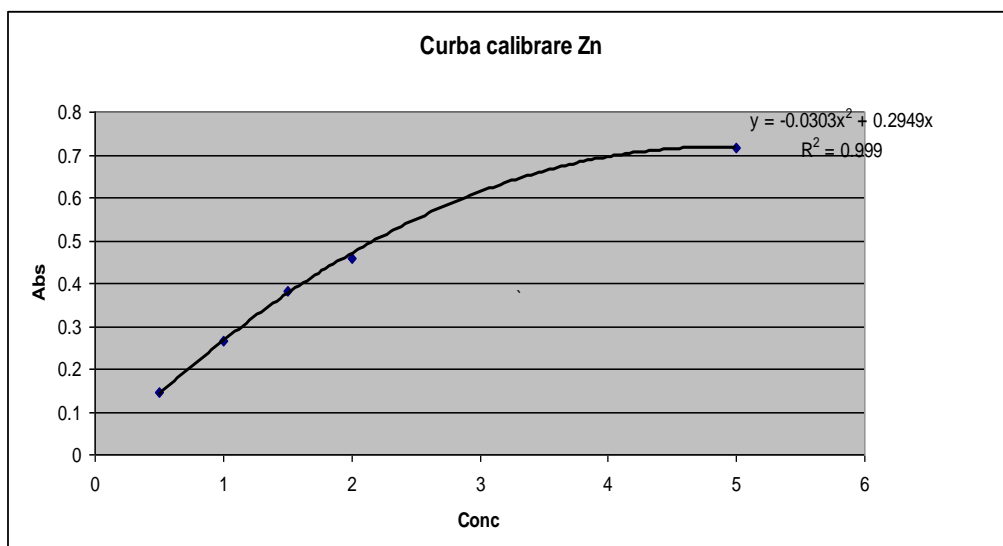


Figura 3.32 Curba calibrare Zn

Buletinele de analiză conținând valorile concentrațiilor în Zn pentru mostrele supuse analizei de laborator generate de ambele spectrometre sunt prezentate în Anexa 1.

3.3.5 Determinarea conținutului în Pb a mostrelor supuse analizei de laborator

Plumbul este elementul chimic cu numărul 82 în tabelul periodic al elementelor.

Plumbul este un metal greu, de culoare gri-argintie cu densitatea foarte mare.

Simbol: Pb

Punct de topire: 327,5 °C

Configurație electronică: [Xe] 4f14 5d10 6s2 6p2

Număr atomic: 82

Punct de fierbere: 1.750 °C

Masă atomică: 207,2 ± 0,1 u

Potrivit lui Bolcu [11], plumbul este un metal care se găsește în mediul înconjurător în stare naturală, fiind un important poluant al mediului. El este component al minereurilor de galenă, galenită, sulfură de plumb, cerusită, anglesită și lancarsită, fiind un poluant al mediului deoarece se desprinde de pe suprafața solului și este purtat și menținut de vânt în atmosferă. Nivelul prezenței plumbului în scoarța terestră este de aproximativ 0,002%. De asemenea, este un important contaminant din fumul de țigară.

Intoxicarea cu plumb poate lua o multitudine de forme. În Europa, limita maximă admisă de plumb în sânge este de 100 $\mu\text{g/l}$, iar în SUA de 28 $\mu\text{g/l}$.

De asemenea, plumbul se găsește în majoritatea alimentelor, în apă și în aer datorită eliminării acetatului de plumb din benzină prin intermediul gazelor de eșapament ale autoturismelor. Plumbul poate pătrunde în organismul uman datorită provenienței din obiectele de olărit și din sticlă, din lichidele stocate în containere confecționate din aliaje de staniu sau chiar din ștampilele de pe sticlele de băuturi și de pe ziare.

Concentrația de plumb este limitată prin Directiva Comunității Europene asupra Calității Apelor Potabile 80/778/EEC, concentrația maximă admisă (CMA) fiind de 50 $\mu\text{g Pb/l}$ în ape curgătoare și în apele potabile care trec prin conducte din plumb. În toamna anului 1989, în Canada s-a stabilit concentrația maximă admisă de 100 $\mu\text{g Pb/l}$ pentru apa potabilă.

În România, conform Ordinului nr.756/1997 emis de Ministerul Apelor, Pădurilor și Protecției Mediului, limita maximă admisă pentru conținutul total de Pb din sol este de 20 mg/kg.

Schema algoritmului de organizare a cercetărilor experimentale pentru determinarea conținutului în Pb a mostrelor supuse analizei de laborator este prezentată în figura următoare:

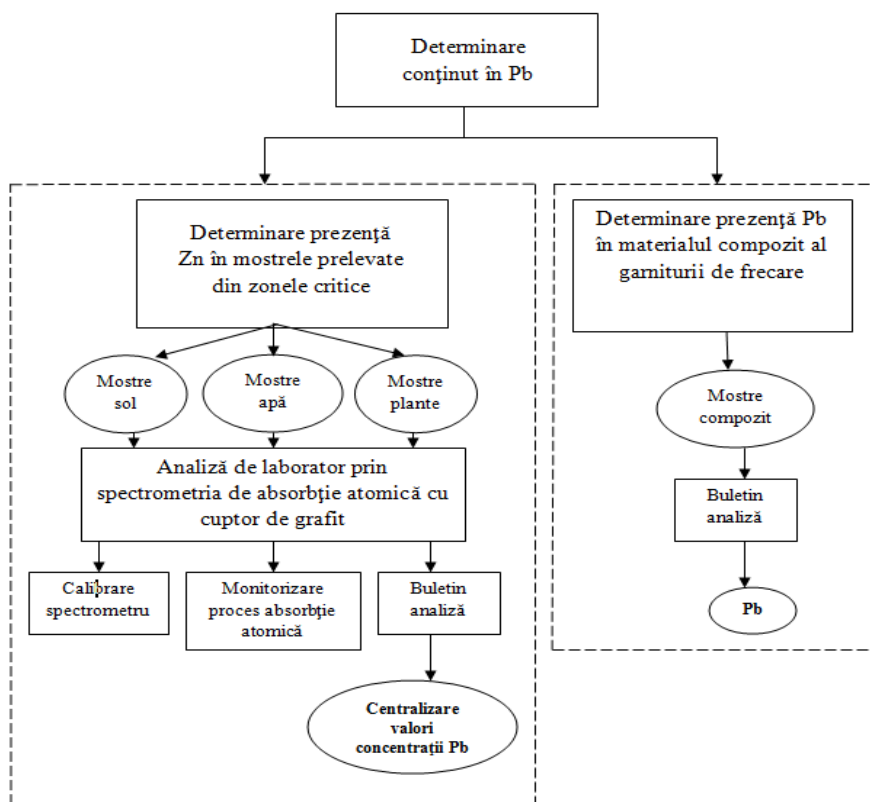


Figura 3.33 Schema algoritmului de determinare a conținutului în Pb în mostrele prelevate

În laborator, pentru evidențierea prezenței urmelor acestui element în mostrele prelevate la suprafață din arii specifice căilor ferate, s-a utilizat ca instrument de lucru spectrometrul Varian SpectrAA-20 cu cuptor de grafit pentru analiza de laborator a eșantioanelor de apă și plante și cu flacără pentru analiza eșantioanelor de sol.

Pentru realizarea calibrării spectrometrului Varian SpectrAA-20 cu cuptor de grafit și cu flacără, s-au efectuat încă de la început setări ale parametrilor de funcționare ai acestora conforme cu manualul specific de utilizare al producătorului, setări prezentate în tabelul următor (v. tabel 3.8).

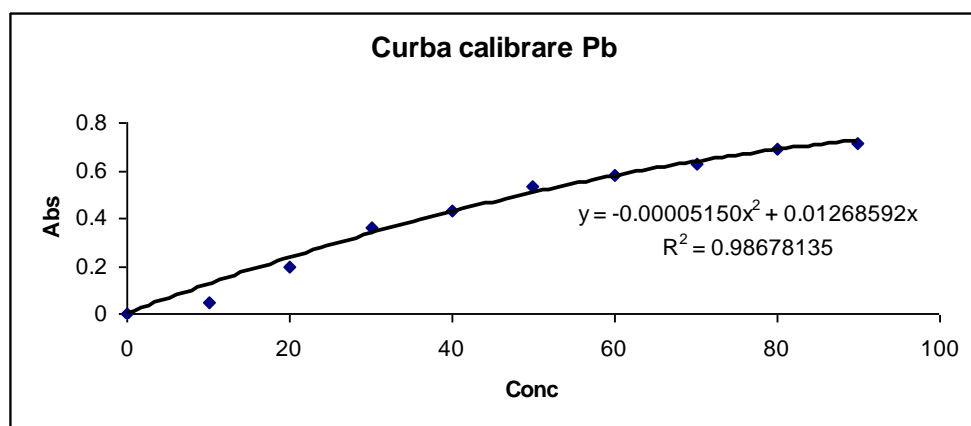
Tabel 3.8 Parametri de funcționare ai spectrometrului Varian [105]

Setare parametri instrument Varian cu flacără pt determinare prezență Pb					
MOD DE LUCRU	ABSORBANȚA				
MOD DE CALIBRARE	CONCENTRAȚIE				
MOD DE MASURARE	INTEGRARE				
POZIȚIA LAMPIL	1				
CURENT LAMPA (mA)	5				
LAȚIMEA FANTEI (nm)	1				
LUNGIME DE UNDA (nm)	217				
FLAME	AER-ACETILENA				
SAMPLE INTRODUCTION	MANUALA				
DELAY TIME	3				
TIME CONSTANT	0.05				
MEASUREMENT TIME (sec)	3.0				
REPLICATES	3				
BACKGROUND CORRECTION	OFF				

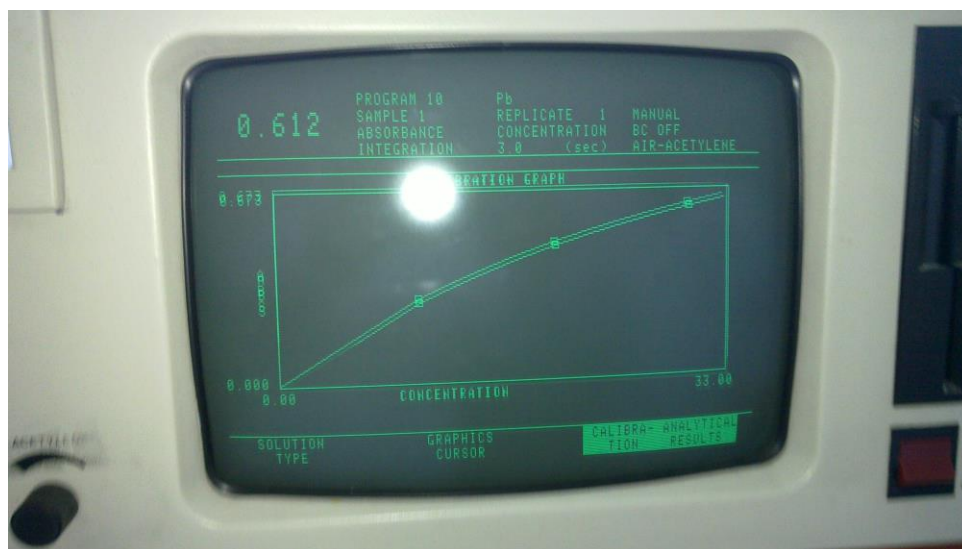
Setare parametri instrument Varian cu cuptor grafit pt determinare prezență Pb					
MOD DE LUCRU	ABSORBANȚA				
MOD DE CALIBRARE	CONCENTRAȚIE				
MOD DE MASURARE	VARF				
POZIȚIA LAMPIL	1				
CURENT LAMPA (mA)	7				
LAȚIMEA FANTEI (nm)	0.5				
LUNGIME DE UNDA (nm)	217				
MOD INTRODUCERE PROBE	PREMIXATE				
CONSTANTA TIMP	0.05				
TIMP MASURARE (sec)	2.0				
REPLICI	1				
CORECȚIE FUNDAL	OFF				

PARAMETRI CUPTOR GRAFIT					
PASUL NR.	TEMPERATURĂ (C)	TIMP (sec)	DEBIT GAZ (L/min)	TIP GAZ	COMANDĂ CITIRE
1	75	5.0	3.0	NORMAL	NO
2	90	60.0	3.0	NORMAL	NO
3	120	10.0	3.0	NORMAL	NO
4	120	2.0	3.0	NORMAL	NO
5	400	10.0	3.0	NORMAL	NO
6	400	20.0	3.0	NORMAL	NO
7	2000	1.0	0.0	NORMAL	YES
8	2000	2.0	0.0	NORMAL	YES
9	2000	1.0	3.0	NORMAL	NO

Curba de calibrare a spectrometrului Varian SpectrAA-20 pentru determinarea conținutului în Pb a mostrelor supuse analizei de laborator respectiv monitorizarea procesului de absorbție atomică sunt prezentate în figurile 3.34 a, b.



a)



b)

Figura 3.34: a) Curba calibrare Pb; b) Monitorizare proces absorbție atomică

Buletinul de analiză conținând valorile concentrațiilor în Pb a mostrelor supuse analizei de laborator generat de spectrometrul Varian SpectrAA-20 este prezentat în Anexa 1.

Capitolul 4

Analiza și interpretarea rezultatelor experimentale

4.1 Realizarea planului experimental

Rezultatele determinărilor experimentale ale metalelor grele prin metoda spectrometriei de absorbție atomică au fost centralizate utilizând Excel din suita de programe Microsoft Office.

La o primă analiză a rezultatelor determinărilor pentru Co se constată următoarele:

- concentrația de Co în mostrele de apă respectiv plante prelevate din zonele critice de pe calea ferată Timișoara Nord-Lugoj prezintă valori apropiate de zero;
- concentrația de Co în mostrele de sol prelevate depășesc de până la 2.6 ori limita maximă admisă (15 mg/kg);

Concluzie parțială: Co prezintă un factor de alarmare în ceea ce privește prezența acestui element la suprafața solului deoarece valorile determinate depășesc limita maximă admisă.

Cele mai ridicate valori ale concentrației Co în mostrele de sol se întâlnesc la eșantioanele de sol prelevate din stația de cale ferată Remetea Mare, iar cele mai scăzute valori ale concentrației Co, ce depășesc limita maximă admisă, la eșantioanele de sol prelevate din zona curbă de cale ferată cu raza R=950 m poziționată la Km 540+345-540+715.

De asemenea, analizând rezultatele determinărilor pentru Cd se constată următoarele:

- concentrația de Cd în mostrele de apă este apropiată de zero;
- concentrația de Cd în eșantioanele de plante prelevate din zonele critice de pe calea ferată Timișoara Nord-Lugoj prezintă valori neglijabile comparativ cu cele înregistrate pentru eșantioanele de sol;
- concentrația de Cd în mostrele de sol prelevate depășesc de până la 2.3 ori limita maximă admisă (1 mg/kg);

Concluzie parțială: Cd prezintă un factor de alarmare în ceea ce privește prezența acestui element la suprafața solului deoarece valorile determinate depășesc limita maximă admisă.

Cele mai ridicate valori ale concentrației Cd se întâlnesc la eșantioanele de sol prelevate din stația de cale ferată Remetea Mare, iar cele mai scăzute valori ale concentrației Cd, ce depășesc limita maximă admisă, la eșantioanele de sol prelevate din zona curbă de cale ferată cu raza R=950 m poziționată la Km 540+345-540+715.

Analizând rezultatele determinărilor pentru Hg se constată următoarele:

- concentrația de Hg în mostrele de apă, plante și sol este apropiată de zero.

Concluzie parțială: Hg nu prezintă nici un factor de alarmare în ceea ce privește prezența acestui element la suprafața solului, în apă sau plante din zonele critice de pe calea ferată deoarece valorile determinate sunt apropiate de zero.

La o analiză sumară a rezultatelor determinărilor pentru Zn se constată următoarele:

- concentrația de Zn în mostrele de apă este apropiată de zero;

78 Analiza și interpretarea rezultatelor experimentale - 4

- concentrația de Zn în eșantioanele de plante prelevate din zonele critice de pe calea ferată Timișoara Nord-Lugoj prezintă valori neglijabile comparativ cu cele înregistrate pentru eșantioanele de sol;
- concentrația de Zn în mostrele de sol prelevate din zonele critice de pe calea ferată Timișoara Nord-Lugoj depășesc de până la 11 ori limita maximă admisă (100 mg/kg);

Concluzie parțială: Zn prezintă un factor de alarmare în ceea ce privește prezența acestui element la suprafața solului deoarece valorile determinate depășesc cu mult limita maximă admisă, cele mai ridicate valori ale concentrației Zn întâlnindu-se la eșantioanele de sol prelevate din stația de cale ferată Remetea Mare.

Analizând rezultatele determinărilor pentru Pb se constată următoarele:

- concentrația de Pb în eșantioanele de apă și plante prelevate din zonele critice de pe calea ferată Timișoara Nord-Lugoj prezintă valori neglijabile comparativ cu cele înregistrate pentru eșantioanele de sol;
- concentrația de Pb în mostrele de sol prelevate din zonele critice de pe calea ferată Timișoara Nord-Lugoj depășesc de până la 23 ori limita maximă admisă (20 mg/kg);

Concluzie parțială: Pb prezintă un factor de alarmare în ceea ce privește prezența acestui element la suprafața solului deoarece valorile determinate depășesc cu mult limita maximă admisă.

Concentrația Pb depășește limita maximă admisă în toate mostrele de sol supuse analizei de laborator, cea mai ridicată valoare a concentrației Pb întâlnindu-se la eșantioanele de sol prelevate din stația de cale ferată Remetea Mare iar cea mai mică valoare a concentrației Pb, care depășește valoarea maximă admisă, la eșantioanele de sol prelevate din zona curbă de cale ferată cu raza cea mai mare (R=1850 m) poziționată la Km 554+690-555+130.

Centralizarea acestor valori determinate ale concentrației metalelor grele în mostrele de sol prelevate de la suprafață din zonele critice ale căii ferate pe ruta Timișoara Nord-Lugoj s-a realizat în tabelul 4.1 respectiv tabelul 4.2.

Tabel 4.1 Concentrații maxime determinate

Metale grele	Limita maximă admisă[ppm]	Concentrații maxime determinate[ppm]				
		Statia Remetea Mare	Curba raza870m	Curba raza950m	Curba raza1500m	Curba raza1850m
Co	15	39,5	25,6	28,9	25,2	31,3
Cd	1	2,3	2	1,6	1,3	1,7
Zn	100	1195,4	270,4	265,6	172,2	442,7
Pb	20	322,3	267,1	117,3	53,9	308,6

Tabel 4.2 Concentrații minime determinate

Metale grele	Limita maximă admisă[ppm]	Concentrații minime determinate[ppm]				
		Statia Remetea Mare	Curba raza870m	Curba raza950m	Curba raza1500m	Curba raza1850m
Co	15	12,6	17,3	15,7	18,6	15,8
Cd	1	0,5	0,4	1,5	0,3	0
Zn	100	62,8	61	87,5	63,1	69,9
Pb	20	43,8	25,1	48,3	25	24,7

Deoarece metalele grele studiate prezintă un factor de alarmare în ceea ce privește prezența acestor elemente la suprafața solului datorită valorilor ce depășesc limita maximă admisă, în figurile următoare se prezintă valorile maxime respectiv minime ale concentrației metalelor grele în mostrele de sol prelevate din zonele critice de pe tronsonul de cale ferată Timișoara Nord-Lugoj.

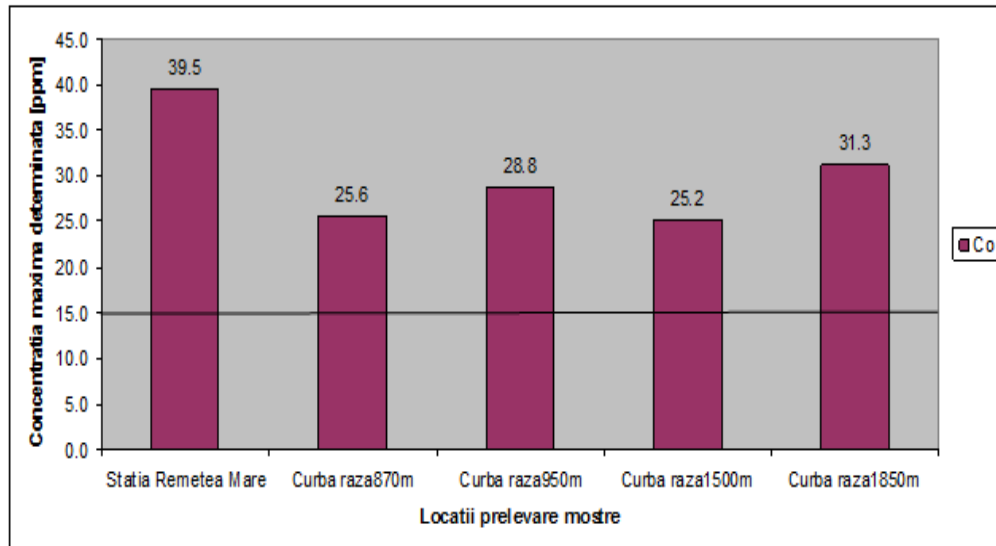


Figura 4.1 Valori maxime determinate ale concentrației Co în mostrele de sol prelevate în zone critice de pe tronsonul de cale ferată Timișoara Nord-Lugoj

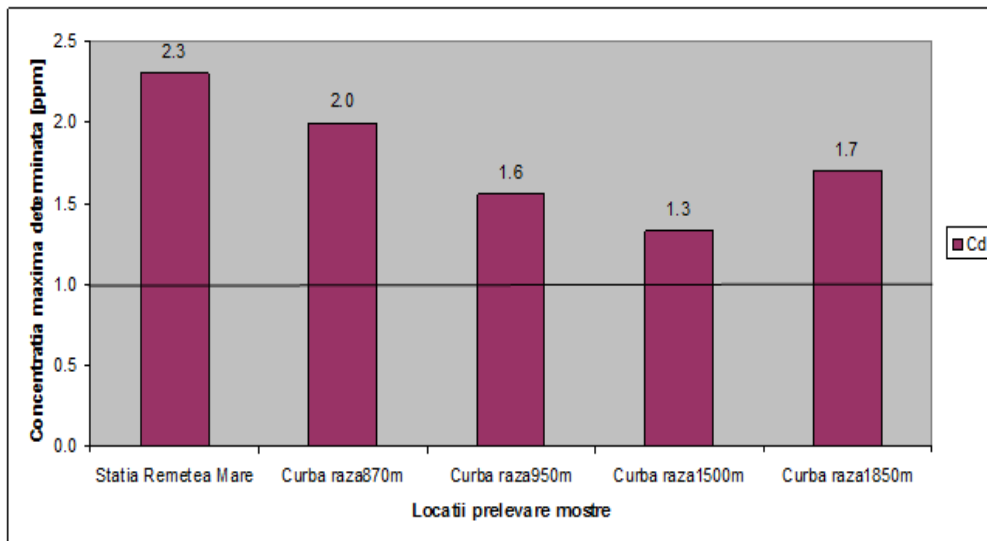


Figura 4.2 Valori maxime determinate ale concentrației Cd în mostrele de sol prelevate în zone critice de pe tronsonul de cale ferată Timișoara Nord-Lugoj

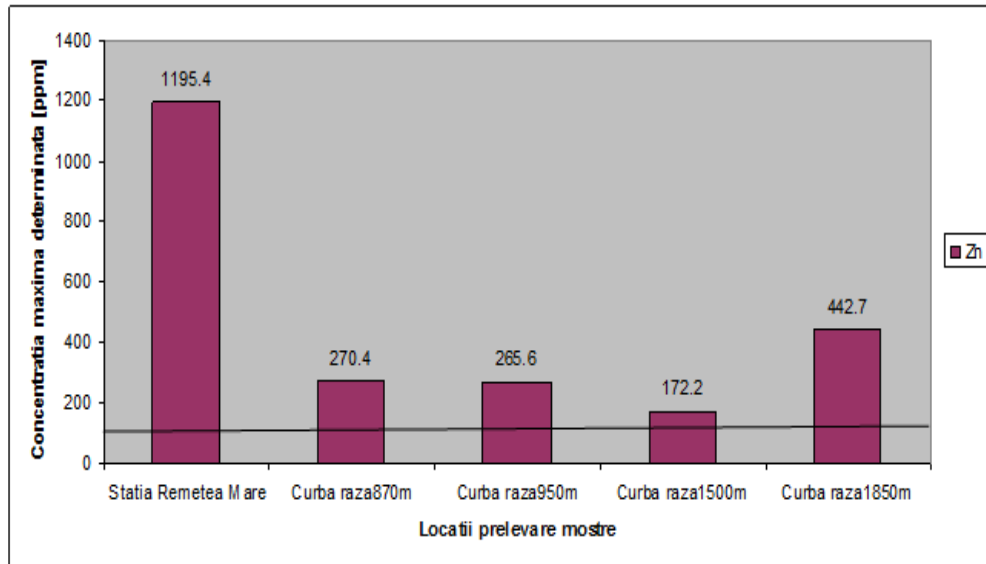


Figura 4.3 Valori maxime determinate ale concentrației Zn în mostrele de sol prelevate în zone critice de pe tronsonul de cale ferată Timișoara Nord-Lugoj

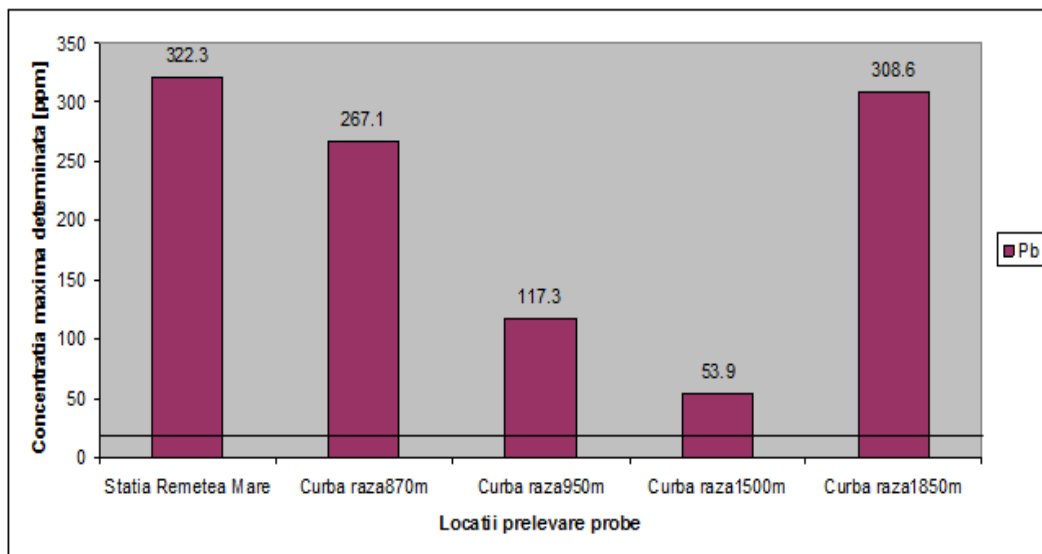


Figura 4.4 Valori maxime determinate ale concentrației Pb în mostrele de sol prelevate în zone critice de pe tronsonul de cale ferată Timișoara Nord-Lugoj

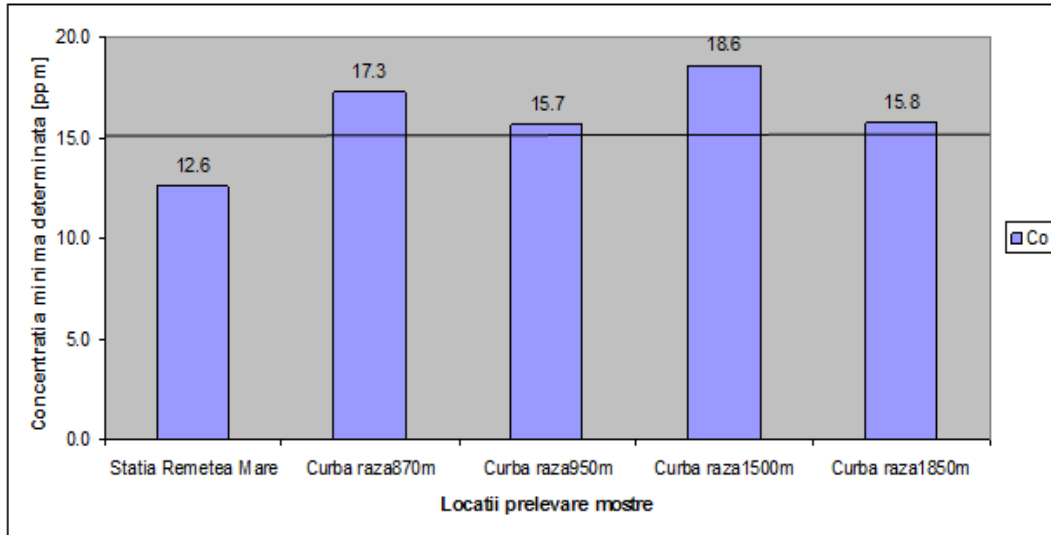


Figura 4.5 Valori minime determinate ale concentrației Co în mostrele de sol prelevate în zone critice de pe tronsonul de cale ferată Timișoara Nord-Lugoj

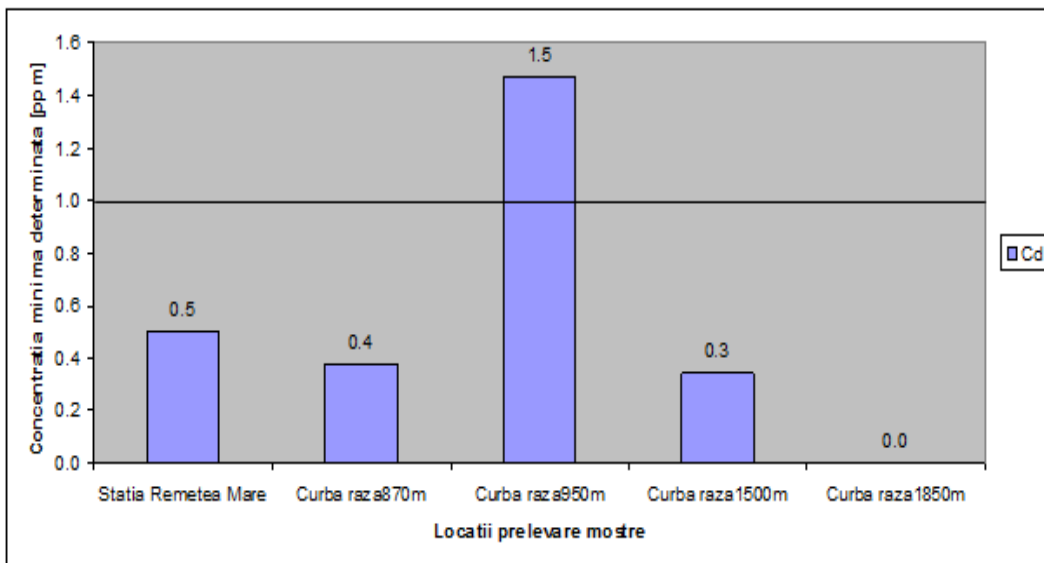


Figura 4.6 Valori minime determinate ale concentrației Cd în mostrele de sol prelevate în zone critice de pe tronsonul de cale ferată Timișoara Nord-Lugoj

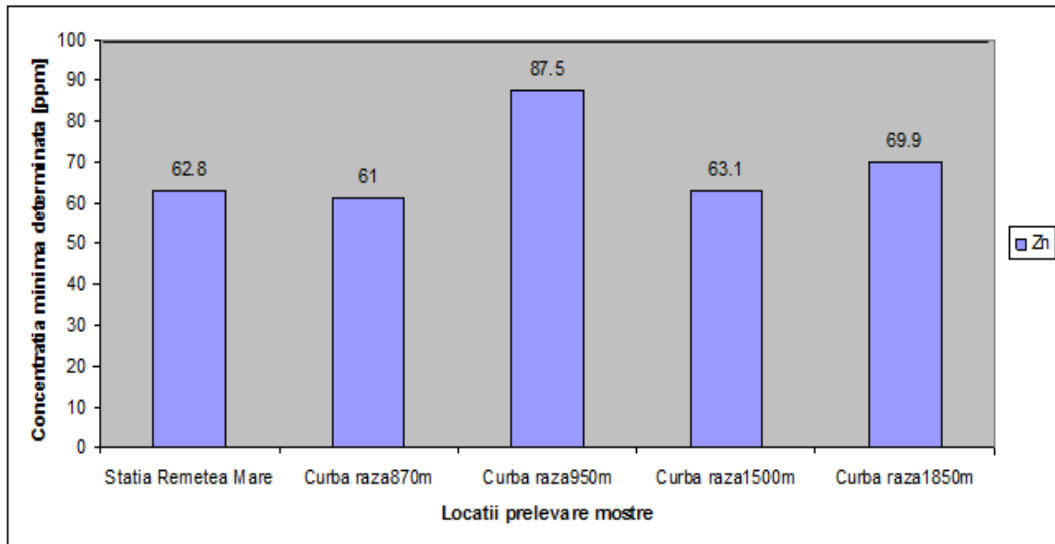


Figura 4.7 Valori minime determinate ale concentrației Zn în mostrele de sol prelevate în zone critice de pe tronsonul de cale ferată Timișoara Nord-Lugoj

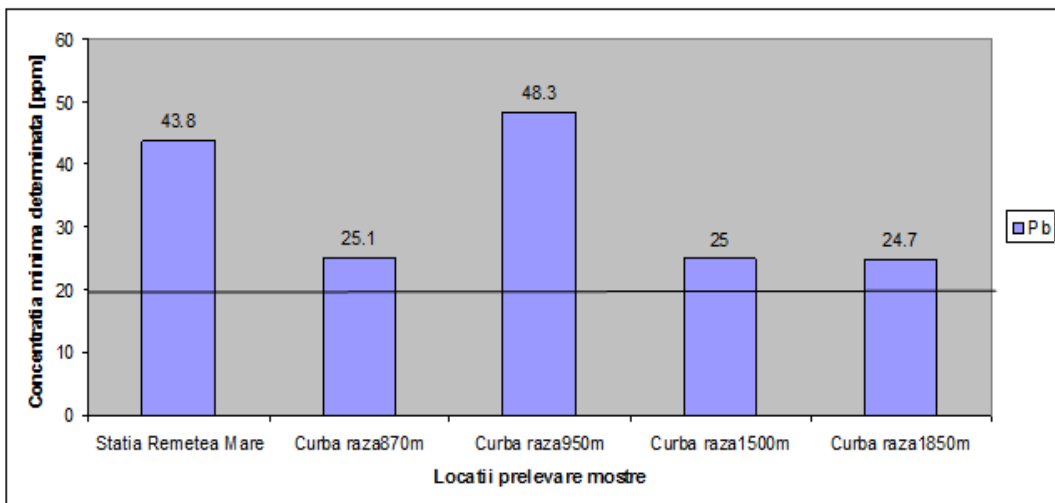


Figura 4.8 Valori minime determinate ale concentrației Pb în mostrele de sol prelevate în zone critice de pe tronsonul de cale ferată Timișoara Nord-Lugoj

Din analiza concluziilor parțiale reiese faptul că în stația de cale ferată unde toate trenurile frânează obligatoriu pentru reducerea vitezei și opirea itinerară se înregistrează cele mai mari valori ale concentrațiilor de metale grele în sol iar cele mai mici valori, deși peste limita maximă admisă, se înregistrează în zonele critice unde trenurile aflate în circulație efectuează de regulă o frânare de scurtă durată doar dacă mecanicul de locomotivă nu respectă pe acest sector de cale ferată viteza maximă de circulație stipulată în livretul de mers.

De asemenea, analizând valorile concentrației de metale grele în mostrele de sol prelevate din zonele critice de pe calea ferată Timișoara Nord-Lugoj, valori ce depășesc de până la 2.3-23 ori limita maximă admisă, se ivește o nouă provocare și anume aceea de a demonstra că sursa de emisii poluante de metale grele, în special Pb, la frânarea trenurilor este în acest caz garnitura de frecare utilizată la frânarea materialului rulant aflat în exploatare.

Pentru aceasta, dintr-o garnitură de frecare Bremskerl BK7699 (v. figura 4.9), utilizată în prezent la vagoanele moderne din dotarea SNTFC CFR CĂLĂTORI SA, se prelevează material granular foarte fin din 5 porțiuni diferite ale suprafeței acesteia pentru obținerea unei mostre omogene din materialul compozit[****] utilizat la confecționarea acesteia.



Figura 4.9 Garnitură de frecare BK 7699 [arhivă proprie]

În continuare, prin respectarea aceluiași etape de pregătire a mostrelor pentru analiza de laborator ca și în cazul mostrelor de sol, apă și plante, cu excepția celei de uscare a acestora, se obțin mostrele necesare analizei prin metoda spectrometriei de absorbție atomică.

Schema algoritmului de organizare a cercetărilor experimentale pentru determinarea conținutului în Pb din mostrele de material compozit al garniturii de frecare supuse analizei de laborator este prezentată în figura 4.10.

În laborator, pentru evidențierea prezenței urmelor acestui element în mostra prelevată din garnitura de frecare BK 7699 s-a utilizat ca instrument de lucru spectrometrul Varian SpectrAA-20 cu flacără.

Curba de calibrare a spectrometrului Varian SpectrAA-20 pentru determinarea conținutului în Pb a mostrelor de material compozit supuse analizei de laborator este prezentată în figura 4.11.

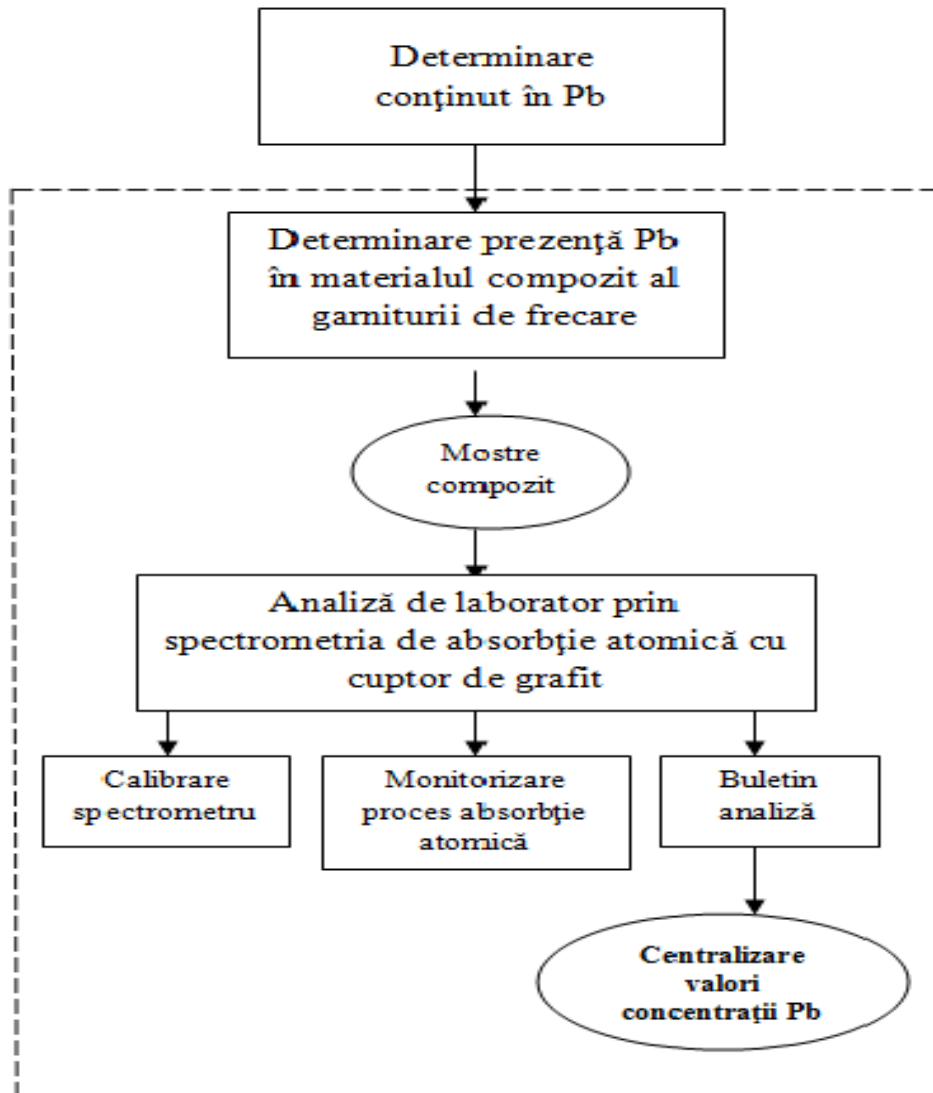


Figura 4.10 Schema algoritmului de determinare a conținutului în Pb în mostrele de compozit

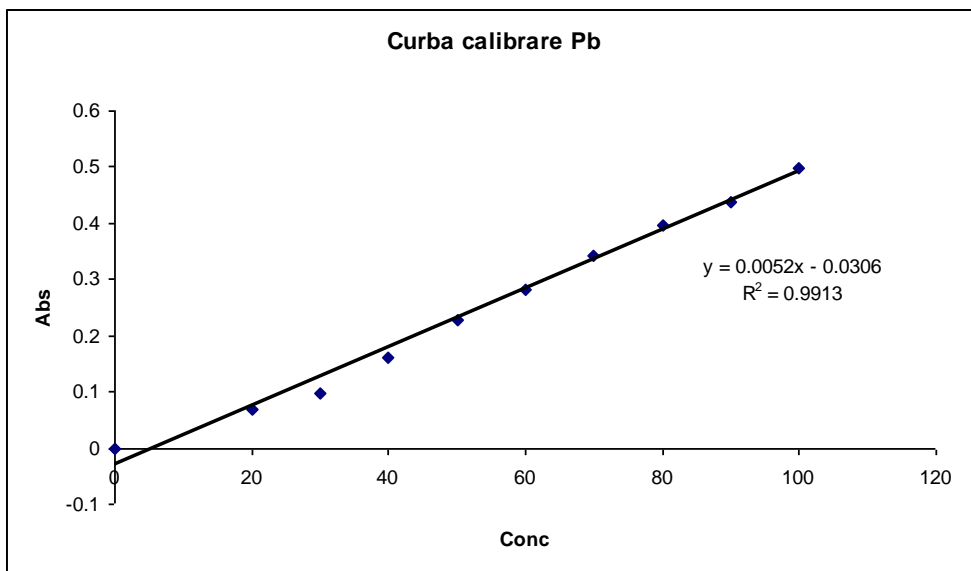


Figura 4.11 Curba calibrare Pb

Pentru realizarea calibrării spectrometrului Varian SpectrAA-20 cu cuptor de grafit, s-au efectuat de asemenea setări ale parametrilor de funcționare ai acestuia conforme cu manualul specific de utilizare al producătorului, setări prezentate în tabelul următor (v. tabel 4.3).

Tabel 4.3 Parametrii de funcționare ai spectrometrului Varian [105]

Setare parametri instrument pt. determinare prezență Pb	
MOD DE LUCRU	ABSORBANȚĂ
MOD DE CALIBRARE	CONCENTRAȚIE
MOD DE MĂSURARE	VARF
POZIȚIA LĂMPII	1
CURRENT LAMPĂ (mA)	8
LĂȚIMEA FANTEI (nm)	0.5
LUNGIME DE UNDĂ (nm)	283.3
MOD INTRODUCERE PROBE	PREMIXATE
CONSTANTĂ TIMP	0.05
TIMP MĂSURARE (sec)	2.0
REPLICI	1
CORECȚIE FUNDAL	OFF

PARAMETRI CUPTOR GRAFIT

PASUL NR.	TEMPERATURĂ (C)	TIMP (sec)	DEBIT GAZ (L/min)	TIP GAZ	COMANDĂ CITIRE
1	75	5.0	3.0	NORMAL	NO
2	90	60.0	3.0	NORMAL	NO
3	120	10.0	3.0	NORMAL	NO
4	120	2.0	3.0	NORMAL	NO
5	400	10.0	3.0	NORMAL	NO
6	400	20.0	3.0	NORMAL	NO
7	2000	1.1	0.0	NORMAL	YES
8	2000	2.0	0.0	NORMAL	YES
9	2000	1.0	3.0	NORMAL	NO

4.2 - Corelația între frânarea materialului rulant și prezența metalelor grele 87

Buletinul de analiză, ce conține valorile concentrațiilor în Pb a mostrelor de compozit din garnitura de frecare supuse analizei de laborator, este generat de spectrometrul Varian SpectrAA-20 și este prezentat în Anexa 2.

Analizând rezultatele determinărilor pentru Pb se constată prezența acestui metal greu nociv în materialul compozit utilizat la producerea garniturii de frecare, concentrația maximă a acestui element fiind de 119 ppb.

Astfel, în baza unei ipoteze de lucru, autorul tezei de doctorat demonstrează utilizând tehnicile spectrometriei de absorbție atomică că sursa de emisii de metale grele, în special Pb, la frânarea trenurilor este în acest caz garnitura de frecare utilizată în prezent la materialul rulant din dotarea SNTFC CFR CĂLĂTORI SA.

4.2 Corelația între frânarea materialului rulant și prezența metalelor grele

Centralizând valorile concentrațiilor finale ale tuturor metalelor grele studiate pentru mostrele supuse analizei de laborator se obțin următoarele tabele 4.4 și 4.5:

Tabel 4.4 Concentrații determinate ale metalelor grele în mostre de plante și sol

Probe prelevate	Raza de curbură a șinei[m]	Zn [μg/g]	Cd [μg/g]	Pb [μg/g]	Co [μg/g]
P21	0	125.20	2.0096	2.3634	1.8981
P1	870	78.10	0.9567	1.7740	0.5595
P10	1500	56.40	0.2775	1.1564	1.0575
P11	870	56.10	0.2941	2.1758	1.2195
P12	0	39.10	0.1533	0.3536	0.9652
P13	1850	67.20	1.3784	-	3.2941
P14	0	23.20	1.4074	0.7420	0.6417
P15	950	149.80	1.1062	4.1878	2.6772
P16	1500	83.60	0.4617	-	1.9395
P17	950	221.70	0.7442	9.3821	2.8393
P18	1850	77.50	0.6868	5.0027	2.2079
P19	870	52.70	0.7977	1.9732	1.0914
P2	1850	51.90	-0.0128	1.9459	1.0480
P20	870	51.50	0.1100	3.7747	0.6871
P22	0	105.50	1.6761	9.2103	2.2601
P23	1500	70.30	0.1192	1.4081	0.7771
P24	1850	61.80	0.1142	1.3245	1.2026
P3	870	69.50	0.2970	2.7415	0.5139
P4	950	53.60	0.0224	0.7984	0.8488
P5	950	105.80	0.2690	5.6951	1.9873
P6	0	74.90	0.1613	1.9982	0.9586
P7	0	83.80	0.3271	0.7301	1.0846
P8	1500	68	0.1404	-	1.4752
P9	1850	53.60	0.2023	-	0.7988

S1	1850	164.10	1.2735	87.90	31.3394
S10	0	62.80	0.5014	29.90	12.5946
S11	1850	69.90	0.4373	42.80	15.7620
S12	0	1149.80	-	243.70	14.2524
S13	1850	442.70	1.4796	308.60	21.5723
S14	950	265.60	1.4714	117.30	22.0663
S15	950	87.50	1.4743	48.30	28.8229
S16	1500	63.10	0.3390	25.00	18.5828
S17	870	93.20	0.3783	40.80	21.4066
S18	1500	1146.40	1.3267	468.10	21.5764
S19	0	1158.30	2.2991	322.30	17.6367
S2	950	166.60	1.5596	83.50	15.6740
S20	870	270.40	1.3023	267.10	25.6018
S21	0	1195.40	1.5562	136.30	29.3567
S22	1850	189.70	-0.5550	87.10	24.3885
S23	1500	71.10	0.7635	46.80	25.1942
S3	0	181.80	1.4869	107.30	27.0521
S4	1500	84.70	0.6890	36.10	21.7756
S5	870	61.00	0.5671	25.10	17.2791
S6	870	68.10	1.9915	33.80	22.7952
S7	0	79.80	0.6616	43.80	39.5020
S8	1850	130.80	1.0851	66.10	29.7744
S9	1500	172.20	1.2057	53.90	20.3144
P25	0	120.40	0.7121	5.0774	0.9841
S24	0	148.00	1.3354	78.00	20.3324
P26	0	30.00	0.5630	0.9103	0.7664
P27	950	29.50	-0.0594	0.5763	0.7243
S25	1850	73.30	1.1626	24.70	19.4773
P28	1850	257.80	2.4932	-	1.5254
S26	1850	140.50	1.6945	78.40	21.2103

Tabel 4.5 Concentrații determinate ale metalelor grele în mostre de apă

Probe prelevate	Raza de curbură a șinei [m]	Hg [$\mu\text{g/g}$]	Zn [$\mu\text{g/g}$]
W1	1850	0.053*10 ⁻³	316
W2	1850	0.530*10 ⁻³	382
W3	870	0.526*10 ⁻³	140
W4	1850	0.085*10 ⁻³	400
W5	870	0.018*10 ⁻³	356
W6	0	0.029*10 ⁻³	377
W7	0	0.022*10 ⁻³	418
W8	870	-0.010*10 ⁻³	400
W9	0	0.012*10 ⁻³	401
W10	870	0.008*10 ⁻³	469
W11	1850	-0.075*10 ⁻³	19

4.2 - Corelația între frânarea materialului rulant și prezența metalelor grele 89

Valorile determinate ale concentrațiilor de metale grele determinate au fost grupate în funcție de raza de curbură a căii ferate. Pentru stația de cale ferată Remetea Mare s-a considerat valoarea 0 pentru raza de curbură a șinei de cale ferată.

Pentru fiecare măsurătoare efectuată s-a calculat concentrația relativă ca fiind:

$$c_r = \frac{\text{concentrația măsurată}}{\text{concentrația maximă admisă}} [\text{‰}] \quad (1)$$

Pentru fiecare element de determinat valorile concentrației maxime admise sunt date în Tabelul 4.1.

Funcția de poluare este dată de suma concentrațiilor relative pentru elementele determinate:

$$F_p = c_r(\text{Zn}) + c_r(\text{Cd}) + c_r(\text{Pb}) + c_r(\text{Co}) [\text{‰}] \quad (2)$$

Atât pentru concentrațiile măsurate cât și pentru cele calculate s-a calculat pentru fiecare valoare a razei de curbură media și dispersia după relațiile:

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i \quad (3)$$

$$\text{dispersia} = \left(\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Rezultatele sunt prezentate în tabelele următoare (v. tabele 4.6, 4.7, 4.8).

Tabel 4.6 Valori medii pentru concentrația de metale grele în plante

Probe prelevate	Raza de curbură a șinei [m]	Concentrația determinată				Concentrația relativă			
		Zn[μg/g]	Cd[μg/g]	Pb[μg/g]	Co[μg/g]	Zn[‰]	Cd[‰]	Pb[‰]	Co[‰]
P21	0	125.20	2.0096	2.3634	1.8981	1.252	2.009	0.118	0.126
P12	0	39.10	0.1533	0.3536	0.9652	0.391	0.153	0.017	0.064
P14	0	23.20	1.4074	0.7420	0.6417	0.232	1.407	0.037	0.042
P22	0	105.50	1.6761	9.2103	2.2601	1.055	1.676	0.46	0.15
P6	0	74.90	0.1613	1.9982	0.9586	0.749	0.161	0.099	0.063
P7	0	83.80	0.3271	0.7301	1.0846	0.838	0.327	0.036	0.072
P25	0	120.40	0.7121	5.0774	0.9841	1.204	0.712	0.253	0.065
S24	0	148.00	1.3354	78.00	20.3324	1.48	1.335	3.9	1.355
P26	0	30.00	0.5630	0.9103	0.7664	0.3	0.563	0.045	0.051
media		83.344	0.9272	11.042	3.321244	0.833	0.927	0.5516	0.2208
dispersia		45.122	0.6941	25.270	6.401522	0.451	0.694	1.2636	0.4267
P1	870	78.10	0.9567	1.7740	0.5595	0.781	0.956	0.088	0.037
P11	870	56.10	0.2941	2.1758	1.2195	0.561	0.294	0.108	0.081
P19	870	52.70	0.7977	1.9732	1.0914	0.527	0.797	0.098	0.072

90 Analiza și interpretarea rezultatelor experimentale - 4

P20	870	51.50	0.1100	3.7747	0.6871	0.515	0.11	0.188	0.045
P3	870	69.50	0.2970	2.7415	0.5139	0.695	0.297	0.137	0.034
media		61.58	0.4911	2.4878	0.81428	0.615	0.4908	0.1238	0.0538
dispersia		11.684	0.3648	0.8050	0.321059	0.116	0.3645	0.0402	0.0213
P15	950	149.80	1.1062	4.1878	2.6772	1.498	1.106	0.209	0.178
P17	950	221.70	0.7442	9.3821	2.8393	2.217	0.744	0.469	0.189
P4	950	53.60	0.0224	0.7984	0.8488	0.536	0.022	0.039	0.056
P5	950	105.80	0.2690	5.6951	1.9873	1.058	0.269	0.284	0.132
P27	950	29.50	-0.0594	0.5763	0.7243	0.295	-0.059	0.028	0.048
media		112.08	0.4164	4.1279	1.81538	1.120	0.4164	0.2058	0.1206
dispersia		77.003	0.4966	3.6662	0.993156	0.770	0.4965	0.1835	0.0662
P10	1500	56.40	0.2775	1.1564	1.0575	0.564	0.277	0.057	0.07
P16	1500	83.60	0.4617	-	1.9395	0.836	0.461	-	0.129
P23	1500	70.30	0.1192	1.4081	0.7771	0.703	0.119	0.07	0.051
P8	1500	68	0.1404	-	1.4752	0.68	0.14	-	0.098
media		69.575	0.2497	1.28225	1.3123	0.695	0.249	0.0635	0.087
dispersia		11.154	0.1577		0.5070	0.111	0.157		0.034
P13	1850	67.20	1.3784	-	3.2941	0.672	1.378	-	0.219
P18	1850	77.50	0.6868	5.0027	2.2079	0.775	0.686	0.25	0.147
P2	1850	51.90	-0.0128	1.9459	1.0480	0.519	-0.012	0.097	0.069
P24	1850	61.80	0.1142	1.3245	1.2026	0.618	0.114	0.066	0.08
P9	1850	53.60	0.2023	-	0.7988	0.536	0.202	-	0.053
S25	1850	73.30	1.1626	24.70	19.4773	0.733	1.162	1.235	1.298
P28	1850	257.80	2.4932	-	1.5254	2.578	2.493	-	0.101
media		91.871	0.8606	8.2432	4.2220	0.9187	0.860	0.412	0.281
dispersia		73.777	0.8951		6.7801	0.7377	0.895		0.451

Tabel 4.7 Valori medii pentru concentrația de metale grele în sol

Probe prelevate	Raza de Curbură a șinei [m]	Concentrația determinată				Concentrația relativă			
		Zn [μg/g]	Cd [μg/g]	Pb [μg/g]	Co [μg/g]	Zn[‰]	Cd[‰]	Pb[‰]	Co[‰]
S10	0	62.80	0.5014	29.90	12.5946	0.628	0.501	1.495	0.839
S12	0	1149.80	-	243.70	14.2524	11.498	0	12.185	0.95
S19	0	1158.30	2.2991	322.30	17.6367	11.583	2.299	16.115	1.175
S21	0	1195.40	1.5562	136.30	29.3567	11.954	1.556	6.815	1.957
S3	0	181.80	1.4869	107.30	27.0521	1.818	1.486	5.365	1.803
S7	0	79.80	0.6616	43.80	39.5020	0.798	0.661	2.19	2.633
media		637.98	1.30104	147.21	23.3990	6.3798	1.3006	7.3608	1.5595
dispersia		582.04	0.6548	115.00	10.4090	5.8204	0.8431	5.7503	0.6939
S17	870	93.20	0.3783	40.80	21.4066	0.932	0.378	2.04	1.427
S20	870	270.40	1.3023	267.10	25.6018	2.704	1.302	13.355	1.706
S5	870	61.00	0.5671	25.10	17.2791	0.61	0.567	1.255	1.151
S6	870	68.10	1.9915	33.80	22.7952	0.681	1.991	1.69	1.519
media		123.17	1.0598	91.7	21.7706	1.231	1.0595	4.585	1.45075

4.2 - Corelația între frânarea materialului rulant și prezența metalelor grele 91

dispersia		99.117	0.7380	117.1	3.46573	0.991	0.7379	5.8554	0.23110
S14	950	265.60	1.4714	117.30	22.0663	2.656	1.471	5.865	1.471
S15	950	87.50	1.4743	48.30	28.8229	0.875	1.474	2.415	1.921
S2	950	166.60	1.5596	83.50	15.6740	1.666	1.559	4.175	1.044
media		173.23	1.5017	83.033	22.1877	1.732	1.5013	4.1516	1.47866
dispersia		89.235	0.0501	34.502	6.57529	0.892	0.0499	1.7251	0.43855
S16	1500	63.10	0.3390	25.00	18.5828	0.631	0.339	1.25	1.238
S18	1500	1146.40	1.3267	468.10	21.5764	11.464	1.326	23.405	1.438
S23	1500	71.10	0.7635	46.80	25.1942	0.711	0.763	2.34	1.679
S4	1500	84.70	0.6890	36.10	21.7756	0.847	0.689	1.805	1.451
S9	1500	172.20	1.2057	53.90	20.3144	1.722	1.205	2.695	1.354
media		307.5	0.86478	125.98	21.4886	3.075	0.8644	6.299	1.432
dispersia		470.98	0.40224	191.56	2.43125	4.709	0.4019	9.5781	0.1621
S1	1850	164.10	1.2735	87.90	31.3394	1.641	1.273	4.395	2.089
S11	1850	69.90	0.4373	42.80	15.7620	0.699	0.437	2.14	1.05
S13	1850	442.70	1.4796	308.60	21.5723	4.427	1.479	15.43	1.438
S22	1850	189.70	-0.5550	87.10	24.3885	1.897	-0.555	4.355	1.625
S8	1850	130.80	1.0851	66.10	29.7744	1.308	1.085	3.305	1.984
S26	1850	140.50	1.6945	78.40	21.2103	1.405	1.694	3.92	1.414
media		189.61	0.9025	111.81	24.0078	1.8961	0.9021	5.5908	1.6
dispersia		130.31	0.8333	97.853	5.81208	1.3031	0.8331	4.8926	0.387

Tabel 4.8 Evaluarea funcției de poluare

Probe prelevate	Raza de curbură a șinei [m]	Funcția poluare	Probe prelevate	Raza de curbură a șinei [m]	Funcția poluare
P21	0	3.505	S12	0	24.633
P1	870	1.862	S13	1850	22.774
P10	1500	0.968	S14	950	11.463
P11	870	1.044	S15	950	6.685
P12	0	0.625	S16	1500	3.458
P13	1850	2.269	S17	870	4.777
P14	0	1.718	S18	1500	37.633
P15	950	2.991	S19	0	31.172
P16	1500	1.426	S2	950	8.444
P17	950	3.619	S20	870	19.067
P18	1850	1.858	S21	0	22.282
P19	870	1.494	S22	1850	8.432
P2	1850	0.673	S23	1500	5.493
P20	870	0.858	S3	0	10.472
22	0	3.341	S4	1500	4.792
P23	1500	0.943	S5	870	3.583
P24	1850	0.878	S6	870	5.881
P3	870	1.163	S7	0	6.282
P4	950	0.653	S8	1850	7.682
P5	950	1.743	S9	1500	6.976
P6	0	1.072	P25	0	2.234
P7	0	1.273	S24	0	8.07

P8	1500	0.918	P26	0	0.959
P9	1850	0.791	P27	950	0.43
S1	1850	9.398	S25	1850	4.428
S10	0	3.463	P28	1850	5.172
S11	1850	4.326	S26	1850	8.433

4.2.1 Analiza funcției de poluare

În figura 4.12 se prezintă variația funcției de poluare cu raza de curbură a șinei pentru plante. Funcția de regresie arată o scădere urmată de o creștere. Scăderea arătată de funcția de regresie prezintă importanță, deoarece există un minim pentru funcția de poluare la valoarea de 1500 m.

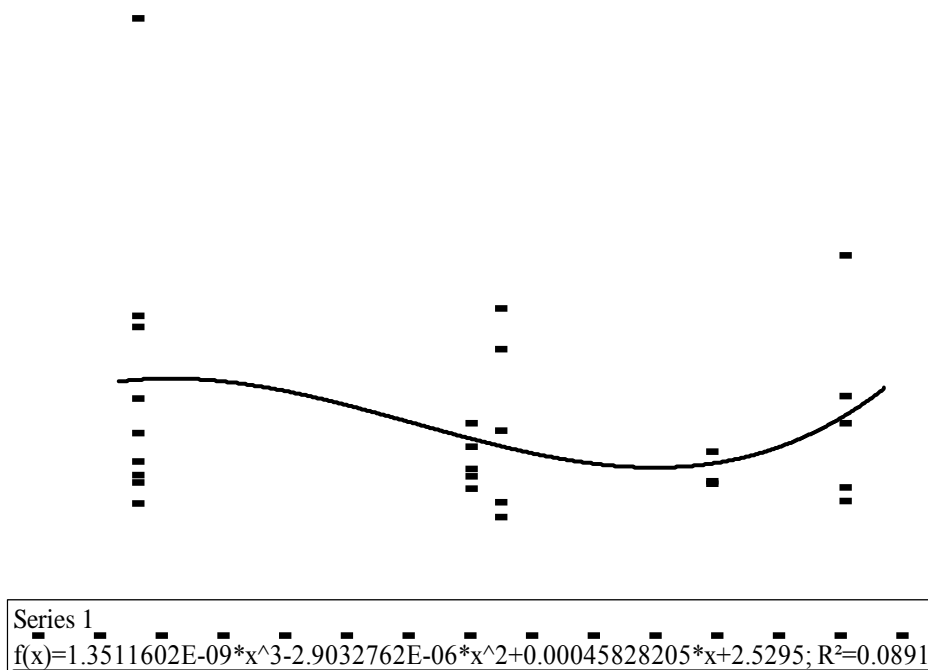
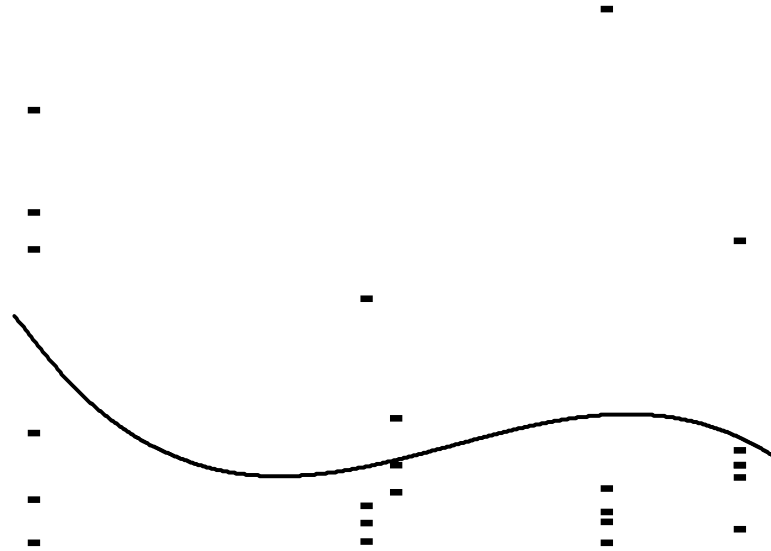


Figura 4.12 Funcția de poluare pentru plante

În figura 4.13 se prezintă variația funcției de poluare cu raza de curbură a șinei pentru sol. Se observă că există o scădere urmată de o creștere. Valori apropiate de minim sunt cele de la 900 m. Pe domeniul experimental se observă o scădere a funcției de poluare cu creșterea razei de curbură a șinei. Acest rezultat poate fi direct legat de utilizare sistemului de frânare.



Series 1
 $f(x) = -1.0485282E-08 * x^3 + 3.4495506E-05 * x^2 - 0.031288305 * x + 16.383491$; $R^2 = 0.1041$

Figura 4.13 Funcția de poluare pentru sol

4.2.2 Variația concentrațiilor relative

În figura 4.14 se prezintă variația concentrațiilor relative medii cu raza de curbură a șinei pentru plante. Se observă că valorile cele mai ridicate sunt cele pentru Zn. Se remarcă tendința de scădere cu raza de curbură a concentrației relative. Această tendință este cea mai puternică pentru Cd.

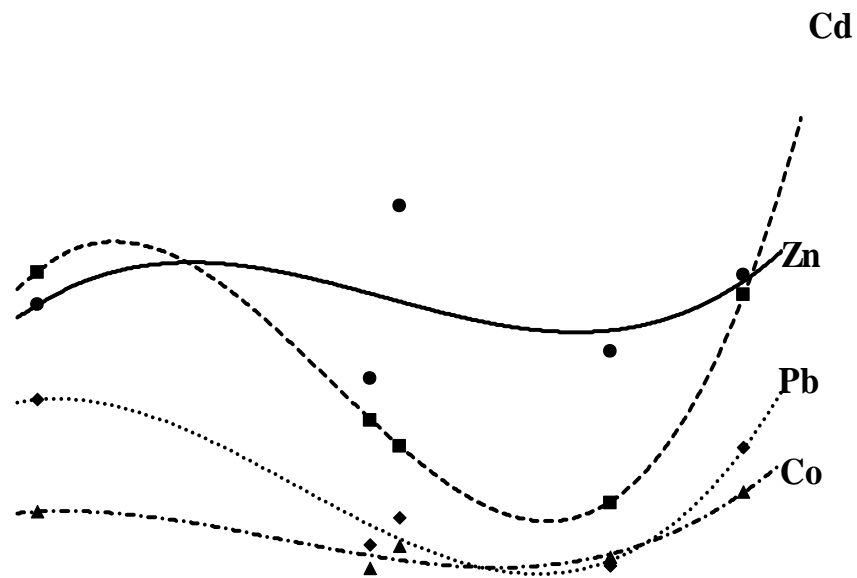


Figura 4.14 Variația concentrațiilor relative medii cu raza de curbură pentru plante

În figura 4.15 se prezintă variația concentrațiilor relative medii cu raza de curbură a șinei pentru sol. Se observă că valorile cele mai ridicate sunt cele pentru Pb. Variații importante pe domeniul experimental se obțin pentru Pb și Zn. Pentru acestea se obține o scădere pe domeniul experimental în comparație cu valoarea 0, care înseamnă oprirea în gară. Pentru Co și Cd variațiile obținute sunt mici. Se arată că Pb este un factor de poluare important în comparație cu celelalte metale grele.

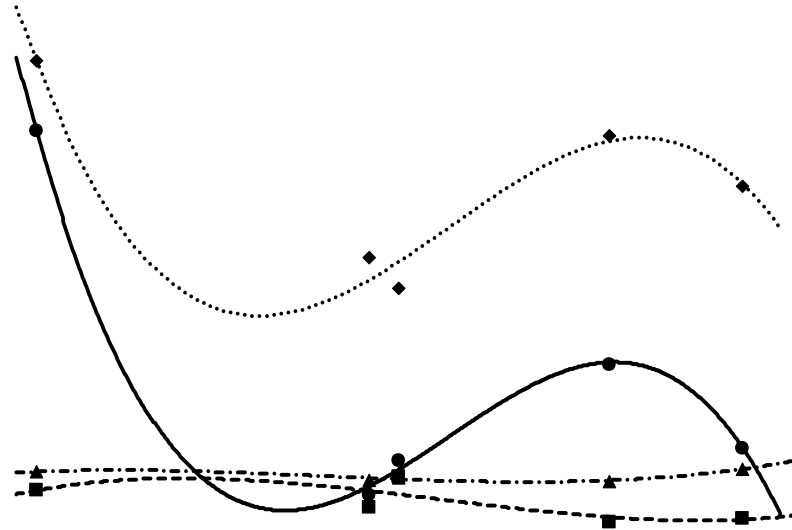


Figura 4.15 Variația concentrațiilor relative medii cu raza de curbură pentru sol

4.2.3 Analiza concentrațiilor

În tabelele 4.9 și 4.10 se prezintă analiza variațiilor concentrațiilor medii în plante și relative la sol.

Tabel 4.9 Variația concentrațiilor măsurate în plante relativ la sol

Mediul	Raza de curbură a șinei [m]	Media concentrațiilor măsurate și variația acestora în plante relativ la sol							
		↓ - descrescătoare, ↑ - crescătoare							
		Zn [μg/g]		Cd [μg/g]		Pb [μg/g]		Co [μg/g]	
sol	0	637.9	↓	1.301	↓	147.21	↓	23.399	↓
plante	0	83.34		0.92		11.04		3.32	
sol	870	123.1	↓	1.059	↓	91.7	↓	21.770	↓
plante	870	61.58		0.49		2.48		0.81	
sol	950	173.2	↓	1.501	↓	83.03	↓	22.187	↓
plante	950	112.08		0.41		4.12		1.81	

sol	1500	307.5	↓	0.864	↓	125.98	↓	21.488	↓
plante	1500	69.57		0.24		1.28		1.31	
sol	1850	189.6	↓	0.902	↓	111.81	↓	24.007	↓
plante	1850	91.87		0.86		8.24		4.22	

Tabel 4.10 Variația concentrațiilor relative în plante relativ la sol

Mediul	Raza de curbură a șinei [m]	Media concentrațiilor relative și variația acestora în plante relativ la sol ↓- descrescătoare ,↑- crescătoare							
		Zn [‰]		Cd[‰]		Pb [‰]		Co [‰]	
sol	0	6.379	↓	1.300	↓	7.360	↓	1.559	↓
plante	0	0.833		0.927		0.551		0.220	
sol	870	1.231	↓	1.059	↓	4.585	↓	1.450	↓
plante	870	0.615		0.490		0.123		0.053	
sol	950	1.732	↓	1.501	↓	4.151	↓	1.478	↓
plante	950	1.120		0.416		0.205		0.120	
sol	1500	3.075	↓	0.864	↓	6.299	↓	1.432	↓
plante	1500	0.695		0.249		0.063		0.087	
sol	1850	1.896	↓	0.902	↓	5.590	↓	1.6	↓
plante	1850	0.918		0.860		0.412		0.281	

O astfel de analiză este necesară pentru a stabili gradul de poluare al mediului. Atât pentru concentrațiile măsurate cât și pentru cele relative se observă o descreștere a valorilor în plante relativ la sol indiferent de raza de curbură. Se arată astfel că prin prezența plantelor se reduce răspândirea metalelor grele. Se observă că Zn și Cd sunt preluate cel mai mult de plante. Deși concentrațiile în plante scad acestea rămân de același ordin de mărime.

Pentru Pb și Co concentrațiile în plante sunt cu un ordin de mărime mai mici decât cele din sol. Astfel se arată că aceste metale grele nu sunt preluate de plante.

Pentru Pb există însă problema unor valori particulare ridicate înregistrate, situație care nu este prezentată de medie. Astfel se arată că plumbul produce o poluare locală puternică, capacitatea de răspândire în mediu fiind mică.

4.3 Interpretarea variațiilor obținute

În graficele următoare se prezintă variația concentrației de metale grele în funcție de raza de curbură a căii ferate. S-a realizat modelarea variațiilor cu funcții de regresie deoarece dependența dintre valorile concentrațiilor de metale grele determinate experimental și raza de curbură a căii ferate nu poate fi stabilită pe cale teoretică.

Acest tip de model arată tendința de variație crescătoare sau descrescătoare pe domeniul experimental și de asemenea se consideră variațiile

datorate replicilor. Numărul mare de replici a dus ca în unele cazuri coeficienții de corelație să aibă valori scăzute. Diferența dintre valorile replicilor se explică prin prezența unor factori perturbatori dați de răspândirea metalelor grele în mediu. Această diferență mare între replici este specifică fenomenului studiat (variația concentrației de metale grele) și tipului de experiment aplicat (experiment de tip exploratoriu). Dintre tipurile uzuale de funcții de regresie au fost alese cele care au un coeficient de corelație mai ridicat și prezintă o tendință clară de variație.

Astfel, în figura 4.16 se prezintă variația concentrației de Zn în funcție de raza de curbură pentru plante. Se observă că pe domeniul experimental există o creștere a concentrației de Zn pe domeniul experimental cu un maxim la valoarea $R=900\text{m}$. Se observă o tendință clară de scădere a concentrației de Zn cu raza de curbură peste această valoare. Partea importantă a variației pusă în evidență este scăderea concentrației de Zn cu raza de curbură a șinei.

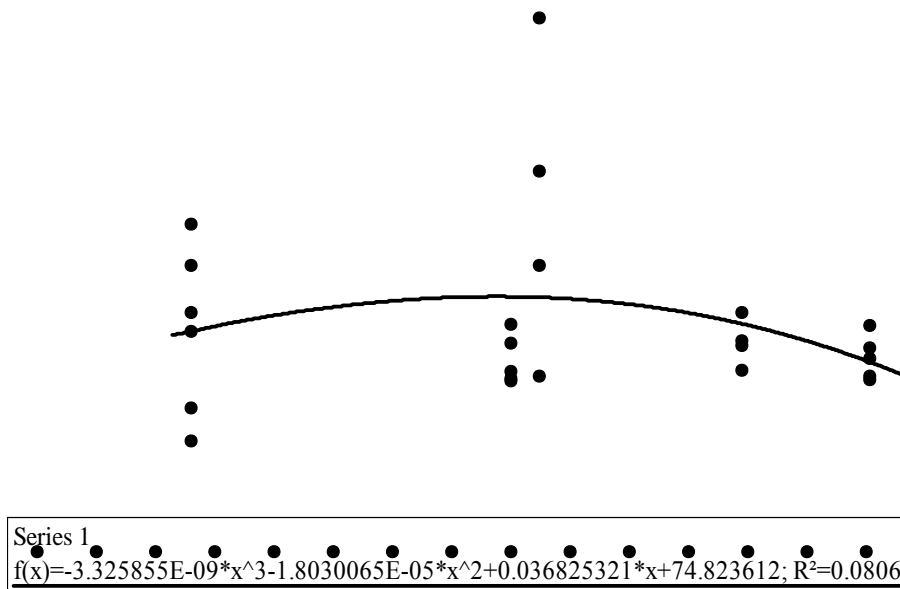


Figura 4.16 Variația concentrației Zn funcție de raza de curbură pentru plante

În figura 4.17 se prezintă variația concentrației de Cd în funcție de raza de curbură pentru plante. Se arată că pe domeniul experimental există o scădere a concentrației de Cd cu raza de curbură peste valoarea $R=900\text{ m}$.

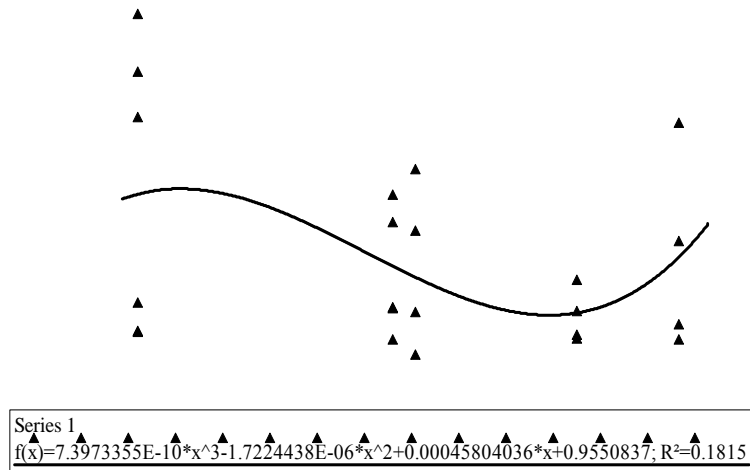


Figura 4.17 Variația concentrației Cd funcție de raza de curbură pentru plante

De asemenea, în figura 4.18 se prezintă variația concentrației de Pb pentru plante în funcție de raza de curbură pentru plante. Se arată că peste valoarea $R=900$ m există o scădere a concentrației de Pb cu raza de curbură.

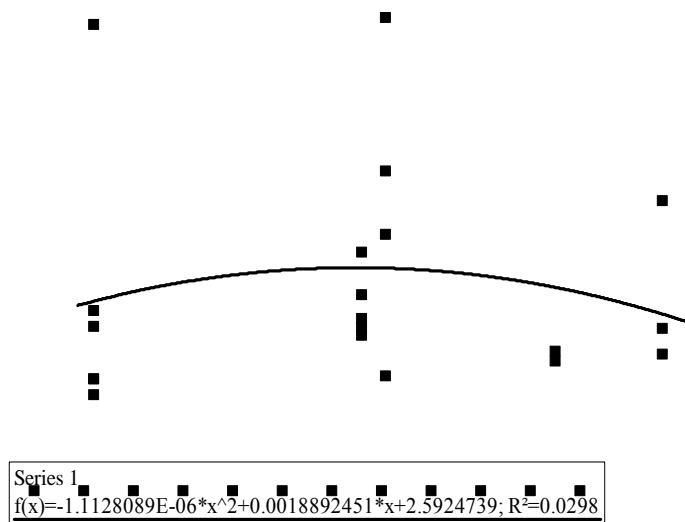


Figura 4.18 Variația concentrației Pb funcție de raza de curbură pentru plante

Figura 4.19 prezintă variația concentrației de Co pentru plante în funcție de raza de curbură. Se arată că pe domeniul experimental există o creștere a concentrației de Co cu raza de curbură, aceasta fiind de tip liniar.

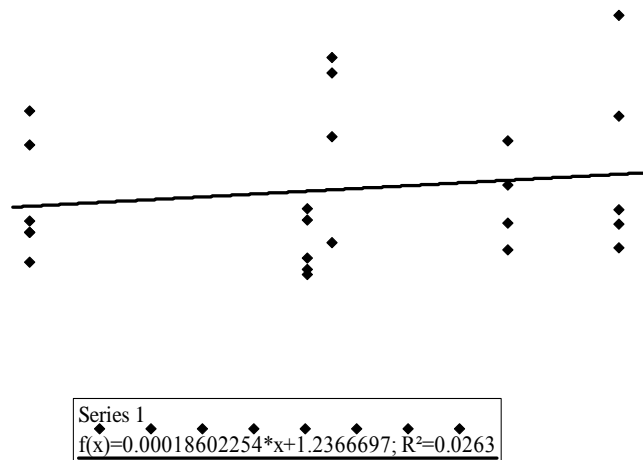


Figura 4.19 Variația concentrației Co funcție de raza de curbură pentru plante

În figura 4.20 se prezintă variația concentrației de Zn în funcție de raza de curbură pentru sol. Pe domeniul experimental există o scădere de tip liniar. Se observă că această scădere este puternică, iar în figura 4.21 se prezintă variația concentrației de Cd pentru sol în funcție de raza de curbură. Se arată că pe domeniul experimental există o scădere a concentrației de Cd cu raza de curbură a șinei.

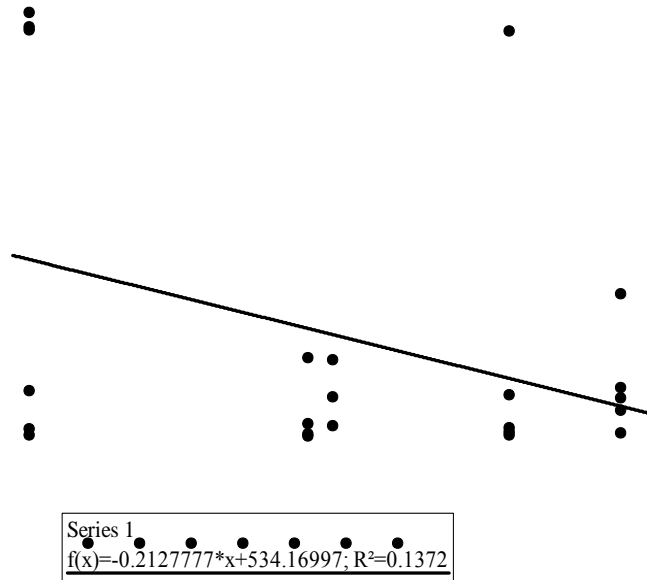


Figura 4.20 Variația concentrației Zn funcție de raza de curbură pentru sol

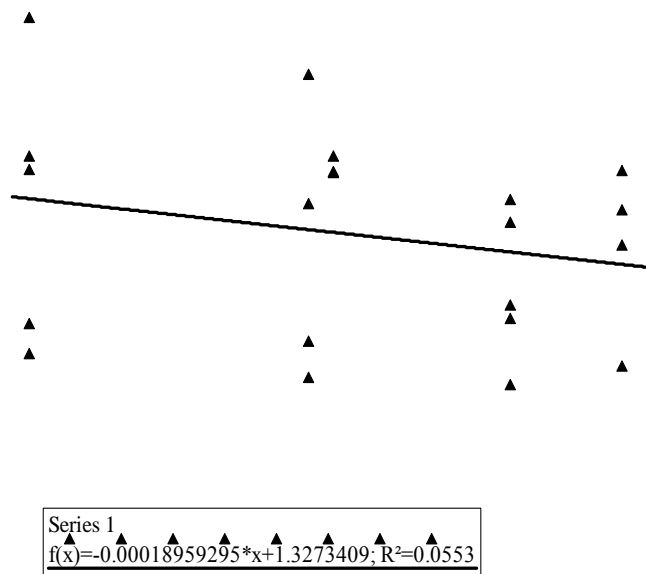


Figura 4.21 Variația concentrației Cd funcție de raza de curbură pentru sol

În figura 4.22 se prezintă variația concentrației de Co în funcție de raza de curbură pentru sol. Variația dată de funcția de regresie este mică. Se observă un minim la valoarea de $R= 1100$ m.

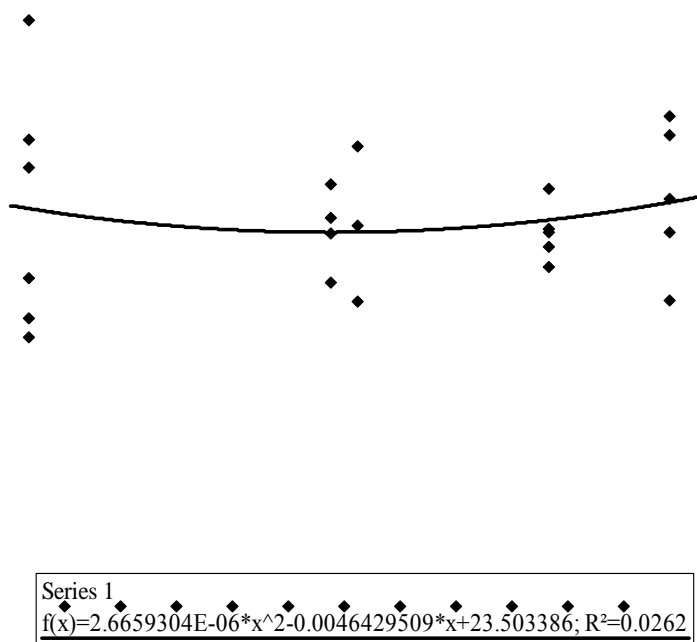


Figura 4.22 Variația concentrației Co funcție de raza de curbură pentru sol

Figura 4.23 prezintă variația concentrației de Pb în funcție de raza de curbură pentru sol. Se observă o scădere urmată de o creștere.

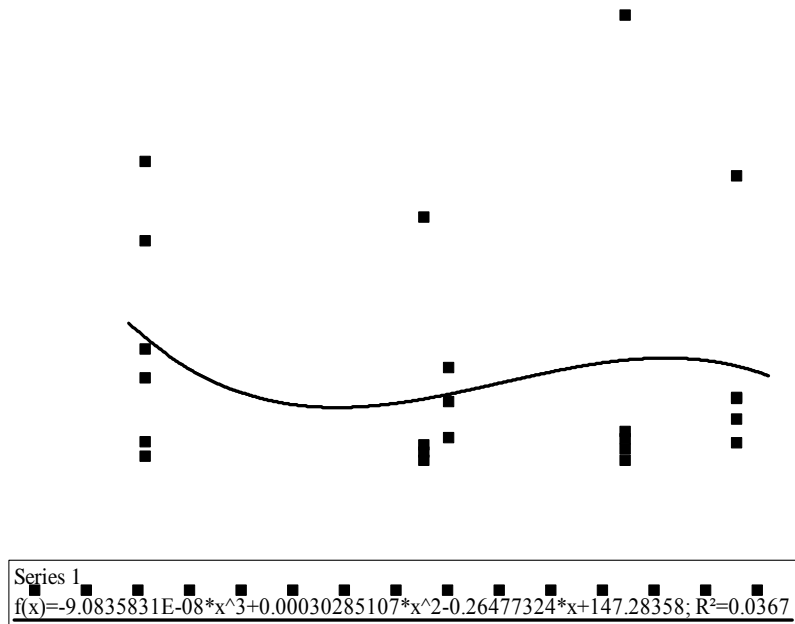


Figura 4.23 Variația concentrației Pb funcție de raza de curbură pentru sol

În figura 4.24 se prezintă variația concentrației de Zn în funcție de raza de curbură pentru apă. Se observă că există o scădere a concentrației de Zn cu creșterea razei de curbură.

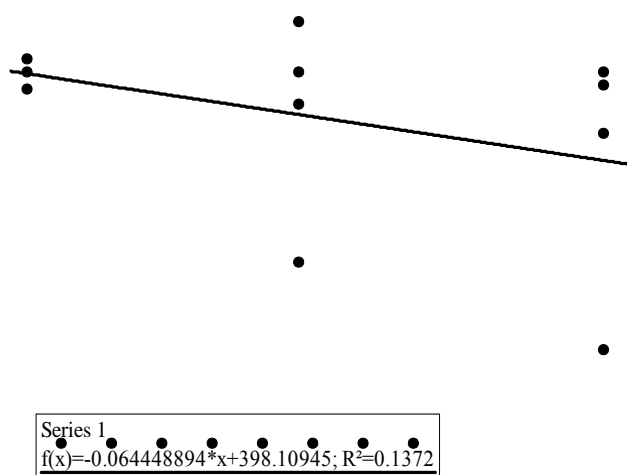


Figura 4.24 Variația concentrației Zn funcție de raza de curbură pentru apă

Modelele matematice cu funcții de regresie obținute arată că există o tendință clară de scăderea a concentrației de metale grele atât în plante, sol și apă cu raza de curbură a șinei. Această scădere poate fi legată direct de utilizarea sistemului de frânare a materialului rulant. În celelalte cazuri tendințele crescătoare sunt foarte mici și interpretarea corectă este aceea că pot fi asimilate ca fiind constante și astfel nu poate fi pusă în evidență legătura dintre concentrația de metale grele și raza de curbură a șinei.

Unul din factorii perturbatori care afectează variațiile este difuzia în mediu diferită pentru elemente chimice diferite.

4.4 Integrarea rezultatelor. Analiza prin experiment factorial

Experimentul factorial consideră simultan mai mulți factori și nivele (valori) ale acestora. Planul experimental conține încercări care combină nivele după o schemă „fiecare nivel al unui factor cu nivelele celorlalți factori”. Nivelele factorilor se aleg suficient de depărtate pentru a produce variații importante asupra funcției obiectiv. Planul experimental factorial permite studiul simultan al efectelor mai multor factori asupra funcției obiectiv. De asemenea rezultat principal al experimentării de tip factorial îl reprezintă evaluarea interacțiunii între factori.

Într-o abordare succesivă a cercetării experimentale, experimentul de tip factorial este precedat de experiment clasic pentru fiecare factor în parte cu scopul de a stabili nivele (valori) ale factorilor care să producă o variație cantitativ importantă pentru funcția obiectiv. În acest context asocierea nivelelor factorilor dată de experimentul factorial devine importantă.

Planul de experimentări factorial a fost prelucrat statistic folosind programul STATGRAPHICS. Rezultatele prelucrării statistice au fost orientate pe următoarele direcții:

- ierarhizarea factorilor de influență prin utilizarea diagramele Pareto;
- realizarea unei corelații polinomiale între funcția obiectiv și factorii de influență, respectiv interacțiunile dintre aceștia;
- realizarea unei corelații între funcția obiectiv și produsul factorilor de influență la diverse puteri (formulă de corelație logaritmică);
- analiza surselor variației prin metoda ANOVA. Aceasta a avut ca raport evaluarea încrederii formulei de corelație (modelul matematic realizat).

Metoda de analiză întrebuințată presupune ca toți trei factori de influență să fie exprimați în „aceleași unități de măsură”. Aceasta înseamnă transformarea valorilor din sistemul real în sistemul codificat. S-a întrebuințat un sistem codificat în care valoarea maximă a fost considerată pentru fiecare factor de influență +1 iar valoarea minimă -1.

Principiul de transformare este următorul: Pentru fiecare mărime variată (factor de influență) se identifică valoarea minimă cu -1 iar cea maximă cu +1. Pe baza acestora se stabilește o lege de variație care menține proporționalitatea. Notând cu x (mic) valorile codificate (adimensionale) și cu X (mare) valorile reale avem următoarea relație de transformare.

$$\frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} = \frac{X - X_{\min}}{X_{\max} - X_{\min}} \quad (5)$$

În toate cazurile studiate $x_{\min} = -1$ și $x_{\max} = +1$.

Ambele tipuri de experiment atât clasic cât și factorial permit selecția și studiul mai multor funcții obiectiv. Această abordare este numită de obicei multi-răspuns. Pentru experimentul factorial variabilele considerate constituie spațiul multi factorial iar funcțiile obiectiv studiate constituie analiza cu răspuns multiplu.

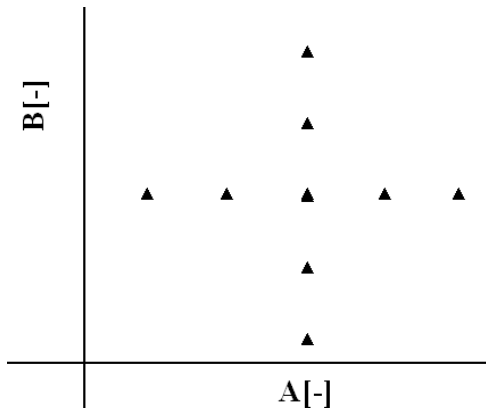


Figura 4.25 Schemă a experimentării de tip clasic pentru doi factori de influență

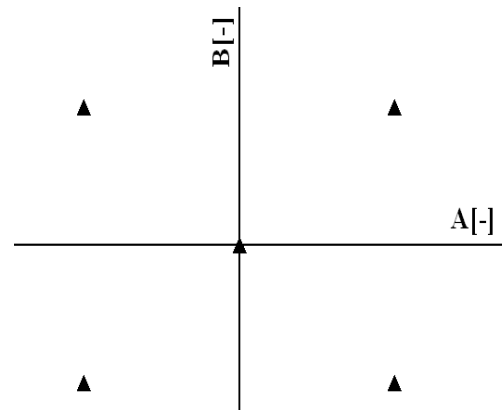


Figura 4.26 Schemă a experimentării de tip factorial 2^2 cu încercări în punctul central

Modelarea stării de poluare implică repetarea ciclică a următorilor pași:

- adoptarea unui model matematic inițial ce stabilește legăturile funcționale între funcția poluare și prezența metalelor grele în mostrele prelevate;
- stabilirea unui program experimental corespunzător numărului respectiv nivelelor de variație a factorilor de influență;
- aplicarea directă a programului de experimentare asociat cu un ciclu experimental dat;
- analiza statistică a rezultatelor experimentale.

Numărul și structura determinărilor experimentale este dată de relația:

$$N = N_L + N_a + N_0 \quad (6)$$

unde: N_0 - numărul de măsurări suplimentare efectuate în centrul programului experimental;

N_a - numărul de măsurări suplimentare, efectuate "în stea", la distanța a față de centrul programului experimental, $N_a = 2k$;

N_L - numărul de măsurări provenit de la modelarea liniară, $N_L = 2^k$;

k - numărul factorilor de influență.

Valorile parametrului a funcție de numărul k al factorilor de influență analizați și de numărul N_0 de măsurări efectuate în centrul programului, pentru un experiment nereplicat ($n=1$) sunt date în tabelul 4.11.

Tabelul 4.11 [19]

N ₀	Număr factori influență, k				N ₀	Număr factori influență, k			
	2	3	4	5		2	3	4	5
1	1,000	1,215	1,414	1,546	6	1,320	1,525	1,718	1,819
2	1,077	1,285	1,483	1,606	7	1,369	1,575	1,772	1,868
3	1,148	1,353	1,546	1,664	8	1,414	1,623	1,819	1,913
4	1,214	1,414	1,606	1,718	9	1,457	1,668	1,868	1,957
5	1,267	1,483	1,664	1,772	10	1,498	1,711	1,913	2,000

Experimentul factorial permite studiul simultan a variațiilor mai multor mărimi (factori de influență) asupra funcțiilor obiectiv. Prezența metalelor grele în mediul înconjurător datorită utilizării sistemului de frânare a materialului rulant a impus alegerea ca factori de influență raza curbei șinei de cale ferată și timpul de frânare. Se cunoaște că există frânare în curbe însă nu există o dependență cunoscută între raza curbei și timpul de frânare. Astfel cele două mărimi au fost considerate independente. Pentru timpul de frânare în curbe a fost considerată o valoare de 10 s dată de practica mecanicilor de locomotivă. În gară au loc frânări de reducere a vitezei obligatorii la tranzit de 15s și opriri itinerarice programate care necesită o durată de frânare de 55s.

Pentru gara Remetea Mare s-a înregistrat un trafic feroviar în care 6 trenuri tranzitează iar 18 opresc. Pe baza unei medii ponderate s-a asociat traficul din gara (raza de curbă 0) cu un timp de frânare de 45s.

Pentru a evalua variațiile valorile reale ale factorilor de influență sunt transformate într-un sistem adimensional. Relațiile de transformare între cele două sisteme sunt date de formulele următoare:

Raza de curbă

$$A = -1 + \frac{R - 1850}{0 - 1850} \cdot (1 - (-1)) = -1 + \frac{R - 1850}{-1850} \cdot 2 = -0.001081R + 1 [-] \quad (7)$$

$$R = 925 - 925A [\text{m}] \quad (8)$$

Timpul de frânare

$$B = -1 + \frac{t - 10}{45 - 10} \cdot (1 - (-1)) = -1 + \frac{t - 10}{35} \cdot 2 = 0.05714t - 1.571 [-] \quad (9)$$

$$t = 27.5 + 17.5B [\text{s}] \quad (10)$$

Planul experimental utilizat a fost un plan experimental factorial complet de tip 2² (2 factori cu 2 nivele).

O încercare suplimentară a fost considerată pentru o analiza statistică a variațiilor. Ca funcții obiectiv au fost analizate concentrațiile de metale grele în plante și sol și suma concentrațiilor relative la valoarea maximă admisă.

Pentru fiecare valoare a razei de curbă s-au considerat media valorilor concentrațiilor măsurate pe baza tabelului.

Programul experimental și valorile funcțiilor obiectiv considerate sunt prezentate în tabelele următoare (v. tabele 4.12, 4.13).

Tabel 4.12 Programul experimental pentru plante

Factori de influență				Funcții obiectiv				
Raza de curbură a șinei		Timpul de frânare						
R[m]	A[-]	t[s]	B[-]	Zn [μg/g]	Cd [μg/g]	Pb [μg/g]	Co [μg/g]	Suma [%o]
0	+1	45	+1	83.34	0.927	11.04	3.32	2.53
870	0.06	10	-1	61.58	0.491	2.48	0.81	1.28
950	-0.027	10	-1	112.08	0.416	4.12	1.81	1.86
1500	-0.62	10	-1	69.57	0.249	1.28	1.31	1.09
1850	-1	10	-1	91.87	0.860	8.243	4.22	2.47

Tabel 4.13 Programul experimental pentru sol

Factori de influență				Funcții obiectiv				
Raza de curbură a șinei		Timpul de frânare						
R[m]	A[-]	t[s]	B[-]	Zn [μg/g]	Cd [μg/g]	Pb [μg/g]	Co [μg/g]	Suma [%o]
0	+1	45	+1	637.9	1.30	147.2	23.39	12.41
870	0.06	10	-1	123.1	1.05	91.7	21.77	7.93
950	-0.027	10	-1	173.2	1.50	83	22.18	6.7
1500	-0.62	10	-1	307.5	0.86	125.9	21.48	4.97
1850	-1	10	-1	189.6	0.90	111.8	24	1.89

Metoda de analiză și interpretare a rezultatelor experimentale a constatat din realizarea modelului matematic, a analizei statistice prin metoda ANOVA. Efectele au fost prezentate sub forma diagramelor Pareto. Aceasta permite interpretarea cea mai sugestivă a efectelor. Efectele au valoarea dublă a coeficientului din modelul matematic polinomial. În analiza prezentată modelul matematic polinomial a fost de gradul 2.

Funcția de răspuns prezintă grafic modelul matematic. Tipul de model ales permite identificare unor puncte de extrem la capetele domeniului experimental și a unor tendințe de variație.

La interpretarea rezultatelor se ține cont de faptul că factorii de influență au următoarea asociere: la creșterea razei de curbură scade timpul de frânare.

În tabelul 4.14 se prezintă modelul matematic și analiza variațiilor prin metoda ANOVA pentru Zn plante.

Tabel 4.14 Metoda ANOVA și modelul matematic pentru plante Zn

Efectul	Suma pătratelor	DF	Media pătratică	F-Ratio	P-val
A(raza)	820.58	1	820.58	9.66	0.19
B(timpul)	1474.50	1	1474.50	17.36	0.14
AB	0.53355	1	0.53355	0.95	
Total error	84.92	1	84.92		
Total (corr.)	1561.11	4			
$R^2 = 0.94$			$R^2 (adj. for d.f.) = 0.78$		
$C_{PZn} = 85.9189 - 27.2886A + 25.4055B - 0.695834AB$ [$\mu\text{g/g}$]					

În figura 4.27 se prezintă diagrama Pareto pentru concentrația de Zn în plante. Se observă că concentrația de Zn crește cu timpul de frânare și scade cu raza de curbură a șinei. Interacțiunea dintre cei doi factori are un efect scăzut. Efectul razei de curbură a șinei este mai ridicat decât cel al timpului de frânare. Tipul variației arată că ambii factori au un efect cumulat la creșterea concentrației de Zn din mediu.

În figura 4.28 se prezintă variația concentrației de Zn în plante cu raza de curbură și cu timpul de frânare. Se observă că pe domeniul experimental există o creștere a concentrației cu timpul de frânare și o scădere cu raza de curbură a șinei. Maximul concentrației de Zn pe domeniul experimental se obține pentru valoarea maximă a timpului de frânare.

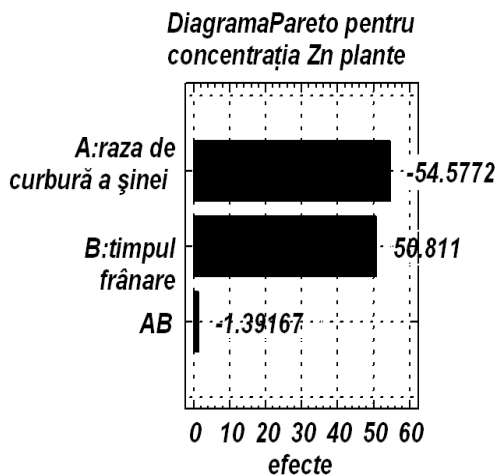


Figura 4.27 Diagrama Pareto pentru concentrația de Zn în plante

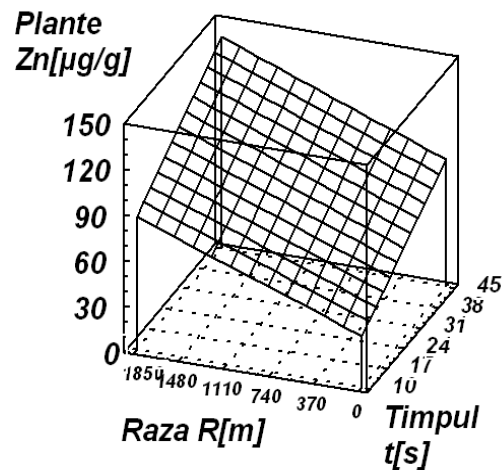


Figura 4.28 Funcția de răspuns pentru concentrația de Zn în plante

În tabelul 4.15 se prezintă modelul matematic și analiza variațiilor prin metoda ANOVA pentru concentrația de Cd în plante.

Tabel 4.15 Metoda ANOVA și modelul matematic pentru plante Cd

Efectul	Suma pătratelor	DF	Media pătratică	F-Ratio	P-val
A(raza)	0.1488516	1	0.1488516	0.10	0.80
B(timpul)	0.0006587	1	0.0006587	0.00	0.95
AB	0.1602474	1	0.1602474	1.08	0.48
Total error	0.1488068	1	0.1488068		
Total (corr.)	0.3428172	4			
$R^2 = 0.56$			$R^2 (adj. for d.f.) = 0$		
$C_{Pcd} = 0.412453 + 0.116224A + 0.0169811B + 0.381342AB [\mu\text{g/g}]$					

În figura 4.29 se prezintă diagrama Pareto pentru concentrația de Cd în plante. Se observă că efectul cel mai ridicat îl are interacțiunea dintre cei doi factori de influență. Aceasta înseamnă că efectele particulare ale celor doi factori de influență nu pot fi separate ele fiind acoperite de efectul interacțiunii.

În figura 4.30 se prezintă variația concentrației de Cd în plante funcție de raza de curbură și de timpul de frânare. La centrul domeniului experimental se observă o zonă de îndoire care arată stabilizarea concentrației de Cd față de variația razei de curbură și a timpului de frânare. Se observă că maximum de concentrație se obține la timpul de frânare maxim pentru oprirea în gară.

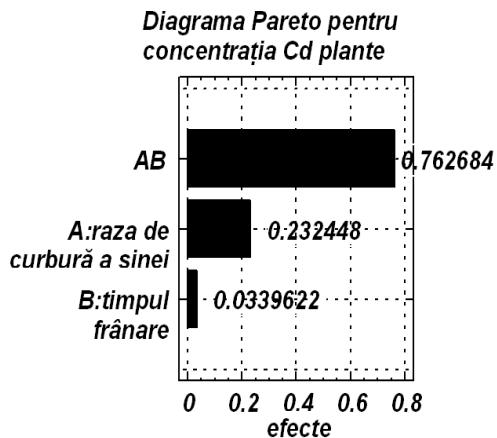


Figura 4.29 Diagrama Pareto pentru concentrația de Cd în plante

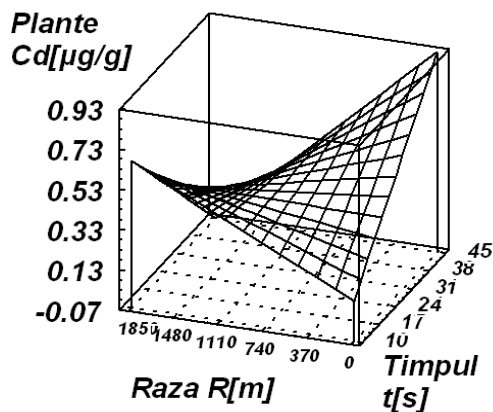


Figura 4.30 Funcția de răspuns pentru concentrația de Cd în plante

În tabelul 4.16 se prezintă modelul matematic și analiza variațiilor prin metoda ANOVA pentru concentrația de Pb în plante.

Tabel 4.16 Metoda ANOVA și modelul matematic pentru plante Pb

Efectul	Suma pătratelor	DF	Media pătratică	F-Ratio	P-val
A(raza)	1.2694	1	1.2694	0.08	0.82
B(timpul)	4.1439	1	4.1439	0.27	0.70
AB	35.288	1	35.288	2.27	0.36
Total error	15.546	1	15.546		
Total (corr.)	66.99	4			
$R^2 = 0.76$			$R^2 (adj. for d.f.) = 0.07$		
$C_{Ppb} = 2.96295 + 1.07329A + 1.34682B + 5.65894AB$ [$\mu\text{g/g}$]					

În figura 4.31 se prezintă diagrama Pareto pentru concentrația de plumb în plante. Se observă că efectul cel mai ridicat îl are interacțiunea dintre cei doi factori. Ambi factori de influență cresc concentrația de plumb.

În figura 4.32 se prezintă variația concentrației de plumb cu timpul și cu raza de curbură a șinei. Se observă că există o creștere a concentrației de plumb în plante cu scăderea razei de curbură și cu creșterea timpului de frânare. Pentru această situație se obține un maxim.

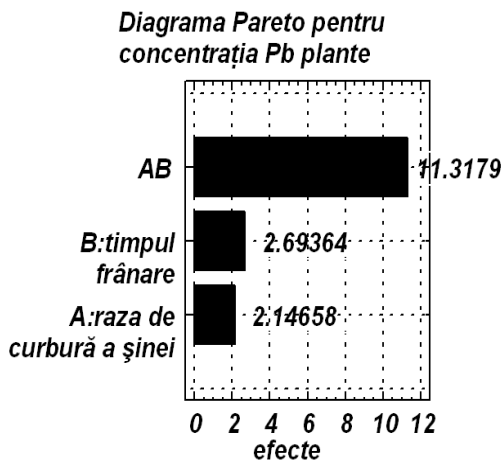


Figura 4.31 Diagrama Pareto pentru concentrația de Pb în plante

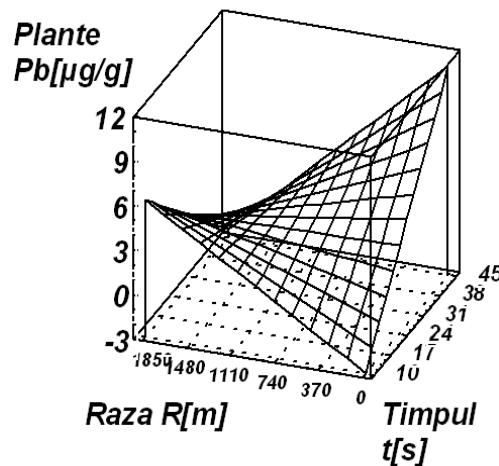


Figura 4.32 Funcția de răspuns pentru concentrația de Pb în plante

În tabelul 4.17 se prezintă modelul matematic și analiza variațiilor prin metoda ANOVA pentru concentrația de Co în plante.

Tabel 4.17 Metoda ANOVA și modelul matematic pentru plante Co

Efectul	Suma pătratelor	DF	Media pătratică	F-Ratio	P-val
A(raza)	0.58479181	1	0.58479181	0.32	0.67
B(timpul)	0.90415076	1	0.90415076	0.49	0.61
AB	5.30398751	1	5.30398751	2.87	0.33
Total error	1.80507426	1	1.80507426		
Total (corr.)	8.1539912	4			
$R^2 = 0.77$			$R^2 (adj. for d.f.) = 0.09$		
$C_{PCo} = 1.22546 - 0.728483A + 0.629107B + 2.19392 AB [\mu\text{g/g}]$					

În figura 4.33 se prezintă diagrama Pareto pentru concentrația de Co în plante. Se observă că interacțiunea dintre cei doi factori de influență are efectul cel mai ridicat. Concentrația de Co crește cu timpul de frânare și scade cu raza de curbură a șinei. Interacțiunea dintre cei doi factori acoperă efectele particulare ale acestora.

În figura 4.34 se prezintă variația concentrației de Co în plante cu timpul și cu raza de curbură. Se observă că valorile maxime se obțin pentru timpul de frânare maxim la trecerea prin gară a trenurilor.

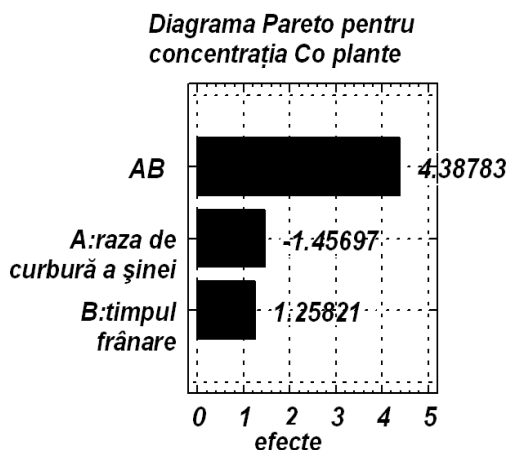


Figura 4.33 Diagrama Pareto pentru concentrația de Co în plante

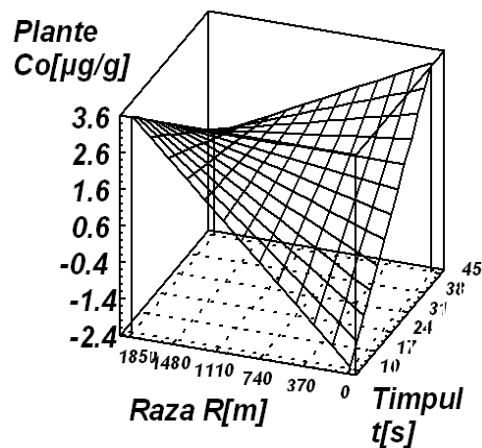


Figura 4.34 Funcția de răspuns pentru concentrația de Co în plante

În tabelul 4.18 se prezintă modelul matematic și analiza variațiilor prin metoda ANOVA pentru funcția de poluare pentru plante.

Tabel 4.18 Metoda ANOVA și modelul matematic pentru plante sumă

Efectul	Suma pătratelor	DF	Media pătratică	F-Ratio	P-val
A(raza)	0.02527741	1	0.02527741	0.04	0.87
B(timpul)	0.33072165	1	0.33072165	0.57	0.59
AB	0.71722179	1	0.71722179	1.23	0.45
Total error	0.58400430	1	0.58400430		
Total (corr.)	1.74588520	4			
$R^2 = 0.66$			$R^2 (adj. for d.f.) = 0$		
$S_{plante} = 1.49721 - 0.151456A + 0.380483B + 0.806762AB$ [‰]					

În figura 4.35 se prezintă diagrama Pareto pentru funcția de poluare pentru plante. Se observă că efectul cel mai ridicat îl are interacțiunea dintre cei doi factori. Se observă creșterea cu timpul de frânare și scăderea cu raza de curbură a șinei. Se arată că maximum emisiei de metale grele este pentru situația în care trenul se oprește în gară.

În figura 4.36 se prezintă variația funcției de poluare în funcție de raza de curbură și de timpul de frânare. Se arată că pentru valori ridicate ale razei de curbură timpul de interacțiune are un efect redus. Valoarea maximă se obține pentru timpul de frânare maxim.

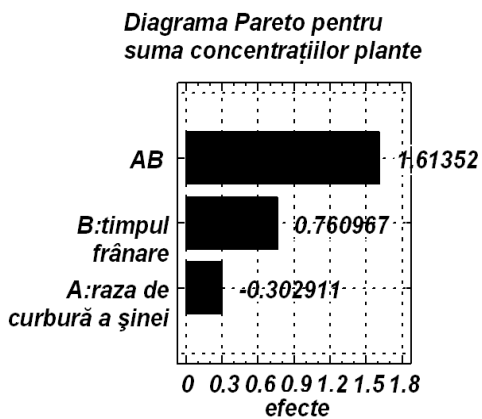


Figura 4.35 Diagrama Pareto pentru suma concentrațiilor relative pentru plante

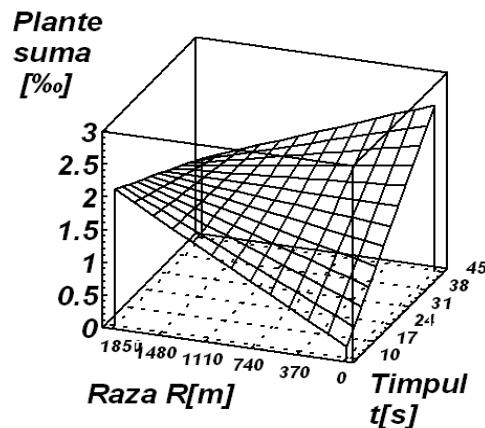


Figura 4.36 Funcția de răspuns pentru suma concentrațiilor relative pentru plante

În tabelul 4.19 se prezintă modelul matematic și analiza variațiilor prin metoda ANOVA pentru Zn în sol.

Tabel 4.19 Metoda ANOVA și modelul matematic pentru sol Zn

Efectul	Suma pătratelor	DF	Media pătratică	F-Ratio	P-val
A(raza)	36763	1	36763	2.82	0.33
B(timpul)	330.54	1	330.54	0.03	0.90
AB	80272.25	1	80272.25	6.16	0.24
Total error	13039.31	1	13039.31		
Total (corr.)	172887.5	4			
$R^2 = 0.92$			$R^2 (adj. for d.f.) = 0.69$		
$C_{S_{Zn}} = 173.42 + 182.652A + 12.0287B + 269.899AB$ [$\mu\text{g/g}$]					

În figura 4.37 se prezintă diagrama Pareto pentru concentrația de Zn în sol. Se observă că efectul cel mai ridicat îl are interacțiunea dintre cei doi factori de influență. Există o creștere a concentrației de Zn din sol atât cu raza de curbură cât și cu timpul de frânare. Se observă că efectul razei de curbură este mai mare decât cel al timpului de frânare.

În figura 4.38 se prezintă variația concentrației de Zn din sol cu raza de curbură și timpul de frânare. Pe domeniul experimental se obține o creștere a concentrației de Zn atât cu raza de curbură cât și cu timpul de frânare. Valoarea maximă se obține la timpul de frânare maxim.

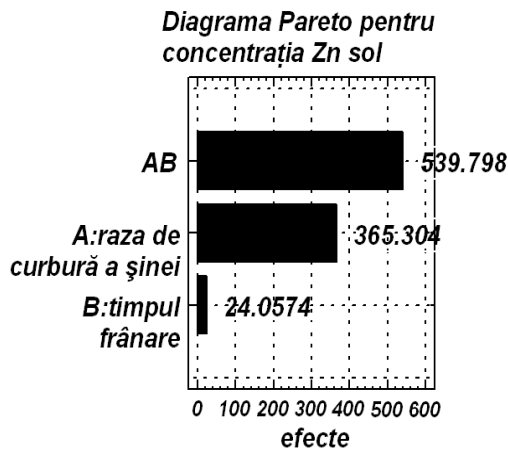


Figura 4.37 Diagrama Pareto pentru concentrația de Zn în sol

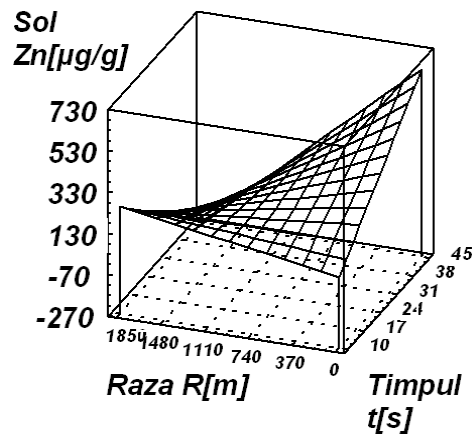


Figura 4.38 Funcția de răspuns pentru concentrația de Zn în sol

În tabelul 4.20 se prezintă modelul matematic și analiza variațiilor prin metoda ANOVA pentru Cd în sol.

Tabel 4.20 Metoda ANOVA și modelul matematic pentru sol Cd

Efectul	Suma pătratelor	DF	Media pătratică	F-Ratio	P-val
A(raza)	0.0004262	1	0.0004262	0.08	0.82
B(timpul)	0.1295461	1	0.1295461	24.06	0.12
AB	0.0337764	1	0.0337764	6.27	0.23
Total error	0.0058379	1	0.0058379		
Total (corr.)	0.2958170	4			
$R^2 = 0.98$			$R^2 (adj. for d.f.) = 0.92$		
$C_{Scd} = 1.25761 - 0.0196664A + 0.238131B - 0.175076AB$ [$\mu\text{g/g}$]					

În figura 4.39 se prezintă diagrama Pareto pentru concentrația de Cd în sol. Efectul cel mai ridicat este al timpului de frânare. Acesta este un efect crescător. Interacțiunea dintre cei doi factori și raza de curbură au un efect descrescător.

În figura 4.40 se prezintă variația concentrației de Cd din sol în funcție de raza de curbură și timpul de frânare. Se observă că timpul de frânare are un efect puternic de creștere asociat cu valori mari ale razei de curbură.

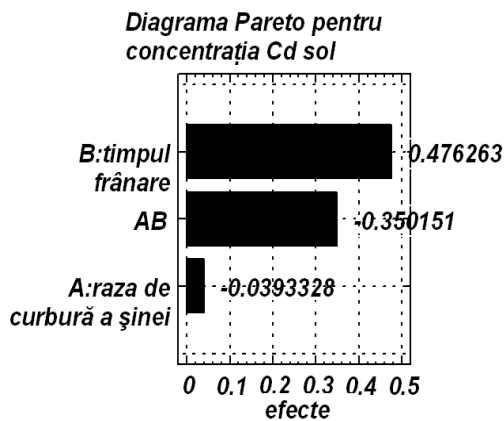


Figura 4.39 Diagrama Pareto pentru concentrația de Cd în sol

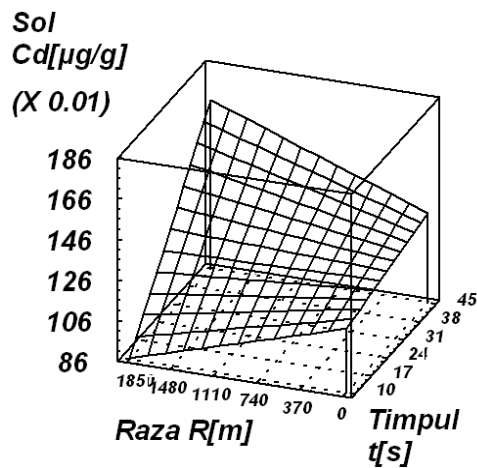


Figura 4.40 Funcția de răspuns pentru concentrația de Cd în sol

În tabelul 4.21 se prezintă modelul matematic și analiza variațiilor prin metoda ANOVA pentru concentrația de Pb în sol.

Tabel 4.21 Metoda ANOVA și modelul matematic pentru sol Pb

Efectul	Suma pătratelor	DF	Media pătratică	F-Ratio	P-val
A(raza)	436.70	1	436.70	1.47	0.43
B(timpul)	101.33	1	101.33	0.34	0.66
AB	1998.41	1	1998.41	6.73	0.23
Total error	296.79	1	296.79		
Total (corr.)	2685.55	4			
$R^2 = 0.88$			$R^2 (adj. for d.f.) = 0.55$		
$C_{SPb} = 91.3773 + 19.9072A - 6.66001B + 42.5855AB$ [$\mu\text{g/g}$]					

În figura 4.41 se prezintă diagrama Pareto pentru concentrația de Pb în sol. Se observă că efectul cel mai ridicat îl are interacțiunea dintre cei doi factori. Acest efect este unul crescător. Se observă că există o creștere cu raza de curbură a șinei și o scădere cu timpul de frânare.

În figura 4.42 se prezintă variația concentrației de Pb din sol cu raza de curbură și cu timpul de frânare. Valoarea maximă pentru concentrația de Pb din sol se obține pentru timpul de frânare maxim la trecerea prin gară.

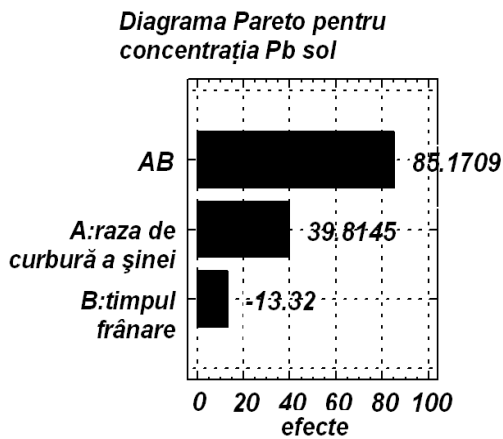


Figura 4.41 Diagrama Pareto pentru concentrația de Pb în sol

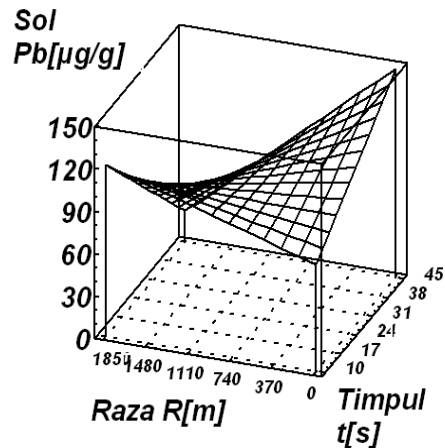


Figura 4.42 Funcția de răspuns pentru concentrația de Pb în sol

În tabelul 4.22 se prezintă modelul matematic și analiza variațiilor prin metoda ANOVA pentru Co în sol.

Tabel 4.22 Metoda ANOVA și modelul matematic pentru sol Co

Efectul	Suma pătratelor	DF	Media pătratică	F-Ratio	P-val
A(raza)	0.13063422	1	0.13063422	0.07	0.84
B(timpul)	0.31290937	1	0.31290937	0.16	0.75
AB	2.37148276	1	2.37148276	1.23	0.45
Total error	1.93228830	1	1.93228830		
Total (corr.)	4.63178680	4			
$R^2 = 0.58$			$R^2 (adj. for d.f.) = 0$		
$C_{sCo} = 21.8472 - 0.344308A + 0.370095B + 1.467AB$ [$\mu\text{g/g}$]					

În figura 4.43 se prezintă diagrama Pareto pentru concentrația de Co în sol. Efectul cel mai ridicat este cel al interacțiunii între cei doi factori. Acesta este un efect descrescător. Concentrația de Co crește cu timpul de frânare și scade cu raza de curbură a șinei. Cele două efecte sunt aproape egale și de semn contrar.

În figura 4.44 se prezintă variația concentrației de Co din sol în funcție de raza de curbură a șinei și timpul de frânare. Se remarcă creșterea concentrației de Co cu timpul de frânare și obținerea unui maxim la valoarea maximă a timpului de frânare.

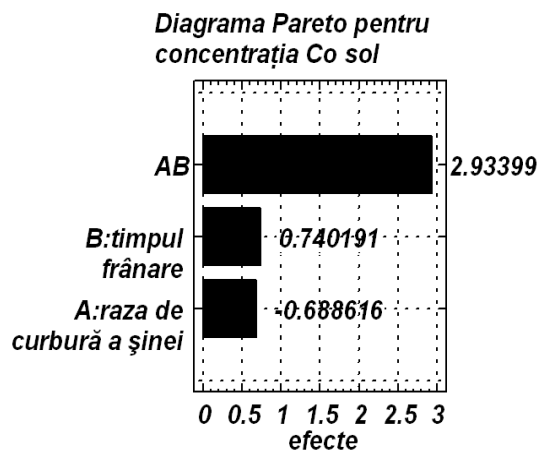


Figura 4.43 Diagrama Pareto pentru concentrația de Co în sol

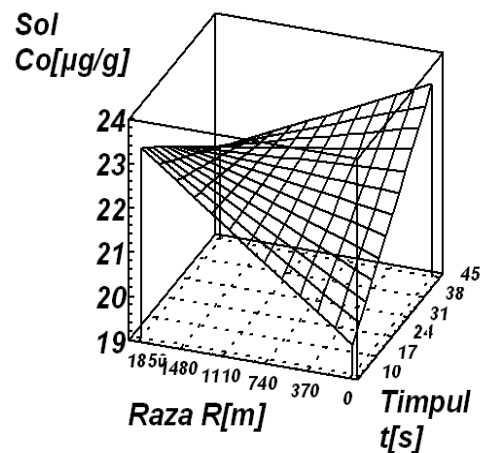


Figura 4.44 Funcția de răspuns pentru concentrația de Co în sol

În tabelul 4.23 se prezintă modelul matematic și analiza variațiilor prin metoda ANOVA pentru funcția de poluare pentru sol.

Tabel 4.23 Metoda ANOVA și modelul matematic pentru sol sumă

Efectul	Suma pătratelor	DF	Media pătratică	F-Ratio	P-val
A(raza)	33.9563576	1	33.9563576	63.03	0.07
B(timpul)	0.5259449	1	0.5259449	0.98	0.51
AB	0.0003025	1	0.0003025	0	0.98
Total error	0.5387361	1	0.5387361		
Total (corr.)	35.02134	4			
$R^2 = 0.99$			$R^2 (adj. for d.f.) = 0.96$		
$S_{sol} = 7.33014 + 5.5511A - 0.479816B + 0.0165687AB$ [‰]					

În figura 4.45 se prezintă diagrama Pareto pentru funcția de poluare pentru sol. Se observă că efectul cel mai ridicat este cel al razei de curbură a șinei. Există o scădere cu timpul de frânare. Interacțiunea dintre cei doi factori de influență are un efect redus. Practic există numai o dependență de raza de curbură. Scăderea cu raza de curbură înseamnă o creștere a funcției de poluare cu situația în care se reduce raza de curbură și este necesară frânarea.

În figura 4.46 se prezintă variația funcției de poluare pentru sol cu raza de curbură și cu timpul de frânare. Se observă că există o creștere cu scăderea razei de curbură pe domeniul experimental. Timpul de frânare nu produce practic variații.

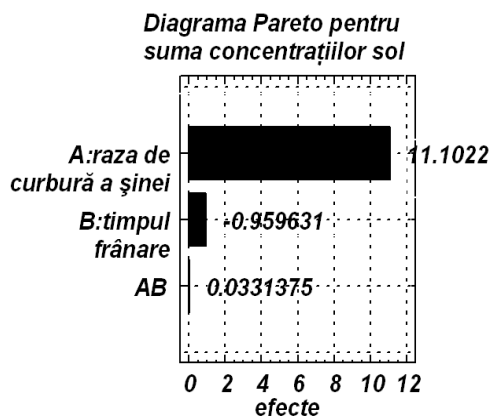


Figura 4.45 Diagrama Pareto pentru suma concentrațiilor relative pentru sol

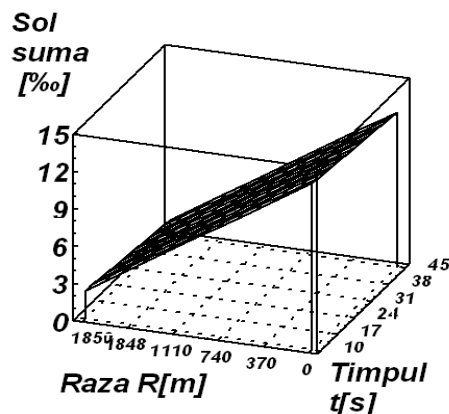


Figura 4.46 Funcția de răspuns pentru suma concentrațiilor relative pentru sol

Analiza variațiilor și modelul matematic prin experiment factorial a arătat că timpul de frânare (crescător) și raza de curbură a șinei (descrescătoare) au un efect cumulat pentru creșterea emisiei de metale grele. Această situație este pusă în evidență de efectele contrare ale celor doi factori, efect crescător al timpului de interacțiune și descrescător al razei de curbură. Efectul ridicat și crescător al interacțiunii între cei doi factori confirmă acest tip de efect cumulat. Creșterea timpului de frânare arată creșterea emisiei de metale grele pentru funcțiile obiectiv analizate.

Modelele matematice prezentate permit evaluarea impactului asupra mediului a unor condiții particulare de funcționare a materialului rulant.

De asemenea, evaluarea poluării datorate particulelor în suspensie și/sau materialelor compozite în zonele critice de pe calea ferată este un proces laborios și de o complexitate ridicată ce implică diverse metode de studiu, multă experiență și foarte multe resurse consumate.

În asemenea situație este foarte importantă utilizarea "Funcției poluare" ca funcție globală dependentă de câțiva factori interconectați.

Capitolul 5

Concluzii generale. Contribuții personale. Perspective ale cercetării

5.1 Concluzii generale

În baza criteriului poluare a mediului înconjurător, pentru limitarea emisiilor de metale grele datorate traficului feroviar, autorul tezei propune ca o primă soluție aflată la îndemână stabilirea în Buletinul de avizare al restricțiilor de viteză al mecanicului de locomotivă, pe tronsonul de cale ferată Timișoara Nord-Lugoj, în zonele critice studiate, a unei viteze de circulație medie mai mică cu cel puțin 3 km/h față de cea existentă în prezent.

Astfel, mecanicul de locomotivă nu va mai fi nevoit să frâneze pentru a reduce viteza la înscrierea trenului în curbele respective de pe calea ferată iar emisiile poluante de metale grele se vor reduce în consecință.

A doua soluție propusă de autorul tezei, posibil de pus în practică, este utilizarea unei garnituri de frecare speciale care avertizează, luminos sau acustic, (în timp real) persoana care revizuieste garnitura trenului asupra faptului că aceste garnituri de frecare au grosimea la limită (uzura maximă admisă) și deci trebuie înlocuite, astfel că, pe de o parte, timpul necesar pentru inspectarea vizuală a fiecărui aparat de rulare al vagoanelor se reduce considerabil, personalul reviziei de vagoane putând realiza într-un timp mult mai scurt operațiuni cu o pondere mare în ceea ce reprezintă siguranța circulației, și pe de altă parte, prin înlocuirea acestora la intervale de timp regulate se reduc considerabil și emisiile de particule în suspensie generate la frânarea vehiculelor feroviare aflate în circulație.

Aceste garnituri de frecare speciale prezintă un element inserat în compoziția lor, element ce intră în contact cu discul de frână în momentul uzurii maxime admise a garniturii de frecare, închizându-se astfel circuitul electric al sistemului de avertizare sonoră sau luminoasă (prin scurtcircuitarea datorată contactului cu discul de frână).

Deosebirea dintre garnitura de frecare clasică (v. figura 5.1) și cea de tip nou (v. figura 5.2) o reprezintă însuși elementul inserat în masa acesteia. Când garnitura de frecare va atinge acel grad de uzură corespunzător evidențierii la suprafața de contact dintre garnitura de frecare și discul de frână a elementului inserat, acesta va intra în contact direct cu discul de frână, dispozitivul electronic conectat la acesta avertizând luminos sau acustic persoana care revizuieste garnitura trenului la formare asupra faptului că aceste garnituri de frecare au grosimea la limită și deci, trebuie înlocuite.

Practic, în proiectarea noului tip de garnitură de frecare intervine ca operațiune în plus în cadrul tehnologiei de fabricare inserarea elementului în cauză în masa acesteia (dispozitivul de sesizare și avertizare a uzurii maxime admise a garniturii de frecare) respectiv alegerea unor materiale pentru acesta respectiv garnitura de frecare cu caracteristici specifice scopului.

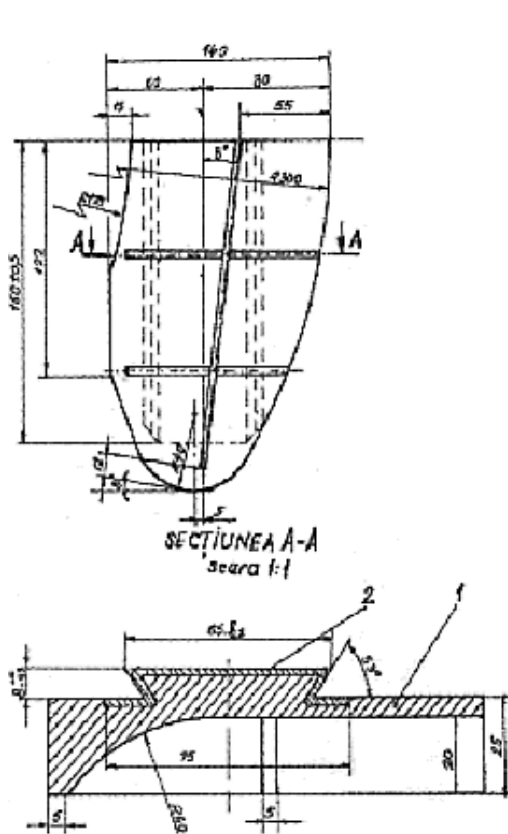


Figura 5.1 Garnitură de frecare [10]

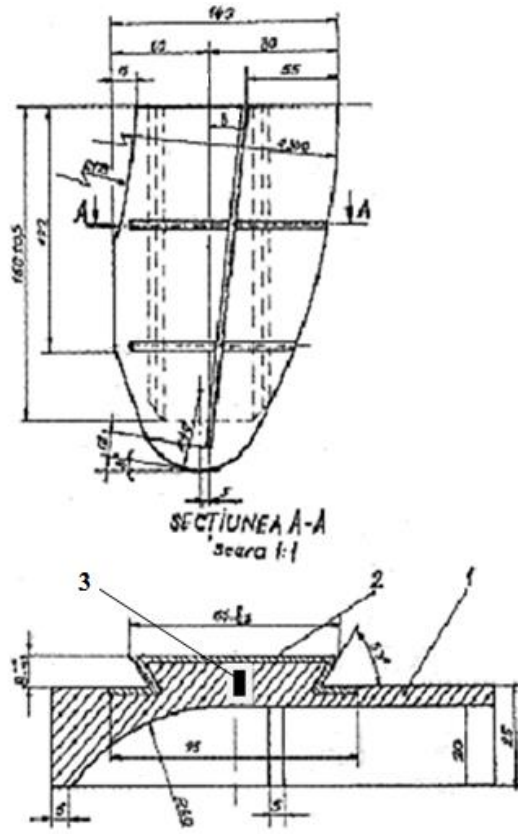


Figura 5.2 Noul tip de garnitură de frecare: 1- corpul garniturii de frecare; 2 - suportul metalic; 3 - dispozitivul de sesizare și avertizare a uzurii maxime admise a garniturii de frecare

În cazul noului tip de garnitură de frecare se propune realizarea corpului acesteia prin aceeași metodă ca și până în prezent: metalurgia pulberilor, cu mențiunea interdicției utilizării Pb sau altor metale grele nemagnetice în materialul compozit utilizat. Microstructura părții active a garniturii de frecare BK7699 este evidențiată în figura 5.3 a, b.

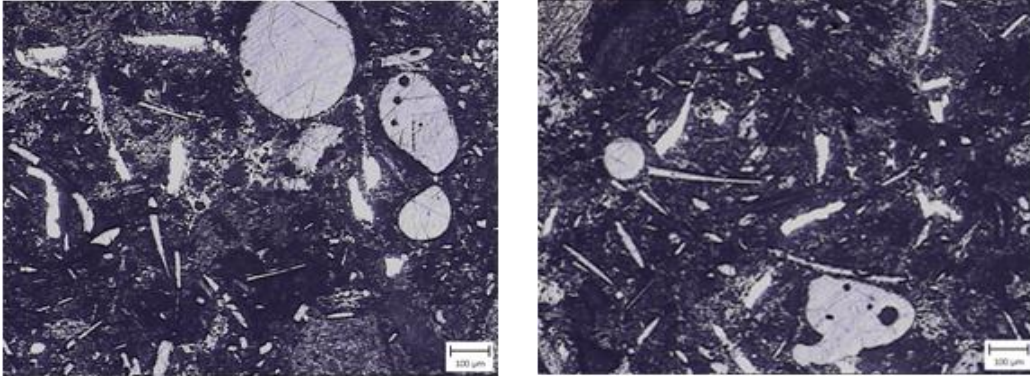


Figura 5.3 a, b Structura părții active a garniturii de frecare [arhivă proprie]

Se observă o structură eterogenă cu particule de diferite forme și dimensiuni, rezultate în urma proceselor de agregare de pulberi și sinterizare necesare pentru formarea părții active a garniturii de frecare.

Pentru analiza structurală a dispozitivului de sesizare (v. figura 5.4) a uzurii maxime a garniturii de frecare precum și a materialelor compozite propuse a fi utilizate pentru confecționarea noilor tipuri de garnituri de frecare s-au utilizat câteva din instrumentele de lucru cu care este dotat laboratorul de Optică electronică al Catedrei Știința materialelor și a sudurii, din Facultatea de Mecanică a Universității *Politehnica* Timișoara.

Plecând de la soluția constructivă și tehnologică utilizată deja cu succes în industria automobilelor la fabricarea plăcuțelor de frână cu dispozitiv de sesizare a uzurii maxime admise a acestora integrat în masa lor, autorul tezei propune utilizarea unui dispozitiv identic și la fabricarea garniturilor de frecare utilizate la frânarea vehiculelor feroviare (v. figura 5.4).

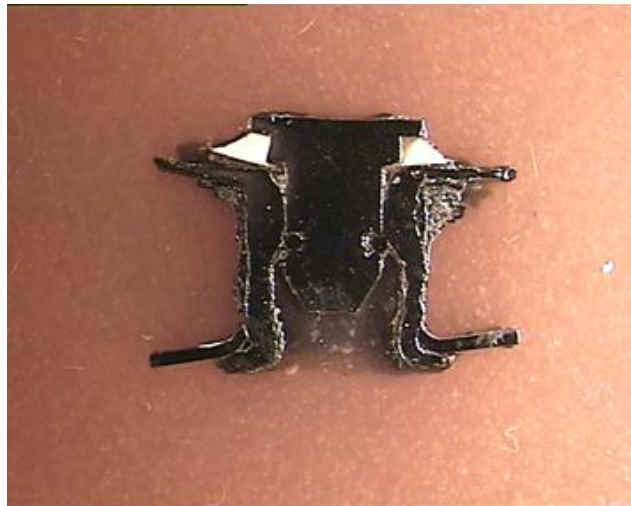


Figura 5.4 Dispozitiv de sesizare a uzurii maxime admise a garniturii de frecare [arhivă proprie]

În figura 5.5 se remarcă structura feritică a „bucsei de fixare”, cu grăunți poliedrici.

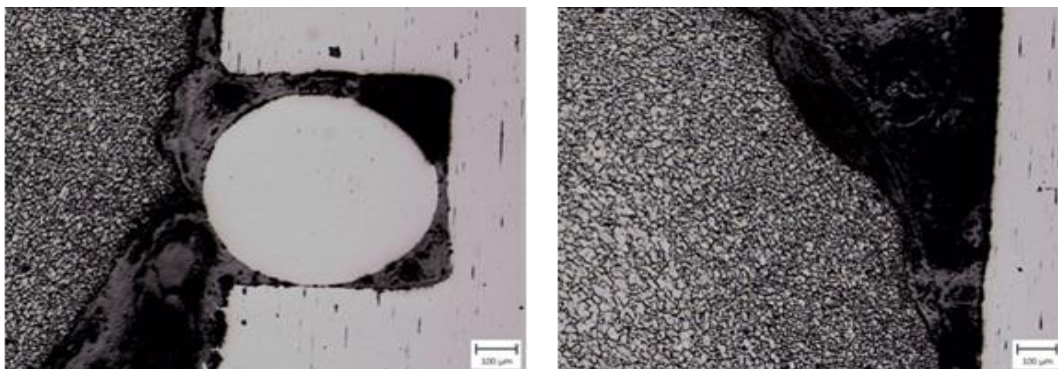


Figura 5.5 Structura bucsei de fixare a dispozitivului de sesizare și avertizare a uzurii maxime admise a garniturii de frecare [arhivă proprie]

Senzorul este din oțel inoxidabil austenitic, structura lui fiind texturată, cu graunți cristalini alungați ca urmare a procesului de deformare plastică la care a fost supus materialul în vederea punerii lui în opera (v. figura 5.6).

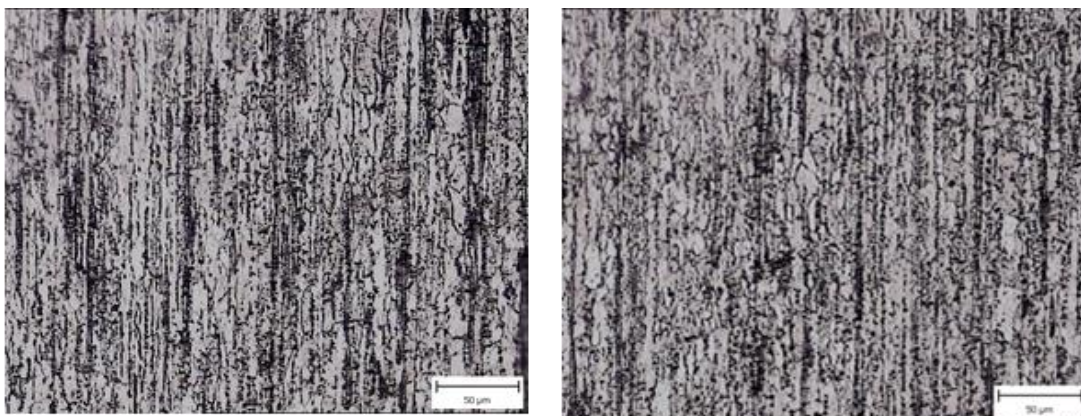


Figura 5.6 Microstructura dispozitivului de sesizare și avertizare a uzurii maxime admise a garniturii de frecare [arhivă proprie]

Elementele cuplei de frecare (garnitura de frecare - discul de frână), prin materialele din care sunt confecționate, trebuie să asigure o eficacitate sporită a sistemului mecanic de frânare, pentru toate gamele de viteze. Potrivit autorului tezei [26], direcțiile principale ale cercetărilor și investigațiilor viitoare în domeniul frânării vehiculelor feroviare de mare viteză sunt:

- a) Găsirea unor materiale al căror coeficient de frecare să fie independent de viteză și de condițiile atmosferice (ploaie, gheață etc.);
- b) Înlocuirea totală a frânei mecanice cu saboți cu frâna cu disc care nu solicită suprafața de rulare a roții din punct de vedere mecanic și termic;

c) Găsirea și cercetarea unor materiale noi pentru cupla de frecare a frânei cu disc din punct de vedere al densității lor, pentru reducerea greutateii nesuspendate a vehiculului.

5.2 Contribuții personale. Originalitatea cercetării (noutăți aduse prin cercetare)

- Parcurgerea critică a literaturii de specialitate din domeniul analizat, dată fiind sărăcia documentației de specialitate din literatura românească cunoscută pentru domeniul cercetat, motiv pentru care în această lucrare au fost valorificate numeroase surse din fluxul internațional și tratate de bază pentru completarea informației;

- În urma parcurgerii literaturii de specialitate s-a prezentat stadiul actual al cercetărilor în domeniu;

- Analiza surselor de poluare și a impactului potențial atât asupra sănătății populației cât și asupra mediului înconjurător știut fiind faptul că în România rețeaua de cale ferată este dezvoltată și constituie astfel sursă de poluare, în special în zonele aglomerate (stații de cale ferată, depouri);

- Concepția integrală a programului experimental și de monitorizare vizând identificarea parametrilor de lucru și de optimizare;

- Introducerea, în premieră, a două noțiuni noi: "zonă critică" și "funcție de poluare";

- Sistematizarea datelor experimentale și generalizarea spre concluzii;

- Realizarea, în premieră, a unor măsurători de emisii poluante (metale grele) în arii specifice transportului feroviar;

- Promovarea unei metode neconvenționale noi, cu aplicabilitate practică directă, de prelevare a mostrelor supuse analizei de laborator astfel încât numărul acestora să fie minim și relevanța să fie maximă printr-o distribuție statistică de optimizare;

- Identificarea unor surse noi de emisii poluante nocive în traficul feroviar, precum și propunerea unor soluții tehnice pentru diminuarea influenței nocive a acestora asupra mediului înconjurător.- Realizarea unei baze de date cu rezultatele cercetării și interpretarea rezultatelor.

Rezultatele cercetărilor s-au diseminat prin :

- Creșterea contribuției în domeniul cunoașterii prin publicarea de articole în cadrul unor jurnale de specialitate: 3 lucrări publicate în cadrul unor Proceedings la conferințe cotate ISI, 3 lucrări publicate în cadrul unor Proceedings la conferințe BDI și 2 lucrări publicate în cadrul unor reviste BDI ;

- 6 participări la conferințe și simpozioane științifice;

- Colaborarea atât cu SNTFC CFR CĂLĂTORI SA cât și cu Garda Națională de Mediu / Comisariatul Regional Timiș, acestea fiind în mod direct interesate de rezultatele cercetărilor autorului tezei.

5.3 Perspective ale cercetării

- Cercetarea proprie deschide o nouă direcție de abordare a ceea ce reprezintă poluarea mediului înconjurător datorată traficului feroviar, dezvoltând ideea de bază care pornește de la premisa că există o influență negativă a emisiei de particule în suspensie generate la frânarea vehiculelor feroviare asupra mediului

înconjurător, în vederea introducerii și implementării în România a unui sistem de taxare a « poluatorilor » feroviari.

Astfel, operatorii feroviari vor plăti o taxă de poluare a mediului asemenea celei plătite de transportatorii rutieri, ceea ce conduce automat la legiferarea unor norme ce cuprind valorile maxim admise ale emisiilor poluante asociate traficului feroviar, norme ce ulterior vor fi preluate și de către cei din Uniunea Europeană.

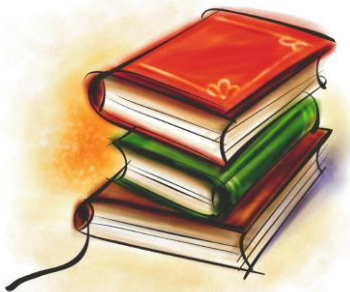
Se crează astfel un mediu financiar echitabil cu o abordare inedită a taxelor de poluare. Taxele de poluare trebuie restructurate în sensul unei aplicări mai generalizate a principiilor poluatorul plătește.

- Autorul tezei, prin focalizarea cercetărilor proprii asupra poluării cu metale grele a apei, solului și plantelor din zonele adiacente căii ferate, lansează o nouă provocare și anume aceea de cercetare a poluării aerului cu metale grele datorate frânării vehiculelor feroviare.

- În vederea studierii generării particulelor în suspensie de către materialul rulant aflat în exploatare, la frânarea acestuia atât în aliniament cât și în curbe, este imperios necesară studierea materialelor utilizate la confecționarea saboților de frână, a garniturilor de frecare respectiv a materialelor propuse pentru noul tip de garnitură de frecare.

De asemenea, datorită acestui fapt, producătorii de saboți de frână sau garnituri de frecare vor căuta să dezvolte cele mai fiabile soluții în ceea ce privește alegerea materialelor utilizate la confecționarea acestora, astfel încât în compoziția acestora să nu se regăsească metale grele de genul celor evidențiate de către autorul tezei, nocive atât pentru mediul înconjurător cât și pentru sănătatea populației, având ca deziderat păstrarea unei valori constante a coeficientului de frecare cu viteza.

- Totodată, înnoirea parcului de material rulant feroviar reprezintă una dintre căile de a atinge obiectivul instituirii unui transport durabil. Această măsură, ce conține componente tehnice, economice și legislative, va asigura o sporire a siguranței în exploatare, reducerea tuturor factorilor de poluare, în special chimică și fonică, randamente energetice sporite precum și un confort sporit..



Bibliografie

- [1] Saeed Abbasi, Ulf Sellgren, Ulf Olofsson, Technical Note: Experiences of Studying Airborne Wear Particles from Road and Rail Transport, *Aerosol and Air Quality Research*, 13: 1161–1169, 2013
- [2] S Abbasi, J Wahlström, L Olander, C Larsson, U Olofsson, U Sellgren, A study of airborne wear particles generated from organic railway brake pads and brake discs-accepted for publication in *Wear*, special issue Nordtrib 2010;
- [3] S Abbasi, L Olander, C Larsson, A Jansson, U Olofsson, U Sellgren, A field test study of airborne wear particles from a running regional train- accepted for publication in *IMEchE, Part F: Journal of Rail and Rapid Transit*, 2011;
- [4] S Abbasi, A Jansson, L Olander, U Olofsson, U Sellgren, A pin-on-disc study of the rate of airborne wear particles emission from railway braking materials-submitted to *Wear*, 2011;
- [5] S Abbasi, U Sellgren, U Olofsson, Particle emissions from rail vehicles (A review paper)-submitted to *Atmospheric Environment*, 2011;
- [6] Albitzer, C.A. Leon, R.A.L. Drew, E. Bedolla, Microstructure and heat-treatment response of Al-2024:TiC composites, *Materials Science and Engineering A289* (2000) p. 109–115;
- [7] Baltrėnas P, Vaitiekūnas P, Bačiulytė Ž. Investigation of soil's contamination with heavy metals by railway transport. *J Environ Eng Landsc Manag*, 17, pp:244–51, 2009.
- [8] Barghini, F., Bruni, S., and Lewis, R., Railway wear, Chapter 6, Eds, Lewis., R, Olofsson, U., *Wheel-rail interface Handbook*, CRC, 2009;
- [9] Batchelor, A.W., Stachowiak, G.W., and Cameron, A., The Relationship between Oxide Films and the Wear of Steels, *Wear*, Vol. 113, pp. 203-223, 1986;
- [10] L.S.Bocii, F. Lammert, M.A.Dungan, Materiale utilizate la cuplele de frecare ale sistemului mecanic de frânare al vehiculelor feroviare de mare viteză, a II-a Sesiune de Comunicări Științifice a Universității "Aurel Vlaicu" Arad, 1994;

- [11] Bolcu Constantin, Kiraly Zoltan, Efectele nocive ale plumbului asupra organismelor vii, Știința și viața noastră- Revistă de informare;
- [12] K. Brodie - Varian Instruments At Work, Atomic Absorption, 1985
- [13] M. Burkhardt, L Rossi, Diffuse release of environmental hazards by railways- Desalination, 2008 – Elsevier;
- [14] A. de Cerreño, The Future of Transportation in the Northeast Corridor, 2007–2025: Rail Transportation- Anticipating 2025 in Northeast Corridor, 2008 - ipa.udel.edu;
- [15] Cheng, Y. H., Comparison of the TSI model 8520 and Grimm Series 1.108 portable aerosol instruments used to monitor particulate matter in an iron foundry. Journal of Occupational and Environmental Hygiene 5(3) 157-168, 2008;
- [16] Yu-Hsiang Cheng*, Yi-Lun Lin, Measurement of Particle Mass Concentrations and Size Distributions in an Underground Station- Aerosol and Air Quality Research, 2010 - aaqr.org;
- [17] Cheremisinoff, N. P, Handbook of Air Pollution Prevention and Control, Butterworth- Heinemann, 2002 .
- [18] Chișlari Ecaterina, Teză de doctorat, Geochimia metalelor grele , 2011, Chișinău;
- [19] E.F.Cicala, Metode de prelucrare statistică a datelor experimentale, Editura Politehnica, 1999
- [20] T.W.Clyne, Metal Matrix Composites: Matrices and Processing, "Encyclopaedia of Materials: Science and Technology", Elsevier, 2001;
- [21] Cooper, Harris M, Organizing knowledge synthesis: A taxonomy of literature reviews, 1988, Knowledge in Society, vol.1, nr.1;
- [22] Composite Materials Handbook. Volume 4. Metal Matrix Composites. MIL-HDBK-17-4., 1999;
- [23] A.F. Dăneț, Analiză instrumentală, partea I, Editura Universității din București, 2010.
- [24] Y. Desplanques, G. Degallaix, Mise en évidence des interactions entre échelles et des couplages multiphysiques dans l'analyse du contact en freinage;
- [25] Drăgulescu D., Popescu M., Enciclopedia materialelor compozite, Ed. Politehnica, Timișoara, 2006;
- [26] L.I. Dungan, M.A. Dungan, Materials used in couplings mechanical friction braking system of high speed railway vehicles, Buletinul AGIR, 2010;

- [27] L.I. Dungan, I.Ionel, M.A. Dungan, F. Iacobescu, Research concerning thermal stress of bandages on block braking in case of braking stop, 8th WSEAS International Conference on ENVIRONMENT, ECOSYSTEMS and DEVELOPMENT(EED'10), Vouliagmeni, Athens, Greece, 2010;
- [28] M.A. Dungan, L.I. Dungan, Improvement the comfort of the passengers from a U.I.C. passenger car type B11 using basaltic fibers cloth like insulation material on ceiling, Journal of Environmental Protection and Ecology 13, Issue.4, pag:2291-2301, 2012;
- [29] M.A. Dungan, D. Ţucu, L.I. Dungan, Nanoparticles emissions from railway traffic. Analysis in Banat region, Conference proceedings: NANOCON 2012, October 23-25, Brno, Czech Republic, 2012;
- [30] L.I. Dungan, D. Stepan, I. Ionel, M.A. Dungan, Research on noise reduction using different insulation materials in building passengers cars, BALKAN ENVIRONMENTAL ASSOCIATION B.E.N.A, INTERNATIONAL WORKSHOP, GLOBAL AND REGIONAL ENVIRONMENTAL PROTECTION Volume 2, Ed. Politehnica, 4 pagini, 2010;
- [31] M.A. Dungan, I. Ionel, L.I. Dungan, Research concerning thermal stress in case of stop and duration braking of electric locomotives EA-060 type, International journal of systems applications, engineering&development, Issue 3, Volume 5, pag.428-435, 2011;
- [32] M.A. Dungan, D. Ţucu, J. Jekő, Nonconventional method for evaluating particulate matter and/or composites pollution in critical areas of railway track, Nonconventional Technologies Review Romania, December, 2013, pag.42-45, 2013;
- [33] M.A. Dungan, L.I. Dungan, Emissions of particulate matter from railways-an overview, BULETINUL AGIR, Editura AGIR, Romania, ANUL XVI, Supliment/2011, pag.32, 2011;
- [34] L.I. Dungan, M.A. Dungan, I.Vetres, I.Ionel, Experimental research on air pollution in specific areas of rail traffic, BULETINUL AGIR , Supliment 1/2013, pag:146-149, Editura AGIR, 2013;
- [35] Elliott, B., Compressed Air Operations Manual, McGraw-Hill Professional; 1 edition, 2006;
- [36] Elstorpf M., and Mathieu, M., Development, Testing and TSI-Certification of the New Bogie Mounted Tread Brake Unit for Freight Cars, Tagung Moderne Schienenfahrzeuge, 132, Pages 106-114, 2008;
- [37] EPA RIN 2060-AM06, Control of Emissions of Air Pollution from Locomotive Engines and Marine Compression-Ignition Engines Less than 30 Liters per Cylinder (40 CFR, parts 9, 85,86, 89, 92, 94, 1033, 1039, 1042, 1065, and 1068), 2008;
- [38] D Fino, Characterization of Particulate Matter Emissions from a Common-Rail Diesel Engine- Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011 - ACS Publications;

- [39] Firu C., Metal Matrix Composites-Manufacturing Techniques, Advanced Materials, Summer School, 12-15 September, Timișoara, Ed. Orizonturi Universitare, 2004;
- [40] Fissan, H.J., Helsper, C., and Thielen, H.J, Determination of particle size distribution by means of an electrostatic classifier, J. Aerosol Sci. 14 (1983), pp. 354-359, 1983;
- [41] Ford, R., Regenerative braking boosts green credentials, Railway Gazette International, 2007;
- [42] Erik Fridell, Martin Ferma, Anders Ekbergb, Emissions of particulate matters from railways – Emission factors and condition monitoring, Research Part D: Transport and Environment, 2010 – Elsevier;
- [43] Fridell Erik, Ferm Martin, Björk Anders, Emissions of particulate matter from railways – onboard and tunnel measurements, (2009)- swepub.kb.se;
- [44] E Fridell, A Björk, M Ferm, On-board measurements of particulate matter emissions from a passenger train, Part F: Journal of Rail and Rapid Transit, 2011- Prof Eng Publishing;
- [45] R Gehrig, M Hill, P Lienemann, CN Zwicky , Contribution of railway traffic to local PM10 concentrations in Switzerland- Atmospheric environment, 2007 – Elsevier;
- [46] Carlos Ferrer Gimenez, Contribucion al estudio de los parametros que definen el frenado mecanico de vehiculos ferroviarios” , AIT Revi, 2000;
- [47] Gfatter, G., Berger, P., Krause, G., Vohla, G., Basics of brake technology, 3rd edition, Knorr-Bremse, 2007;
- [48] Goodal, R. M., Brunib, S., Mei, T. X., Concepts and prospects for actively controlled railway running gear Vehicle System Dynamics: International Journal of Vehicle Mechanics and Mobility, 44(S1), Pages 60 – 70, 2006.
- [49] Gustafsson, M., Blomqvist, G., Anders Gudmundsson, Dahl, A., Jonsson, P., and Swietlicki, E., Factors influencing PM10 emissions from road pavement wear, Atmospheric Environment, 43(31), Pages 4699-4702, 2009;
- [50] Golhd, D.R., Vulnerability to Cardiovascular Effects of Air Pollution in People with Diabetes, Current Diabetes Reports, 8(5), 333-335, 2008;
- [51] Guy, R.H., Metals and the Skin: Topical Effects and Systemic Absorption, Informa Healthcare, 1999;
- [52] Götzfried, F., Policies and Strategies for increased Safety and Traffic Flow on European Road Networks in Winter. In: The Proceedings of the Final Conference of the COST Action 353 - Winter Service Strategies for Increased European Road Safety - Bad Schandau (Dresden), Germany, 26-28th May, 2008;

- [53] Hawley JK., Assessment of health risk from exposure to contaminated soil. Risk Anal, Pages 289-302, 2005;
- [54] Hawthorne V. T., Recent improvements to three-piece trucks, Proceedings of the ASME/IEEE joint railroad conference, p 151-161, 1996
- [55] Hecht M., European freight vehicle running gear: today's position and future, demands, Proc. of the Inst. of Mech. Engrs., Part F, Journal of Rail and Rapid Transit, 215, p 1-11, 2001;
- [56] Hinds, W, Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles, Wiley-Interscience; 2 edition, 1999.
- [57] Hopke, P. K., Contemporary threats and air pollution, Atmospheric Environment, 43, Pages 87-93, 2009;
- [58] Hostynek, JJ, Chapter 6, Permeability of Human Skin to Metals And Paths for Their Diffusion, Dermatotoxicology, Sixth Edition, CRC, 2004;
- [59] Instrucția 250/2005, Ministerul Transporturilor și Infrastructurii, 2005;
- [60] N Janssen, K Meliefste, O Fuchs, High and low volume sampling of particulate matter at sites with different traffic profiles in the Netherlands and Germany: Results from the HEPMEAP study- Atmospheric environment, 2008 – Elsevier;
- [61] G. Jităreanu, Tehnică experimentală-curs, Iași, 2006;
- [62] HJ Jung, BW Kim, JY Ryu, S Maskey, JC Kim, Source identification of particulate matter collected at underground subway stations in Seoul, Korea using quantitative single-particle analysis- Atmospheric environment, 2010 – Elsevier;
- [63] W Kam, K Cheung, N Daher, Particulate matter (PM) concentrations in underground and ground-level rail systems of the Los Angeles Metro, Atmospheric environment, 2011 - cat.inist.fr;
- [64] C.P. Kaushik, S.S. Bhavikatti, A. Kaushik Basic civil and environmental engineering, Daryaganj, Delhi, IND:New Age International, pp.73, 2010;
- [65] KY Kim, YS Kim, YM Roh, CM Lee, Spatial distribution of particulate matter (PM10 and PM2.5) in Seoul Metropolitan Subway stations- Journal of hazardous materials, 2008 – Elsevier;
- [66] Kittelson, D.B., Diesel aerosol measurement and control. In: Particle Society of Minnesota Meeting, University of Minnesota, 2006;
- [67] Krech S, J.R. McNeill, J. R., Carolyn Merchant, C., Encyclopedia of World Environmental History, Routledge, 1st edition, 2003;
- [68] L.H.J. Lajunen, P. Perämäki, Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission, 2nd edition, The Royal Society of Chemistry, 2004.

- [69] Lee, W. R., Emergence of occupational medicine in Victorian times, *British Journal of Industrial Medicine*, 30, pp.118-124, 1973;
- [70] TT Li, YH Bai, ZR Liu, In-train air quality assessment of the railway transit system in Beijing: A note - Research Part D: Transport and Environment, 2007 - Elsevier;
- [71] Li, W. and Hopke, P.K., Initial Size Distributions and Hygroscopicity of Indoor Combustion Aerosol Particles, *Aerosol Science and Technology*, 19(3) Pages 305 - 316, 1999;
- [72] Lindbom, J., Gustafsson, M., Blomqvist, G., Dahl, A., Gudmundsson, A., Swietlicki, E., Ljungman, AG., Wear particles generated from studded tires and pavement induces inflammatory reactions in mouse macrophage cells, *Chem Res Toxicol.* 20(6), pages 937-46, 2007;
- [73] Liu, Y., and Daum, P.H., The effect of refractive index on size distribution and light scattering coefficient derived from optical particle counters, *J. Aerosol Sci.* 31(8) (2000) 945-957, 2000;
- [74] Liudvinavičius, L., Lingaitis, L.P., ELECTRODYNAMIC BRAKING IN HIGH- SPEED RAIL TRANSPORT, *TRANSPORT*, XXII(3), pages 178-186, 2007;
- [75] Lombaert, K., Morel, S., Le Moyne, L., Adam, P., Tardieu de Maleissye, J., and Amouroux, J., Nondestructive analysis of metallic elements in diesel soot collected on filter: Benefits of laser induced breakdown spectroscopy. *Chemistry of Material Science*, 24, pp. 41-56, 2004;
- [76] Ludema, K.C., Meng, H.C., Wear models and predictive equations: their form and content, *WEAR*, 181-183, Pages 443-457, 1995;
- [77] Maricq, M.M., Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review. *Aerosol Science* 38, 1079-1118, 2007;
- [78] LG Murrini, V Solanes, M Debray, Concentrations and elemental composition of particulate matter in the Buenos Aires underground system- Atmospheric environment, 2009 - Elsevier;
- [79] Nadal MJ, Théorie de la stabilité des locomotives, Part 2: Mouvement de lacet. *Annls Mines Vol. 10* (1896), p. 232;
- [80] ZA Nasir, Particulate air pollution in transport micro-environments- *Journal of Environmental Monitoring*, 2009 - xlink.rsc.org;
- [81] M. Nicoară, Contribuții la studiul compozitelor metalice armate cu particule ceramice privind producerea și modificarea structurii și proprietăților prin prelucrare mecano-termică, Teză de doctorat, Timișoara, 1998;
- [82] Nielsen GD, Ovrebø S., Background approaches and recent trends for setting health- based occupational exposure limits: a mini review, *Regul Toxicol Pharmacol.* 51(3), Pages 253-69, 2008;

- [83] Oberdörster, G., Fitzpatrick, J., Maynard, A., Donaldson, K., Castranova, V., Ausman K., Carter, J., Karn, B., Kreyling, W., Lai, D., Olin, S., Monteiro-Riviere, N., Warheit, D., Yang, H., and A report from the ILSI Research Foundation/Risk Science Institute Nanomaterial Toxicity Screening Working Group, Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy, *PARTICLE AND FIBRE TOXICOLOGY*, 2(8), Pages: 1-35, 2005;
- [84] U Olofsson, A study of airborne wear particles generated from the train traffic—Block braking simulation in a pin-on-disc machine- *Wear*, 2010 – Elsevier;
- [85] Perkin-Elmer, Manual specific utilizare spectrometru 4100/FIAS-400, 1997;
- [86] Preda Claudia-Elena, Teza de doctorat: Impactul poluanților produși de termocentralele pe cărbune asupra solurilor, 2011;
- [87] Revista Ecologic, Mai 2012, Romania;
- [88] Alin Rus, Studii și cercetări asupra comportării mecanice a unor materiale compozite pentru frânarea vehiculelor feroviare, Teza doctorat, Ed. Politehnica Timisoara, 2008;
- [89] I Salma, T Weidinger, Time-resolved mass concentration, composition and sources of aerosol particles in a metropolitan underground railway station- *Atmospheric Environment*, 2007 – Elsevier;
- [90] Schenk, L., Hansson, S.V., Rudén, C., and Gilek, M., Occupational exposure limits: a comparative study, *Regulatory toxicology and pharmacology*, 50(2), Pages: 261-270, 2008;
- [91] Schenk, L., Setting occupational exposure limits, Doctoral thesis, KTH, Stockholm, Sweden, 2011;
- [92] Schofield, K., Overview of magnetic brakes, Interfleet Technology Ltd, RSSB, UK, 2002;
- [93] Sippola, M. R., and Nazaroff, W., Particle deposition from turbulent flow: Review of published research and its applicability to ventilation ducts in commercial buildings. Rep. No. LBNL-51432, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California, 2002;
- [94] Stachowiak, G.W., Batchelor, A.W., *Engineering Tribology*, Elsevier, 3rd ed., *Wear: Materials, Mechanisms and Practice*, Wiley, 2005;
- [95] STAS 112/1-80, Aparate de rulare pentru vehicule de cale ferată cu ecartament normal. Bandaje pentru roți. Condiții tehnice generale de calitate, 1980 ;
- [96] STAS 6289-99, Vehicule de cale ferată cu ecartament normal. Saboți de frână. Condiții tehnice generale de calitate, București, Ed. Tehnică, 1999;

- [97] Stoica, M. Frânarea trenurilor, Ed. Feroviară, ISBN: 973-97334-4-1, București, 1998;
- [98] Subramani, J. P., PhD thesis, University of Cincinnati, OH, Cited in Councell et al. (2004). 'Tire wear particles as a source of zinc to the environment', *Environmental Science and Technology*, 38, pp. 4206–4214, 1971;
- [99] Sundell, J., On the history of indoor air quality and health, *Indoor Air*, 14, Pages 51-58, 2004;
- [100] Tager I. B., Ch. 24 Health effects of aerosols: mechanisms and epidemiology, Eds, 2005;
- [101] Talambă, R, Stoica, M. Osia montată, Editura ASAB, București, 2005;
- [102] Ulrich Fischer, Mechanical and Metal Trades Handbook, Verlag Europa-Lehrmittel, 2006
- [103] C.Voica, A. Dehelean, A.Iordache, I.Geana, Method validation for determination of metals in soils by ICP-MS, National Conference on Physics, September 23–25, 2010, Iași, Romania
- [104] Wickens, A. H., Comparative stability of bogie vehicles with passive and active guidance as influenced by friction and traction *Vehicle System Dynamics: International Journal of Vehicle Mechanics and Mobility*, 47(9), Pages 1137 – 1146, 2009;
- [105] Varian Techtron Pty. Ltd, Manual specific utilizare spectrometru SpectrAA-20, 1996;
- [106] Xue J, Zartarian V, Moya J, Freeman N, Beamer P, Black K, Tulve N, Shalat S., A meta-analysis of children's hand-to-mouth frequency data for estimating non-dietary ingestion exposure, *Risk Anal.* 27(2), 2007;
- [107] Yamaguchi, Y., *TRIBOLOGY OF PLASTIC MATERIALS*, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., 1990;
- [108] Hua Zhang, Zhaofeng Wang, Yili Zhang, Zhongjun Hu, The effects of the Qinghai–Tibet railway on heavy metals enrichment in soils, *Science of the Total Environment* 439 (2012) 240–248, 2012;
- [109] Zhu, Y., Yu, N., Kuhn, T. and Hinds, WC., Field comparison of P-Trak and condensation particle counters, *J. Aerosol Sci.* 40, pp. 422-430, 2006;
- [110] Lijun Zu, Shoujing Luo, Study on the powder mixing and semi-solid extrusion forming process of SiCp/2024Al composites, *Journal of Materials Processing Technology* 114 (2001) p. 189-193;

Adrese de internet accesate:

AAR: <http://www.aar.org/> în 21.02.2010 ora 12.00

ACGIH: <http://www.acgih.org/home.htm> în 21.02.2010 ora 14.25

ASTDR: <http://www.atsdr.cdc.gov/> în 23.02.2010 ora 11.00

EEA: <http://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-emission-inventory-guidebook-2009> în 12.01.2010 ora 10.00

<http://www.gronataget.se> în 15.01.2010 ora 15.00

IARC: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php> în 15.03.2010 ora 15.00

Railway-technical: www.railway-technical.com în 15.03.2010 ora 12.00

UIC: <http://www.uic.org/> în 25.03.2010 ora 12.00

http://uk-air.defra.gov.uk/reports/cat07/1103150849_UK_2011_CLRTAP_IIR.pdf în 25.05.2010 ora 12.00

<http://www.patentstorm.us> în 15.01.2012 ora 10.00

<http://www.epa.gov/air/criteria.html> în 23.06.2013 ora 10.00

<http://emerginglitigation.shb.com/Portals/f81bfc4f-cc59-46fe-9ed5-7795e6eea5b5/lm-preamble.pdf> în 12.12.2010 ora 12.30

<http://apmbv.anpm.ro/files/APM%20BRASOV/2013/Inventar%202012/Ordin-emisiiAnexa1-partea1.pdf> în 14.12.2012 ora 08.00

<http://www.epa.gov/ncer/quickfinder/pm.html> în 03.01.2014 ora 10.25

<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:152:0001:0044:EN:PDF> în 02.10.2010 ora 09.45

<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:084:0132:0392:EN:PDF> în 02.10.2010 ora 10.00

<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2000L0053:20050701:EN:PDF> în 02.10.2010 ora 10.15

* <http://hartiromania.blogspot.ro/2011/03/harta-cfr.html> în 25.11.2013 ora 13.00

** <http://www.scribd.com/doc/56467574/Spectrometria-de-Absorbtie-Atomica> în 27.11.2013 ora 14.00

***<http://www.perkinelmer.com> în 12.12.2013 ora 15.00

**** <http://www.bremskerl.de/en/products/rail-vehicles/scheibenbremsbelage> în 03.01.2014 ora 22.00

*****<http://biblioteca.regielive.ro/cursuri/statistica/tehnica-experimentală-247828.html> în 15.12.2013 ora 10.00

*****https://mail.uaic.ro/~ogiancu/atlas_final.pdf în 15.12.2013 ora 11.25

*****www.wikipedia.org în 03.12.2013 ora 19.00

*****<http://biblioteca.regielive.ro/proiecte/biologie/efectele-fiziologice-si-biochimice-ale-mercurului-asupra-organismelor-vii-151750.html> în 11.11.2013 ora 15.15

<http://www.ecologic.rec.ro/articol/read/dezvoltare-durabila/7213> în 12.11.2012 ora 09.45

ANEXA 1 Buletine de analiză pentru mostrele de apă, plante și sol

Co - Rezultatele înregistrate ale determinărilor experimentale

No dilution!

BLANK	0.00	-0.028	-0.028	<LF><CR>
STANDARD 1	5.00	0.0	0.036	0.036 <LF><CR>
STANDARD 2	10.00	0.0	0.098	0.098 <LF><CR>
STANDARD 3	20.00	0.0	0.217	0.217 <LF><CR>
STANDARD 4	30.00	0.0	0.307	0.307 <LF><CR>
STANDARD 5	50.00	0.0	0.445	0.445 <LF><CR>
SAMPLE 1	6.94	0.0	0.055	0.055 <LF><CR>
SAMPLE 2	-0.29	0.0	-0.002	-0.002 <LF><CR>
SAMPLE 3	0.16	0.0	0.001	0.001 <LF><CR>
SAMPLE 4	0.30	0.0	0.002	0.002 <LF><CR>
SAMPLE 5	1.65	0.0	0.012	0.012 <LF><CR>
SAMPLE 6	2.39	0.0	0.017	0.017 <LF><CR>
SAMPLE 7	2.88	0.0	0.021	0.021 <LF><CR>
SAMPLE 8	2.48	0.0	0.018	0.018 <LF><CR>
SAMPLE 9	2.22	0.0	0.016	0.016 <LF><CR>
SAMPLE 10	3.56	0.0	0.025	0.025 <LF><CR>
SAMPLE 11	0.79	0.0	0.006	0.006 <LF><CR>
SAMPLE 12	2.14	0.0	0.015	0.015 <LF><CR>
SAMPLE 13	3.01	0.0	0.022	0.022 <LF><CR>
SAMPLE 14	4.08	0.0	0.029	0.029 <LF><CR>
SAMPLE 15	2.22	0.0	0.016	0.016 <LF><CR>
SAMPLE 16	3.12	0.0	0.022	0.022 <LF><CR>
SAMPLE 17	2.83	0.0	0.020	0.020 <LF><CR>
SAMPLE 18	1.64	0.0	0.012	0.012 <LF><CR>
SAMPLE 19	9.17	0.0	0.084	0.084 <LF><CR>
SAMPLE 20	7.82	0.0	0.066	0.066 <LF><CR>
SAMPLE 21	6.24	0.0	0.048	0.048 <LF><CR>
SAMPLE 22	7.65	0.0	0.064	0.064 <LF><CR>
SAMPLE 23	6.81	0.0	0.054	0.054 <LF><CR>
SAMPLE 24	8.83	0.0	0.080	0.080 <LF><CR>
SAMPLE 25	18.53	0.0	0.198	0.198 <LF><CR>
SAMPLE 26	7.70	0.0	0.064	0.064 <LF><CR>
SAMPLE 27	23.57	0.0	0.253	0.253 <LF><CR>
SAMPLE 28	17.59	0.0	0.186	0.186 <LF><CR>
SAMPLE 29	7.70	0.0	0.064	0.064 <LF><CR>
SAMPLE 30	9.03	0.0	0.082	0.082 <LF><CR>
SAMPLE 31	6.06	0.0	0.046	0.046 <LF><CR>
SAMPLE 32	8.47	0.0	0.074	0.074 <LF><CR>
SAMPLE 33	5.95	0.0	0.045	0.045 <LF><CR>
SAMPLE 34	6.73	0.0	0.053	0.053 <LF><CR>
SAMPLE 35	9.67	0.0	0.092	0.092 <LF><CR>
SAMPLE 36	28.65	0.0	0.297	0.297 <LF><CR>
SAMPLE 37	6.30	0.0	0.048	0.048 <LF><CR>
SAMPLE 38	12.01	0.0	0.120	0.120 <LF><CR>
SAMPLE 39	30.54	0.0	0.311	0.311 <LF><CR>

```

SAMPLE 40  8.39  0.0  0.073  0.073 <LF><CR>
SAMPLE 41  13.45  0.0  0.136  0.136 <LF><CR>
SAMPLE 42  12.03  0.0  0.120  0.120 <LF><CR>
SAMPLE 43  32.08  0.0  0.324  0.324 <LF><CR>
SAMPLE 44*  7.03  0.0  0.056  0.056 <LF><CR>
SAMPLE 44*  7.34  0.0  0.060  0.060 <LF><CR>
SAMPLE 1   OVER  0.0  0.688  0.688 <LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
PROGRAM 16  Co                <LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
INSTRUMENT MODE      ABSORBANCE  <LF><CR>
CALIBRATION MODE    CONCENTRATION <LF><CR>
MEASUREMENT MODE    PEAK HEIGHT <LF><CR>
LAMP POSITION         1<LF><CR>
LAMP CURRENT (mA)   12<LF><CR>
SLIT WIDTH (nm)     0.2 <LF><CR>
WAVELENGTH (nm)    240.7<LF><CR>
SAMPLE INTRODUCTION SAMPLER AUTOMIXING<LF><CR>
TIME CONSTANT       0.05<LF><CR>
MEASUREMENT TIME (sec) 2.0 <LF><CR>
REPLICATES          1 <LF><CR>
BACKGROUND CORRECTION OFF          <LF><CR>
<LF><CR>
FURNACE PARAMETERS <LF><CR>
STEP  TEMPERATURE  TIME  GAS FLOW  GAS TYPE  READ <LF><CR>
NO.   (C)          (sec) (L/min)  COMMAND <LF><CR>
-----<LF><CR>
1     75           5.0   3.0   NORMAL   NO <LF><CR>
2     90          60.0  3.0   NORMAL   NO <LF><CR>
3    120          10.0  3.0   NORMAL   NO <LF><CR>
4    120           2.0   3.0   NORMAL   NO <LF><CR>
5     900         10.0  3.0   NORMAL   NO <LF><CR>
6     900         20.0  3.0   NORMAL   NO <LF><CR>
7    2300          1.1   0.0   NORMAL   YES <LF><CR>
8    2300          2.0   0.0   NORMAL   YES <LF><CR>
9    2300          1.0   3.0   NORMAL   NO <LF><CR>
-----<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
SAMPLER PARAMETERS <LF><CR>
VOLUMES (uL) <LF><CR>
SOLUTION      BLANK      MODIFIER <LF><CR>
-----<LF><CR>

```

BLANK	--	30	<ESC>□O<LF><CR>
STANDARD 1	3	27	<ESC>□O<LF><CR>
STANDARD 2	6	24	<ESC>□O<LF><CR>
STANDARD 3	12	18	<ESC>□O<LF><CR>
STANDARD 4	18	12	<ESC>□O<LF><CR>
STANDARD 5	30	0	<ESC>□O<LF><CR>
SAMPLE	6	24	<ESC>□O<LF><CR>

-----<LF><CR>

<LF><CR>

RECALIBRATION RATE 0 <LF><CR>

RESLOPE RATE 0 <LF><CR>

<LF><CR>

MULTIPLE INJECT NO HOT INJECT NO PRE INJECT NO <LF><CR>

<LF><CR>

<LF><CR>

<LF><CR>

<LF><CR>

SAMPLE	CONC	%RSD	MEAN	READINGS
		ABS	<LF><CR>	

<LF><CR>

SAMPLE 1-ND	OVER	0.0	0.613	0.613
-------------	------	-----	-------	-------

SAMPLE 1-6X	31.35	0.0	0.318	0.318
-------------	-------	-----	-------	-------

No dilution!

SAMPLE 2	12.60	0.0	0.126	0.126
----------	-------	-----	-------	-------

SAMPLE 3	16.31	0.0	0.170	0.170
----------	-------	-----	-------	-------

5x dilution!

SAMPLE	CONC	%RSD	MEAN	READINGS
		ABS	<LF><CR>	

SAMPLE 1	49.85	0.0	0.444	0.444
----------	-------	-----	-------	-------

SAMPLE 4	50.59	0.0	0.449	0.449
----------	-------	-----	-------	-------

SAMPLE 5	42.76	0.0	0.401	0.401
----------	-------	-----	-------	-------

SAMPLE 6	39.50	0.0	0.379	0.379
----------	-------	-----	-------	-------

SAMPLE 7	OVER	0.0	0.510	0.510
----------	------	-----	-------	-------

SAMPLE 8	5.11	0.0	0.037	0.037
----------	------	-----	-------	-------

SAMPLE 9	45.87	0.0	0.420	0.420
----------	-------	-----	-------	-------

SAMPLE 10	44.18	0.0	0.410	0.410
-----------	-------	-----	-------	-------

SAMPLE 11	OVER	0.0	0.475	0.475
-----------	------	-----	-------	-------

SAMPLE 12	37.24	0.0	0.363	0.363
-----------	-------	-----	-------	-------

SAMPLE 13	25.29	0.0	0.269	0.269
-----------	-------	-----	-------	-------

SAMPLE 14	52.33	0.0	0.459	0.459
-----------	-------	-----	-------	-------

SAMPLE 15	43.25	0.0	0.404	0.404
-----------	-------	-----	-------	-------

SAMPLE 16	OVER	0.0	0.529	0.529
-----------	------	-----	-------	-------

SAMPLE 17	OVER	0.0	0.618	0.618
-----------	------	-----	-------	-------

SAMPLE 18	43.07	0.0	0.403	0.403
-----------	-------	-----	-------	-------

SAMPLE 19	31.16	0.0	0.316	0.316
-----------	-------	-----	-------	-------

SAMPLE 20	OVER	0.0	0.486	0.486
-----------	------	-----	-------	-------

SAMPLE 21	36.12	0.0	0.355	0.355
-----------	-------	-----	-------	-------

SAMPLE 22	40.71	0.0	0.387	0.387	<LF><CR>
SAMPLE 23	OVER	0.0	0.555	0.555	<LF><CR>
SAMPLE 24	OVER	0.0	0.516	0.516	<LF><CR>
SAMPLE 25	31.65	0.0	0.320	0.320	<LF><CR>
SAMPLE 26	29.36	0.0	0.302	0.302	<LF><CR>
SAMPLE 27	OVER	0.0	0.529	0.529	<LF><CR>
SAMPLE 28	44.62	0.0	0.413	0.413	<LF><CR>
SAMPLE 29	34.42	0.0	0.342	0.342	<LF><CR>

6x dilution!

SAMPLE	CONC	%RSD	MEAN	READINGS	<LF><CR>
ABS					
SAMPLE 7	38.22	0.0	0.370	0.370	<LF><CR>
SAMPLE 11	36.22	0.0	0.355	0.355	<LF><CR>
SAMPLE 16	51.71	0.0	0.455	0.455	<LF><CR>
SAMPLE 17	OVER	0.0	0.513	0.513	<LF><CR>
SAMPLE 20	48.83	0.0	0.438	0.438	<LF><CR>
SAMPLE 23	OVER	0.0	0.486	0.486	<LF><CR>
SAMPLE 24	OVER	0.0	0.477	0.477	<LF><CR>
SAMPLE 27	48.83	0.0	0.438	0.438	<LF><CR>

10x dilution!

SAMPLE 17	39.66	0.0	0.380	0.380	<LF><CR>
SAMPLE 23	28.65	0.0	0.297	0.297	<LF><CR>
SAMPLE 24	25.97	0.0	0.275	0.275	<LF><CR>

No dilution!

SAMPLE 8	11.31	0.0	0.112	0.112	<LF><CR>
----------	-------	-----	-------	-------	----------

Cd - Rezultatele înregistrate ale determinărilor experimentale

PerkinElmer AAWinLab: 2013.07.15, 12:22:51

```

=====
Method Name: Cd-aron
Method Description:
Element: Cd

Date: 2013.07.15
Technique:Furnace
Calibration Type:
Cd, Zero Intercept: Nonlinear
Wavelength: 228.8 nm
Energy: 28
Slit Width: 0.7
Lamp Current: 6 mA
Sample Info Name:                               Results Data Set Name:

=====
Element: Cd   Seq. No.: 1       AS Loc.: 1   Date: 2013.07.15
Sample ID: Sample001
µL dispensed: 20 from 1
-----
Repl  SampleConc  StndConc  BlnkCorr  Peak  Peak  Bkgnd  Bkgnd  Time  Peak
#      Signal    Area      Signal    Area  Height Area  Height
Stored
1      0.0321      0.0321    0.2895   -0.2517 0.5361 12:57:26 No
-----
Element: Cd   Seq. No.: 2       AS Loc.: 1   Date: 2013.07.15
Sample ID: Sample001
µL dispensed: 20 from 1
-----
Repl  SampleConc  StndConc  BlnkCorr  Peak  Peak  Bkgnd  Bkgnd  Time  Peak
#      Signal    Area      Signal    Area  Height Area  Height
Stored
1      0.1120      0.1120    1.8578   2.5552 2.7078 13:02:36 No
The background signal is changing during BOC measurement.
2      0.0597      0.0597    0.4711   1.6611 3.0208 13:05:13 No
The background signal is changing during BOC measurement.
-----
Element: Cd   Seq. No.: 3       AS Loc.: 1   Date: 2013.07.15
Sample ID: Sample001
µL dispensed: 20 from 1
-----
Repl  SampleConc  StndConc  BlnkCorr  Peak  Peak  Bkgnd  Bkgnd  Time  Peak
#      Signal    Area      Signal    Area  Height Area  Height
Stored
1      -0.0308     -0.0308   0.0376   0.8580 0.2592 13:22:22 No
The background signal is changing during BOC measurement.
2      -0.0177     -0.0177   0.0334   0.6373 0.2030 13:24:58 No
The background signal is changing during BOC measurement.
3      -0.2796     -0.2796   0.0527   1.9239 0.9042 13:27:34 No
The background signal is changing during BOC measurement.
Mean:          -0.1094
SD :           0.1475
%RSD:          134.91

```

```

=====
Element: Cd   Seq. No.: 4       AS Loc.: 1   Date: 2013.07.15
Sample ID: Sample001
µL dispensed: 20 from 1
-----
Repl  SampleConc  StndConc  BlnkCorr  Peak  Peak  Bkgnd  Bkgnd  Time  Peak
#      Signal    Area      Signal    Area  Height Area   Height
Stored
1      0.0290      0.0290    0.0290    0.0530 0.3802 0.1318 13:33:18 No
The background signal is changing during BOC measurement.
2      0.0239      0.0239    0.0341    0.2661 0.1044 13:35:57 No
The background signal is changing during BOC measurement.
3      0.0331      0.0331    0.0381    0.2772 0.1045 13:38:32 No
Mean:
SD :
%RSD:
16.04

```

```

=====
Element: Cd   Seq. No.: 5       AS Loc.: 2   Date: 2013.07.15
Sample ID: Sample002
µL dispensed: 20 from 2
-----
Repl  SampleConc  StndConc  BlnkCorr  Peak  Peak  Bkgnd  Bkgnd  Time  Peak
#      Signal    Area      Signal    Area  Height Area   Height
Stored
1      0.0382      0.0382    0.0309    0.2845 0.1047 13:41:07 No
The background signal is changing during BOC measurement.
2      -0.0732     -0.0732    0.0325    1.4462 0.7520 13:43:41 No
The background signal is changing during BOC measurement.
3      -0.2644     -0.2644    0.0251    2.3800 1.0903 13:46:17 No
The background signal is changing during BOC measurement.
Mean:
SD :
%RSD:
153.31

```

BLANK	0.000	0.002	0.002	<LF><CR>
STANDARD 1	3.000	0.0	0.086	0.086 <LF><CR>
STANDARD 2	5.000	0.0	0.140	0.140 <LF><CR>
STANDARD 3	7.000	0.0	0.225	0.225 <LF><CR>
SAMPLE 1	3.699	0.0	0.105	0.105 <LF><CR>
SAMPLE 2	OVER	0.0	0.667	0.667 <LF><CR>
SAMPLE 3	OVER	0.0	0.362	0.362 <LF><CR>
SAMPLE 4	OVER	0.0	0.384	0.384 <LF><CR>
SAMPLE 5	OVER	0.0	0.577	0.577 <LF><CR>
SAMPLE 6	OVER	0.0	0.697	0.697 <LF><CR>
SAMPLE 7	OVER	0.0	0.840	0.840 <LF><CR>
SAMPLE 8	7.168	0.0	0.234	0.234 <LF><CR>
SAMPLE 9	OVER	0.0	0.713	0.713 <LF><CR>
SAMPLE 10	OVER	0.0	0.405	0.405 <LF><CR>
SAMPLE 11	OVER	0.0	0.742	0.742 <LF><CR>
SAMPLE 12	OVER	0.0	0.600	0.600 <LF><CR>
SAMPLE 13	OVER	0.0	1.017	1.017 <LF><CR>
SAMPLE 14	OVER	0.0	0.700	0.700 <LF><CR>
SAMPLE 15	OVER	0.0	0.541	0.541 <LF><CR>
SAMPLE 16	OVER	0.0	0.654	0.654 <LF><CR>
SAMPLE 17	OVER	0.0	0.643	0.643 <LF><CR>
SAMPLE 18	OVER	0.0	0.329	0.329 <LF><CR>
SAMPLE 19	OVER	0.0	0.313	0.313 <LF><CR>
SAMPLE 20	OVER	0.0	0.439	0.439 <LF><CR>
SAMPLE 21	OVER	0.0	0.281	0.281 <LF><CR>
SAMPLE 22	OVER	0.0	0.313	0.313 <LF><CR>
SAMPLE 23	OVER	0.0	0.615	0.615 <LF><CR>
SAMPLE 24	OVER	0.0	0.276	0.276 <LF><CR>
SAMPLE 25	6.197	0.0	0.182	0.182 <LF><CR>
SAMPLE 26	OVER	0.0	0.361	0.361 <LF><CR>
SAMPLE 27	OVER	0.0	0.705	0.705 <LF><CR>
SAMPLE 28	6.356	0.0	0.188	0.188 <LF><CR>
SAMPLE 29	OVER	0.0	0.483	0.483 <LF><CR>
SAMPLE 30	6.824	0.0	0.213	0.213 <LF><CR>
SAMPLE 31	OVER	0.0	0.309	0.309 <LF><CR>
SAMPLE 32	6.418	0.0	0.191	0.191 <LF><CR>
SAMPLE 33	OVER	0.0	0.450	0.450 <LF><CR>
SAMPLE 34	OVER	0.0	0.287	0.287 <LF><CR>
SAMPLE 35	4.621	0.0	0.130	0.130 <LF><CR>
SAMPLE 36	7.407	0.0	0.246	0.246 <LF><CR>
SAMPLE 37	7.076	0.0	0.229	0.229 <LF><CR>
SAMPLE 38	OVER	0.0	0.342	0.342 <LF><CR>
<LF><CR>				
<LF><CR>				
<LF><CR>				
<LF><CR>				
<LF><CR>				
<LF><CR>				
SAMPLE	CONC	%RSD	MEAN	READINGS <LF><CR>
		ABS	<LF><CR>	

```

<LF><CR>
SAMPLE 39  6.975  0.0  0.224  0.224  <LF><CR>
SAMPLE 40  5.739  0.0  0.164  0.164  <LF><CR>
SAMPLE 41  OVER   0.0  0.625  0.625  <LF><CR>
SAMPLE 42  OVER   0.0  0.447  0.447  <LF><CR>
SAMPLE 43  OVER   0.0  0.253  0.253  <LF><CR>
SAMPLE 44  OVER   0.0  0.337  0.337  <LF><CR>
SAMPLE 45  5.967  0.0  0.173  0.173  <LF><CR>
SAMPLE 1   OVER   0.0  0.743  0.743  <LF><CR>
SAMPLE 2   OVER   0.0  0.404  0.404  <LF><CR>
SAMPLE 3   OVER   0.0  0.474  0.474  <LF><CR>
SAMPLE 4   6.627  0.0  0.202  0.202  <LF><CR>
SAMPLE 5   OVER   0.0  0.335  0.335  <LF><CR>
SAMPLE 6   6.114  0.0  0.178  0.178  <LF><CR>
SAMPLE 7   OVER   0.0  0.681  0.681  <LF><CR>
SAMPLE 8   OVER   0.0  0.727  0.727  <LF><CR>
SAMPLE 9   OVER   0.0  0.475  0.475  <LF><CR>
SAMPLE 10  OVER   0.0  0.249  0.249  <LF><CR>
SAMPLE 11  OVER   0.0  0.778  0.778  <LF><CR>
SAMPLE 12  OVER   0.0  0.897  0.897  <LF><CR>
SAMPLE 13  OVER   0.0  0.522  0.522  <LF><CR>
SAMPLE 14  OVER   0.0  0.730  0.730  <LF><CR>
SAMPLE 15  OVER   0.0  0.796  0.796  <LF><CR>
SAMPLE 16  OVER   0.0  0.628  0.628  <LF><CR>
SAMPLE 17  6.951  0.0  0.222  0.222  <LF><CR>
SAMPLE 18  OVER   0.0  0.328  0.328  <LF><CR>
SAMPLE 19  6.208  0.0  0.182  0.182  <LF><CR>
SAMPLE 20  6.863  0.0  0.216  0.216  <LF><CR>
SAMPLE 21  OVER   0.0  0.620  0.620  <LF><CR>
SAMPLE 22  5.747  0.0  0.164  0.164  <LF><CR>
SAMPLE 23  OVER   0.0  0.592  0.592  <LF><CR>
SAMPLE 24  OVER   0.0  0.508  0.508  <LF><CR>
SAMPLE 25  6.808  0.0  0.212  0.212  <LF><CR>
SAMPLE 26  5.555  0.0  0.158  0.158  <LF><CR>
SAMPLE 27  6.625  0.0  0.201  0.201  <LF><CR>
SAMPLE 28  OVER   0.0  0.271  0.271  <LF><CR>
BLANK      0.00      0.165  0.165  <LF><CR>
STANDARD 1  3.00      0.0  0.121  0.121  <LF><CR>
STANDARD 2  5.00      0.0  0.292  0.292  <LF><CR>
STANDARD 3  7.00      0.0  0.354  0.354  <LF><CR>
STANDARD 4 10.00     0.0  0.265  0.265  <LF><CR>
STANDARD 5 20.00     0.0  0.510  0.510  <LF><CR>
<LF><CR>
( E51 ) UPWARD CURVATURE <LF><CR>
<LF><CR>
STANDARD 1  3.00      0.0  0.032  0.032  <LF><CR>
STANDARD 2  5.00      0.0  0.116  0.116  <LF><CR>
BLANK      0.00      0.169  0.169  <LF><CR>
BLANK      0.00      -0.343 -0.343  <LF><CR>
STANDARD 1  3.00      0.0  0.154  0.154  <LF><CR>
STANDARD 2  5.00      0.0  0.182  0.182  <LF><CR>

```

```

STANDARD 3  7.00  0.0  0.232  0.232 <LF><CR>
STANDARD 4 10.00  0.0  0.504  0.504 <LF><CR>
STANDARD 5 20.00  0.0  0.675  0.675 <LF><CR>
<LF><CR>
( E51 ) UPWARD CURVATURE <LF><CR>
<LF><CR>
SAMPLE 29  0.829U  0.0  0.829  0.829 <LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
PROGRAM 16  Cd                <LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
INSTRUMENT MODE      ABSORBANCE    <LF><CR>
CALIBRATION MODE    CONCENTRATION <LF><CR>
MEASUREMENT MODE    PEAK HEIGHT  <LF><CR>
LAMP POSITION         1<LF><CR>
LAMP CURRENT (mA)   4 <LF><CR>
SLIT WIDTH (nm)     0.5 <LF><CR>
WAVELENGTH (nm)    228.8<LF><CR>
SAMPLE INTRODUCTION SAMPLER PREMIXED <LF><CR>
TIME CONSTANT       0.05<LF><CR>
MEASUREMENT TIME (sec) 2.0 <LF><CR>
REPLICATES          1 <LF><CR>
BACKGROUND CORRECTION OFF      <LF><CR>
<LF><CR>
FURNACE PARAMETERS <LF><CR>
STEP  TEMPERATURE  TIME  GAS FLOW  GAS TYPE  READ <LF><CR>
NO.   (C)          (sec) (L/min)   COMMAND <LF><CR>
-----<LF><CR>
1     75           5.0   3.0   NORMAL   NO <LF><CR>
2     90          60.0  3.0   NORMAL   NO <LF><CR>
3    120          10.0  3.0   NORMAL   NO <LF><CR>
4    120           2.0  3.0   NORMAL   NO <LF><CR>
5    300          10.0  3.0   NORMAL   NO <LF><CR>
6    300          20.0  3.0   NORMAL   NO <LF><CR>
7    1800         0.9   0.0   NORMAL   YES <LF><CR>
8    1800         2.0   0.0   NORMAL   YES <LF><CR>
9    1800         1.0   3.0   NORMAL   NO <LF><CR>
-----<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
SAMPLER PARAMETERS <LF><CR>
VOLUMES (uL) <LF><CR>
SOLUTION  BLANK  MODIFIER <LF><CR>
-----<LF><CR>
BLANK    --    30    <ESC>□O<LF><CR>

```

STANDARD 1	30	0	<ESC>□O<LF><CR>
STANDARD 2	30	0	<ESC>□O<LF><CR>
STANDARD 3	30	0	<ESC>□O<LF><CR>
STANDARD 4	30	<ESC>□O	<ESC>□O<LF><CR>
STANDARD 5	30	<ESC>□O	<ESC>□O<LF><CR>
SAMPLE	30	0	<ESC>□O<LF><CR>

-----<LF><CR>

<LF><CR>

RECALIBRATION RATE 0 <LF><CR>

RESLOPE RATE 0 <LF><CR>

<LF><CR>

MULTIPLE INJECT NO HOT INJECT NO PRE INJECT NO <LF><CR>

<LF><CR>

<LF><CR>

<LF><CR>

Hg - Rezultatele înregistrate ale determinărilor experimentale

PerkinElmer AAWinLab: 2013.07.23, 11:39:42

```

-----
Repl  SampleConc  StndConc  BlnkCorr  Peak      Peak      Time      Peak
#     µg/L       µg/L      Signal    Area      Height    Height    Stored
1     0.2126      0.2126    0.2126    0.8655    0.2168    11:40:29  No
2     0.0964      0.0964    0.0964    0.4326    0.1006    11:41:00  No
3     0.1222      0.1222    0.1222    0.6713    0.1264    11:41:31  No
Mean:                                0.1437
SD  :                                0.0610
%RSD:                               42.44
[Hg] Standard number 1 applied. [50.00]
Correlation Coefficient: 1.00000          Slope: 0.00287
-----

```

Calibration data for Hg

```

-----
Standard ID      Mean Signal      Entered      Calculated
                (Pk Height)     Concentration Concentration
                (µg/L)         (µg/L)       (µg/L)
St1              0.1437          50.000      50.00
Standard Deviation 0.0610
%RSD              42.44
Correlation Coefficient: 1.00000  Slope: 0.00287
-----

```

```

-----
Element: Hg      Seq. No.: 5      AS Loc.: ---      Date: 2013.07.23
Sample ID: St1
-----

```

```

Repl  SampleConc  StndConc  BlnkCorr  Peak      Peak      Time      Peak
#     µg/L       µg/L      Signal    Area      Height    Height    Stored
1     0.2442      0.2442    0.2442    1.5210    0.2484    12:05:20  No
2     0.1121      0.1121    0.1121    0.6776    0.1163    12:05:51  No
3     0.1167      0.1167    0.1167    0.7431    0.1209    12:06:22  No
Mean:                                0.1577
SD  :                                0.0750
%RSD:                               47.55
[Hg] Standard number 1 applied. [50.00]
Correlation Coefficient: 1.00000          Slope: 0.00315
-----

```

Calibration data for Hg

```

-----
Standard ID      Mean Signal      Entered      Calculated
                (Pk Height)     Concentration Concentration
                (µg/L)         (µg/L)       (µg/L)
St1              0.1577          50.000      50.00
Standard Deviation 0.0750
%RSD              47.55
Correlation Coefficient: 1.00000  Slope: 0.00315
-----

```

Method Name: Hg-A-100

Method Description:

Element: Hg

Date: 2013.07.23

Technique: FI-MHS

Calibration Type:

Hg, Zero Intercept: Nonlinear

Wavelength: 253.7 nm

Energy: 43

Slit Width: 0.7

Lamp Current: 6 mA

Sample Info Name:

Results Data Set Name:

```

-----
Element: Hg      Seq. No.: 6      AS Loc.: ---      Date: 2013.07.23
Sample ID: St2
-----

```

```

Repl  SampleConc  StndConc  BlnkCorr  Peak      Peak      Time      Peak
#     µg/L       µg/L      Signal    Area      Height    Height    Stored
1     0.5636      0.5636    0.5636    3.6659    0.5678    12:09:39  No
2     0.2925      0.2925    0.2925    1.7757    0.2967    12:10:11  No
3     0.3090      0.3090    0.3090    1.9486    0.3132    12:10:42  No
Mean:                                0.3884
SD  :                                0.1520
%RSD:                               39.13
[Hg] Standard number 2 applied. [75.00]
Correlation Coefficient: 1.00000          Slope: 0.00177
-----

```


PerkinElmer AAWinLab: 2013.07.23, 12:11:28

Element: Hg Seq. No.: 7 AS Loc.: --- Date: 2013.07.23
Sample ID: St3

Repl #	SampleConc µg/L	StndConc µg/L	Blncorr Signal	Peak Area	Peak Height	Time	Peak Stored
1			0.9206	6.7155	0.9248	12:12:15	No
2			0.5805	3.7643	0.5847	12:12:47	No
3			0.6153	4.0783	0.6195	12:13:18	No
Mean:			0.7055				
SD :			0.1871				
%RSD:			26.52				

[Hg] Standard number 3 applied. [100.0]
Correlation Coefficient: 1.00000 Slope: 0.00122

Calibration data for Hg

Standard ID	Mean Signal (Pk Height)	Entered Concentration (µg/L)	Calculated Concentration (µg/L)	Standard Deviation	%RSD
St1	0.1577	50.000	50.00	0.0750	47.55
St2	0.3884	75.000	75.00	0.1520	39.13
St3	0.7055	100.000	100.0	0.1871	26.52
Correlation Coefficient:		1.00000	Slope: 0.00122	----	

Element: Hg Seq. No.: 8 AS Loc.: --- Date: 2013.07.23
Sample ID: Calib Blank

Repl #	SampleConc µg/L	StndConc µg/L	Blncorr Signal	Peak Area	Peak Height	Time	Peak Stored
1			0.0672	0.3974	0.0672	12:14:58	No
2			0.0170	0.0754	0.0170	12:15:30	No
3			0.0084	0.0315	0.0084	12:16:01	No
Mean:			0.0308				
SD :			0.0317				
%RSD:			102.88				

Auto-zero performed.

Element: Hg Seq. No.: 9 AS Loc.: --- Date: 2013.07.23
Sample ID: Calib Blank

Repl #	SampleConc µg/L	StndConc µg/L	Blncorr Signal	Peak Area	Peak Height	Time	Peak Stored
1			0.0051	0.0171	0.0051	12:17:04	No
2			0.0053	0.0137	0.0053	12:17:35	No
3			0.0049	0.0101	0.0049	12:18:07	No
Mean:			0.0051				
SD :			0.0002				
%RSD:			4.61				

Auto-zero performed.

Element: Hg Seq. No.: 10 AS Loc.: --- Date: 2013.07.23
Sample ID: Sample

Repl #	SampleConc µg/L	StndConc µg/L	Blncorr Signal	Peak Area	Peak Height	Time	Peak Stored
1	23.58	23.58	0.0424	0.2882	0.0475	12:19:39	No
2	7.971	7.971	0.0109	0.0830	0.0160	12:20:11	No
3	4.899	4.899	0.0064	0.0511	0.0115	12:20:42	No
Mean:	12.15	12.15	0.0199				
SD :	10.02	10.02	0.0196				
%RSD:	82.45	82.45	98.38				

Method Name: Hg-A-100
Method Description:
Element: Hg

Date: 2013.07.23
Technique:FI-MHS
Calibration Type:

PerkinElmer AAWinLab: 2013.07.23, 12:21:25

Hg, Zero Intercept: Nonlinear
 Wavelength: 253.7 nm
 Energy: 43
 Slit Width: 0.7
 Lamp Current: 6 mA
 Sample Info Name:

Results Data Set Name:

Element:	Hg	Seq. No.:	11	AS Loc.:	---	Date:	2013.07.23
Sample ID: Sample							
Repl #	SampleConc µg/L	StndConc µg/L	BlnkCorr Signal	Peak Area	Peak Height	Time	Peak Stored
1	2.374	2.374	0.0030	0.0455	0.0081	12:22:20	No
2	-0.763	-0.763	-0.0009	0.0066	0.0042	12:22:57	No
3	-0.782	-0.782	-0.0009	-0.0015	0.0042	12:23:34	No
Mean:	0.276	0.276	0.0004				
SD :	1.817	1.817	0.0023				
%RSD:	658.1	658.1	601.25				

Element:	Hg	Seq. No.:	1	AS Loc.:	---	Date:	2013.07.23
Sample ID: Calib Blank							
Repl #	SampleConc µg/L	StndConc µg/L	BlnkCorr Signal	Peak Area	Peak Height	Time	Peak Stored
1			0.0048	0.0246	0.0048	12:25:22	No
2			0.0040	0.0037	0.0040	12:25:59	No
3			0.0030	-0.0092	0.0030	12:26:37	No
Mean:			0.0039				
SD :			0.0009				
%RSD:			21.86				
Auto-zero performed.							

Element:	Hg	Seq. No.:	2	AS Loc.:	---	Date:	2013.07.23
Sample ID: St1							
Repl #	SampleConc µg/L	StndConc µg/L	BlnkCorr Signal	Peak Area	Peak Height	Time	Peak Stored
1			0.1932	1.5701	0.1971	12:28:03	No
2			0.0972	0.7626	0.1012	12:28:40	No
3			0.1002	0.8058	0.1041	12:29:18	No
Mean:			0.1302				
SD :			0.0546				
%RSD:			41.93				
[Hg] Standard number 1 applied. [50.00]							
Correlation Coefficient: 1.00000				Slope: 0.00060			

Element:	Hg	Seq. No.:	3	AS Loc.:	---	Date:	2013.07.23
Sample ID: St1							
Repl #	SampleConc µg/L	StndConc µg/L	BlnkCorr Signal	Peak Area	Peak Height	Time	Peak Stored
1			0.5496	4.6583	0.5536	12:30:55	No
2			0.2850	2.1734	0.2890	12:31:32	No
3			0.2937	2.3560	0.2976	12:32:10	No
Mean:			0.3761				
SD :			0.1503				
%RSD:			39.97				
S-shaped calibration curve detected. Two-coefficient equation used.							
[Hg] Standard number 1 applied. [50.00]							
Correlation Coefficient: 0.79041				Slope: 0.00751			

Element:	Hg	Seq. No.:	4	AS Loc.:	---	Date:	2013.07.23
Sample ID: clean							
Repl #	SampleConc µg/L	StndConc µg/L	BlnkCorr Signal	Peak Area	Peak Height	Time	Peak Stored
1	3.375	3.375	0.0252	0.2138	0.0291	12:34:21	No
2	1.016	1.016	0.0076	0.0521	0.0115	12:34:58	No
3	0.906	0.906	0.0068	0.0581	0.0107	12:35:35	No

PerkinElmer AAWinLab: 2013.07.23, 12:35:36

Mean: 1.766 1.766 0.0132
 SD : 1.395 1.395 0.0104
 %RSD: 79.02 79.02 78.80

 Element: Hg Seq. No.: 5 AS Loc.: --- Date: 2013.07.23
 Sample ID: clean2

Repl #	SampleConc µg/L	StndConc µg/L	BlnkCorr Signal	Peak Area	Peak Height	Time	Peak Stored
1	1.178	1.178	0.0088	0.0911	0.0128	12:37:15	No
2	0.329	0.329	0.0025	0.0204	0.0064	12:37:52	No
3	0.423	0.423	0.0032	0.0357	0.0071	12:38:30	No
Mean:	0.643	0.643	0.0048				
SD :	0.4655	0.4655	0.0035				
%RSD:	72.35	72.35	72.27				

 Element: Hg Seq. No.: 6 AS Loc.: --- Date: 2013.07.23
 Sample ID: water1

Repl #	SampleConc µg/L	StndConc µg/L	BlnkCorr Signal	Peak Area	Peak Height	Time	Peak Stored
1	3.280	3.280	0.0245	0.2149	0.0284	12:40:13	No
2	1.301	1.301	0.0097	0.0824	0.0137	12:40:50	No
3	0.063	0.063	0.0005	-0.0019	0.0044	12:41:28	No
Mean:	1.548	1.548	0.0116				
SD :	1.623	1.623	0.0121				
%RSD:	104.8	104.8	104.71				

 Element: Hg Seq. No.: 7 AS Loc.: --- Date: 2013.07.23
 Sample ID: water2

Repl #	SampleConc µg/L	StndConc µg/L	BlnkCorr Signal	Peak Area	Peak Height	Time	Peak Stored
1	0.567	0.567	0.0043	0.0513	0.0082	12:43:09	No
2	0.557	0.557	0.0042	0.0385	0.0081	12:43:46	No
3	0.465	0.465	0.0035	0.0195	0.0074	12:44:23	No
Mean:	0.530	0.530	0.0040				
SD :	0.0560	0.0560	0.0004				
%RSD:	10.58	10.58	10.57				

 Element: Hg Seq. No.: 8 AS Loc.: --- Date: 2013.07.23
 Sample ID: water3

Repl #	SampleConc µg/L	StndConc µg/L	BlnkCorr Signal	Peak Area	Peak Height	Time	Peak Stored
1	0.594	0.594	0.0045	0.0466	0.0084	12:45:58	No
2	0.514	0.514	0.0039	0.0415	0.0078	12:46:35	No
3	0.468	0.468	0.0035	0.0316	0.0074	12:47:13	No
Mean:	0.526	0.526	0.0039				
SD :	0.0637	0.0637	0.0005				
%RSD:	12.12	12.12	12.11				

 Element: Hg Seq. No.: 9 AS Loc.: --- Date: 2013.07.23
 Sample ID: water4

Repl #	SampleConc µg/L	StndConc µg/L	BlnkCorr Signal	Peak Area	Peak Height	Time	Peak Stored
1	0.201	0.201	0.0015	0.0219	0.0054	12:49:53	No
2	-0.013	-0.013	-0.0001	0.0009	0.0038	12:50:30	No
3	0.066	0.066	0.0005	0.0158	0.0044	12:51:08	No
Mean:	0.085	0.085	0.0006				
SD :	0.1080	0.1080	0.0008				
%RSD:	127.7	127.7	127.65				

 Element: Hg Seq. No.: 10 AS Loc.: --- Date: 2013.07.23
 Sample ID: water5

Repl #	SampleConc µg/L	StndConc µg/L	BlnkCorr Signal	Peak Area	Peak Height	Time	Peak Stored
--------	--------------------	------------------	--------------------	--------------	----------------	------	----------------

PerkinElmer AAWinLab: 2013.07.23, 13:08:29

Element: Hg Seq. No.: 16 AS Loc.: --- Date: 2013.07.23
Sample ID: water11

Repl #	SampleConc µg/L	StndConc µg/L	BlnkCorr Signal	Peak Area	Peak Height	Time	Peak Stored
1	-0.009	-0.009	-0.0001	0.0033	0.0039	13:09:23	No
2	-0.185	-0.185	-0.0014	-0.0046	0.0025	13:10:00	No
3	-0.032	-0.032	-0.0002	0.0038	0.0037	13:10:38	No
Mean:	-0.075	-0.075	-0.0006				
SD :	0.0958	0.0958	0.0007				
%RSD:	127.1	127.1	127.11				

Element: Hg Seq. No.: 17 AS Loc.: --- Date: 2013.07.23
Sample ID: blank1

Repl #	SampleConc µg/L	StndConc µg/L	BlnkCorr Signal	Peak Area	Peak Height	Time	Peak Stored
1	1.132	1.132	0.0085	0.0740	0.0124	13:12:24	No
2	0.410	0.410	0.0031	0.0392	0.0070	13:13:01	No
3	0.200	0.200	0.0015	0.0125	0.0054	13:13:39	No
Mean:	0.580	0.580	0.0044				
SD :	0.4890	0.4890	0.0037				
%RSD:	84.24	84.24	84.18				

Element: Hg Seq. No.: 18 AS Loc.: --- Date: 2013.07.23
Sample ID: blank2

Repl #	SampleConc µg/L	StndConc µg/L	BlnkCorr Signal	Peak Area	Peak Height	Time	Peak Stored
1	0.027	0.027	0.0002	0.0114	0.0041	13:15:25	No
2	0.013	0.013	0.0001	0.0065	0.0040	13:16:02	No
3	-0.133	-0.133	-0.0010	-0.0017	0.0029	13:16:40	No
Mean:	-0.031	-0.031	-0.0002				
SD :	0.0888	0.0888	0.0007				
%RSD:	286.4	286.4	286.35				

Element: Hg Seq. No.: 19 AS Loc.: --- Date: 2013.07.23
Sample ID: blankx

Repl #	SampleConc µg/L	StndConc µg/L	BlnkCorr Signal	Peak Area	Peak Height	Time	Peak Stored
1	0.024	0.024	0.0002	0.0141	0.0041	13:18:22	No
2	-0.048	-0.048	-0.0004	0.0091	0.0036	13:18:59	No
3	0.039	0.039	0.0003	0.0064	0.0042	13:19:37	No
Mean:	0.005	0.005	0.0000				
SD :	0.0464	0.0464	0.0003				
%RSD:	982.2	982.2	982.65				

Element: Hg Seq. No.: 20 AS Loc.: --- Date: 2013.07.23
Sample ID: blank6

Repl #	SampleConc µg/L	StndConc µg/L	BlnkCorr Signal	Peak Area	Peak Height	Time	Peak Stored
1	-0.076	-0.076	-0.0006	0.0029	0.0034	13:21:08	No
2	-0.057	-0.057	-0.0004	-0.0066	0.0035	13:21:45	No
3	-0.053	-0.053	-0.0004	0.0022	0.0035	13:22:23	No
Mean:	-0.062	-0.062	-0.0005				
SD :	0.0122	0.0122	0.0001				
%RSD:	19.59	19.59	19.59				

Element: Hg Seq. No.: 21 AS Loc.: --- Date: 2013.07.23
Sample ID: blank3

Repl #	SampleConc µg/L	StndConc µg/L	BlnkCorr Signal	Peak Area	Peak Height	Time	Peak Stored
1	-0.005	-0.005	0.0000	0.0129	0.0039	13:23:57	No
2	-0.048	-0.048	-0.0004	0.0010	0.0036	13:24:34	No
3	-0.091	-0.091	-0.0007	-0.0018	0.0032	13:25:12	No
Mean:	-0.048	-0.048	-0.0004				

PerkinElmer AAWinLab: 2013.07.23, 13:41:48

1	0.036	0.036	0.0003	0.0140	0.0042	13:41:48	No
2	0.064	0.064	0.0005	0.0063	0.0044	13:42:25	No
3	0.100	0.100	0.0008	0.0066	0.0047	13:43:03	No
Mean:	0.067	0.067	0.0005				
SD :	0.0320	0.0320	0.0002				
%RSD:	47.91	47.91	47.90				

 Element: Hg Seq. No.: 28 AS Loc.: --- Date: 2013.07.23
 Sample ID: R1

Repl #	SampleConc µg/L	StdConc µg/L	BlkCorr Signal	Peak Area	Peak Height	Time	Peak Stored
1	-0.015	-0.015	-0.0001	0.0067	0.0038	13:44:30	No
2	-0.144	-0.144	-0.0011	-0.0076	0.0028	13:45:07	No
3	0.000	0.000	0.0000	-0.0075	0.0039	13:45:45	No
Mean:	-0.053	-0.053	-0.0004				
SD :	0.0793	0.0793	0.0006				
%RSD:	149.4	149.4	149.42				

 Element: Hg Seq. No.: 29 AS Loc.: --- Date: 2013.07.23
 Sample ID: P20

Repl #	SampleConc µg/L	StdConc µg/L	BlkCorr Signal	Peak Area	Peak Height	Time	Peak Stored
1	-0.158	-0.158	-0.0012	-0.0160	0.0027	13:47:36	No
2	-0.013	-0.013	-0.0001	0.0115	0.0038	13:48:13	No
3	0.015	0.015	0.0001	0.0032	0.0040	13:48:51	No
Mean:	-0.052	-0.052	-0.0004				
SD :	0.0927	0.0927	0.0007				
%RSD:	178.7	178.7	178.73				

 Element: Hg Seq. No.: 30 AS Loc.: --- Date: 2013.07.23
 Sample ID: clean

Repl #	SampleConc µg/L	StdConc µg/L	BlkCorr Signal	Peak Area	Peak Height	Time	Peak Stored
1	0.006	0.006	0.0000	0.0077	0.0040	13:50:27	No
2	-0.088	-0.088	-0.0007	-0.0145	0.0033	13:51:04	No
3	-0.045	-0.045	-0.0003	0.0053	0.0036	13:51:42	No
Mean:	-0.043	-0.043	-0.0003				
SD :	0.0469	0.0469	0.0004				
%RSD:	110.0	110.0	110.05				

Zn - Rezultatele înregistrate ale determinărilor experimentale

```

PROGRAM      10      Zn      <LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
      INSTRUMENT  MODE  ABSORBANCE  <LF><CR>
      CALIBRATION  MODE  CONCENTRATION  <LF><CR>
      MEASUREMENT  MODE  INTEGRATION  <LF><CR>
      LAMP POSITION      1<LF><CR>
      LAMP CURRENT      (mA)  5      <LF><CR>
      SLIT WIDTH (nm)  1      <LF><CR>
      WAVELENGTH (nm)  213.9<LF><CR>
      FLAME AIR-ACETYLENE<LF><CR>
      SAMPLE INTRODUCTION      MANUAL      <LF><CR>
      DELAY TIME  3      <LF><CR>
      TIME CONSTANT  0.05<LF><CR>
      MEASUREMENT TIME (sec)  3      <LF><CR>
      REPLICATES  3      <LF><CR>
      BACKGROUND CORRECTION  OFF      <LF><CR>

<LF><CR>
<LF><CR>
BLANK 0      0.01      0.011      0.011      0.008      <LF><CR>
STANDARD 1      0.5      1.2      0.144      0.145      0.146      0.142      <LF><CR>
STANDARD 2      1      0.3      0.265      0.265      0.266      0.264      <LF><CR>
STANDARD 3      1.5      1.2      0.383      0.388      0.38      0.38      <LF><CR>
STANDARD 4      2      0.9      0.459      0.454      0.46      0.462      <LF><CR>
STANDARD 5      5      0.4      0.717      0.714      0.719      0.717      <LF><CR>
SAMPLE 1      2.8      0.7      0.554      0.552      0.551      0.558      <LF><CR>
SAMPLE 2      1.357      0.3      0.348      0.349      0.348      0.347      <LF><CR>
SAMPLE 3      0.701      0.6      0.195      0.196      0.194      0.196      <LF><CR>
SAMPLE 4      0.745      0.6      0.206      0.205      0.207      0.206      <LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
SAMPLE      CONC  %RSD  MEAN  READINGS      <LF><CR>

<LF><CR>
      ABS      <LF><CR>
<LF><CR>
SAMPLE 5      0.276      0.6      0.08      0.08      0.08      0.079      <LF><CR>
SAMPLE 6      0.675      0.5      0.189      0.189      0.187      0.189      <LF><CR>
SAMPLE 7      0.871      0.7      0.236      0.235      0.234      0.238      <LF><CR>
SAMPLE 8      0.07      2.3      0.02      0.02      0.02      0.021      <LF><CR>
SAMPLE 9      1.695      1      0.417      0.421      0.414      0.414      <LF><CR>
SAMPLE 10     0.672      1.1      0.188      0.186      0.189      0.189      <LF><CR>
SAMPLE 11     0.828      3.2      0.225      0.217      0.229      0.231      <LF><CR>
SAMPLE 12     0.94      0.9      0.251      0.253      0.249      0.252      <LF><CR>
SAMPLE 13     1.815      0.7      0.435      0.436      0.436      0.431      <LF><CR>

```

SAMPLE	14	OVER	0.5	0.784	0.789	0.782	0.782	<LF><CR>
SAMPLE	15	2.333	0.3	0.502	0.501	0.5	0.503	<LF><CR>
SAMPLE	16	1.579	0.3	0.397	0.396	0.399	0.397	<LF><CR>
SAMPLE	17	0.678	0.9	0.189	0.188	0.191	0.189	<LF><CR>
SAMPLE	18	1.699	1.1	0.417	0.412	0.42	0.42	<LF><CR>
SAMPLE	19	OVER	0.3	0.782	0.78	0.785	0.781	<LF><CR>
SAMPLE	20	0.726	0.9	0.201	0.203	0.2	0.2	<LF><CR>
SAMPLE	21	0.386	0.6	0.111	0.111	0.112	0.111	<LF><CR>
SAMPLE	22	1.793	0.8	0.431	0.428	0.435	0.431	<LF><CR>
SAMPLE	23	0.751	1.4	0.207	0.208	0.204	0.21	<LF><CR>
SAMPLE	24	1.497	0.1	0.382	0.382	0.382	0.383	<LF><CR>
SAMPLE	25	0.715	0.8	0.198	0.199	0.199	0.197	<LF><CR>
SAMPLE	26	1.75	0.2	0.425	0.425	0.425	0.426	<LF><CR>
SAMPLE	27	1.976	0.2	0.456	0.456	0.457	0.455	<LF><CR>
SAMPLE	28	0.063	4.1	0.018	0.018	0.019	0.018	<LF><CR>
SAMPLE	29	0.599	0.5	0.17	0.17	0.169	0.17	<LF><CR>
SAMPLE	30	4.574	0.6	0.692	0.693	0.696	0.688	<LF><CR>
SAMPLE	31	0.803	0.2	0.22	0.219	0.22	0.22	<LF><CR>
SAMPLE	32	0.38	0.8	0.11	0.11	0.11	0.109	<LF><CR>
SAMPLE	33	0.589	0.7	0.167	0.166	0.168	0.167	<LF><CR>
SAMPLE	34	0.037	6.3	0.011	0.011	0.011	0.01	<LF><CR>
SAMPLE	35	0.599	0	0.17	0.17	0.169	0.17	<LF><CR>
SAMPLE	36	0.042	1	0.012	0.012	0.012	0.012	<LF><CR>
SAMPLE	37	0.824	0.3	0.225	0.225	0.224	0.224	<LF><CR>
SAMPLE	38	0.605	0.6	0.171	0.172	0.17	0.172	<LF><CR>
SAMPLE	39	0.62	0.6	0.175	0.175	0.175	0.174	<LF><CR>
SAMPLE	40	0.755	0.7	0.208	0.207	0.209	0.209	<LF><CR>
SAMPLE	41	0.605	0.8	0.171	0.17	0.171	0.173	<LF><CR>
SAMPLE	42	0.403	0.4	0.116	0.116	0.116	0.116	<LF><CR>
SAMPLE	43	0.307	0.4	0.088	0.089	0.088	0.089	<LF><CR>
SAMPLE	44	0.41	1.2	0.118	0.117	0.117	0.12	<LF><CR>
SAMPLE	45	0.827	0.3	0.225	0.225	0.226	0.226	<LF><CR>
SAMPLE	46	0.041	1.1	0.012	0.012	0.012	0.012	<LF><CR>
SAMPLE	47	0.7	0.7	0.195	0.195	0.193	0.196	<LF><CR>
SAMPLE	48	0.566	0.2	0.161	0.162	0.161	0.161	<LF><CR>
SAMPLE	49	0.747	0.4	0.206	0.207	0.206	0.205	<LF><CR>
SAMPLE	50	0.378	1.4	0.109	0.107	0.11	0.109	<LF><CR>
SAMPLE	51	0.626	0.3	0.176	0.177	0.177	0.176	<LF><CR>
SAMPLE	52	0.043	6.6	0.012	0.013	0.011	0.013	<LF><CR>
SAMPLE	53	0.886	0.6	0.239	0.24	0.24	0.237	<LF><CR>
SAMPLE	54	1.186	0.6	0.308	0.31	0.306	0.308	<LF><CR>
SAMPLE	55	OVER	0.3	0.811	0.808	0.812	0.814	<LF><CR>
SAMPLE	56	0.234	0.5	0.067	0.068	0.067	0.067	<LF><CR>
SAMPLE	57	2.646	0.7	0.537	0.537	0.534	0.542	<LF><CR>
SAMPLE	58	OVER	0.3	0.776	0.773	0.777	0.777	<LF><CR>
SAMPLE	59	0.981	0.7	0.261	0.262	0.259	0.262	<LF><CR>
SAMPLE	60	1.795	0.1	0.432	0.432	0.432	0.431	<LF><CR>
SAMPLE	61	0.019	9.6	0.006	0.005	0.006	0.005	<LF><CR>
SAMPLE	62	0.012	10.3	0.003	0.004	0.004	0.003	<LF><CR>
SAMPLE	63	0.081	0.8	0.023	0.023	0.023	0.024	<LF><CR>

```

PROGRAM 16 Zn <LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
INSTRUMENT MODE ABSORBANCE <LF><CR>
CALIBRATION MODE CONCENTRATION <LF><CR>
MEASUREMENT MODE PEAK HEIGHT <LF><CR>
LAMP POSITION 1 <LF><CR>
LAMP CURRENT (mA) 5 <LF><CR>
SLIT WIDTH (nm) 1.0 <LF><CR>
WAVELENGTH (nm) 213.9 <LF><CR>
SAMPLE INTRODUCTION SAMPLER AUTOMIXING <LF><CR>
TIME CONSTANT 0.05 <LF><CR>
MEASUREMENT TIME (sec) 2.0 <LF><CR>
REPLICATES 1 <LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
BACKGROUND CORRECTION OFF <LF><CR>
<LF><CR>
FURNACE PARAMETERS <LF><CR>
STEP TEMPERATURE TIME GAS FLOW GAS TYPE READ <LF><CR>
NO. (C) (sec) (L/min) COMMAND <LF><CR>
-----<LF><CR>
1 75 5.0 3.0 NORMAL NO <LF><CR>
2 90 60.0 3.0 NORMAL NO <LF><CR>
3 120 10.0 3.0 NORMAL NO <LF><CR>
4 120 2.0 3.0 NORMAL NO <LF><CR>
5 400 10.0 3.0 NORMAL NO <LF><CR>
6 400 20.0 3.0 NORMAL NO <LF><CR>
7 1900 0.9 0.0 NORMAL YES <LF><CR>
8 1900 2.0 0.0 NORMAL YES <LF><CR>
9 1900 1.0 3.0 NORMAL NO <LF><CR>
-----<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
SAMPLER PARAMETERS <LF><CR>
VOLUMES (uL) <LF><CR>
SOLUTION BLANK MODIFIER <LF><CR>
-----<LF><CR>
BLANK -- 30 <ESC>□O <LF><CR>
STANDARD 1 3 27 <ESC>□O <LF><CR>
STANDARD 2 15 15 <ESC>□O <LF><CR>
STANDARD 3 30 0 <ESC>□O <LF><CR>
SAMPLE 30 0 <ESC>□O <LF><CR>
-----<LF><CR>
<LF><CR>
RECALIBRATION RATE 0 <LF><CR>
RESLOPE RATE 0 <LF><CR>
<LF><CR>

```


MULTIPLE INJECT NO	HOT INJECT NO	PRE INJECT NO	<LF><CR>		
<LF><CR>			<LF><CR>		
<LF><CR>			<LF><CR>		
SAMPLE	CONC	%RSD ABS	MEAN <LF><CR>	READINGS	<LF><CR>
<LF><CR>					
BLANK	0.000	0.397	0.397	<LF><CR>	
BLANK	0.000	-0.314	-0.314	<LF><CR>	
STANDARD 1	0.500	0.0	0.080	0.080	<LF><CR>
STANDARD 2	2.500	0.0	0.258	0.258	<LF><CR>
STANDARD 3	5.000	0.0	0.454	0.454	<LF><CR>
SAMPLE 1	0.988	0.0	0.140	0.140	<LF><CR>
SAMPLE 2	4.495	0.0	0.418	0.418	<LF><CR>
SAMPLE 3	4.252	0.0	0.401	0.401	<LF><CR>
SAMPLE 4	3.938	0.0	0.377	0.377	<LF><CR>
SAMPLE 5	3.665	0.0	0.356	0.356	<LF><CR>
SAMPLE 6	OVER	0.0	0.506	0.506	<LF><CR>
SAMPLE 7	OVER	0.0	0.653	0.653	<LF><CR>
SAMPLE 8	OVER	0.0	0.530	0.530	<LF><CR>
SAMPLE 9	5.226	0.0	0.469	0.469	<LF><CR>
2x dilution (15ul - 15uL)					
SAMPLE 6	3.996	0.0	0.382	0.382	<LF><CR>
SAMPLE 7	OVER	0.0	0.500	0.500	<LF><CR>
SAMPLE 8	4.237	0.0	0.400	0.400	<LF><CR>
SAMPLE 9	3.196	0.0	0.318	0.318	<LF><CR>
3x dilution (10ul - 20uL)					
SAMPLE 7	OVER	0.0	0.503	0.503	<LF><CR>
6x dilution (5ul - 25uL)					
SAMPLE 7	3.169	0.0	0.316	0.316	<LF><CR>

Pb - Rezultatele înregistrate ale determinărilor experimentale

[RX] - BLANK	0.00		-0.016	-0.016	-0.017	-0.015	<LF><CR>
STANDARD 1	10.00	1.3	0.290	0.295	0.289	0.287	<LF><CR>
STANDARD 2	20.00	0.9	0.482	0.486	0.482	0.478	<LF><CR>
STANDARD 3	30.00	0.8	0.612	0.617	0.607	0.612	<LF><CR>
SAMPLE 1	5.46	1.2	0.159	0.158	0.161	0.157	<LF><CR>
SAMPLE 2	0.22	22.3	0.006	0.007	0.005	0.007	<LF><CR>
SAMPLE 3	0.80	3.5	0.023	0.024	0.023	0.023	<LF><CR>
SAMPLE 4	0.48	13.4	0.014	0.016	0.013	0.013	<LF><CR>
SAMPLE 5	0.48	4.7	0.014	0.015	0.013	0.014	<LF><CR>
SAMPLE 6	3.15	2.6	0.091	0.092	0.093	0.089	<LF><CR>
SAMPLE 7	0.23	15.8	0.007	0.007	0.008	0.005	<LF><CR>
SAMPLE 8	0.58	8.2	0.017	0.018	0.017	0.016	<LF><CR>
SAMPLE 9	0.15	34.8	0.004	0.006	0.003	0.004	<LF><CR>
SAMPLE 10	1.04	1.9	0.030	0.030	0.031	0.030	<LF><CR>
SAMPLE 11	3.77	2.1	0.110	0.107	0.111	0.111	<LF><CR>
SAMPLE 12	0.33	3.0	0.009	0.010	0.010	0.009	<LF><CR>
SAMPLE 13	0.12	45.0	0.004	0.002	0.005	0.003	<LF><CR>
SAMPLE 14	0.19	6.2	0.006	0.006	0.005	0.005	<LF><CR>
SAMPLE 15	0.13	48.3	0.004	0.006	0.003	0.002	<LF><CR>
SAMPLE 16	0.21	5.7	0.006	0.006	0.006	0.006	<LF><CR>
SAMPLE 17	1.21	7.6	0.035	0.038	0.033	0.034	<LF><CR>
SAMPLE 18	0.40	19.5	0.012	0.013	0.009	0.013	<LF><CR>
SAMPLE 19	0.14	24.3	0.004	0.005	0.003	0.004	<LF><CR>
SAMPLE 20	0.13	37.2	0.004	0.006	0.003	0.003	<LF><CR>
SAMPLE 21	0.66	4.5	0.019	0.020	0.019	0.018	<LF><CR>
SAMPLE 22	0.25	30.3	0.007	0.005	0.007	0.010	<LF><CR>
SAMPLE 23	0.29	9.6	0.008	0.009	0.008	0.007	<LF><CR>
SAMPLE 24	0.23	20.6	0.007	0.007	0.005	0.007	<LF><CR>
SAMPLE 25	0.51	6.7	0.015	0.016	0.014	0.015	<LF><CR>
SAMPLE 26	1.57	3.2	0.046	0.044	0.046	0.047	<LF><CR>
SAMPLE 27	0.23	29.5	0.007	0.008	0.004	0.008	<LF><CR>
SAMPLE 28	0.16	14.0	0.005	0.004	0.005	0.005	<LF><CR>
SAMPLE 29	0.16	33.9	0.005	0.006	0.005	0.003	<LF><CR>
SAMPLE 30	0.23	0.0	0.007	0.007	0.007	0.007	<LF><CR>
SAMPLE 31	1.20	2.5	0.035	0.034	0.035	0.036	<LF><CR>
SAMPLE 32	0.59	2.4	0.017	0.018	0.018	0.017	<LF><CR>
SAMPLE 33	0.86	7.6	0.025	0.027	0.025	0.023	<LF><CR>
SAMPLE 34	0.68	7.0	0.020	0.019	0.021	0.019	<LF><CR>
SAMPLE 35	0.26	5.7	0.007	0.008	0.007	0.007	<LF><CR>
SAMPLE 36	0.25	13.8	0.007	0.007	0.008	0.007	<LF><CR>
SAMPLE 37	0.33	12.5	0.010	0.009	0.009	0.011	<LF><CR>
SAMPLE 38	0.38	6.4	0.011	0.011	0.010	0.012	<LF><CR>
SAMPLE 39	0.31	11.8	0.009	0.010	0.008	0.008	<LF><CR>
SAMPLE 40	0.32	17.2	0.009	0.009	0.011	0.008	<LF><CR>
SAMPLE 41	0.69	10.9	0.020	0.022	0.018	0.021	<LF><CR>
SAMPLE 42	0.37	11.1	0.011	0.011	0.012	0.010	<LF><CR>
SAMPLE 43	0.24	3.5	0.007	0.007	0.007	0.007	<LF><CR>
SAMPLE 44	0.22	1.0	0.006	0.006	0.006	0.006	<LF><CR>
SAMPLE 45	0.26	11.5	0.008	0.007	0.009	0.008	<LF><CR>

SAMPLE 46	0.26	10.0	0.008	0.008	0.008	0.007	<LF><CR>
SAMPLE 47	0.27	1.3	0.008	0.008	0.008	0.008	<LF><CR>
SAMPLE 48	3.07	1.9	0.089	0.091	0.087	0.089	<LF><CR>
SAMPLE 49	0.50	2.9	0.014	0.015	0.014	0.014	<LF><CR>
SAMPLE 50	0.28	6.5	0.008	0.007	0.008	0.009	<LF><CR>
SAMPLE 51	3.75	0.9	0.109	0.108	0.110	0.108	<LF><CR>
SAMPLE 52	0.31	0.7	0.009	0.009	0.009	0.009	<LF><CR>
SAMPLE 53	0.25	15.7	0.007	0.007	0.009	0.006	<LF><CR>
SAMPLE 54	0.24	19.4	0.007	0.008	0.007	0.005	<LF><CR>
SAMPLE 55	0.37	8.4	0.011	0.012	0.010	0.010	<LF><CR>
<LF><CR>							
<LF><CR>							
<LF><CR>							
<LF><CR>							
<LF><CR>							
<LF><CR>							

SAMPLE	CONC	%RSD ABS	MEAN <LF><CR>	READINGS <LF><CR>			
<LF><CR>							
SAMPLE 56	0.30	5.0	0.009	0.009	0.009	0.008	<LF><CR>
SAMPLE 57	1.02	4.5	0.030	0.028	0.031	0.030	<LF><CR>
SAMPLE 58	0.64	6.2	0.019	0.020	0.017	0.019	<LF><CR>
SAMPLE 59	0.56	6.8	0.016	0.017	0.016	0.015	<LF><CR>
SAMPLE 60	0.50	10.2	0.014	0.013	0.014	0.016	<LF><CR>
SAMPLE 61	1.22	2.3	0.036	0.036	0.035	0.035	<LF><CR>
SAMPLE 62	0.17	18.3	0.005	0.006	0.005	0.004	<LF><CR>
SAMPLE 63	1.29	3.3	0.038	0.037	0.039	0.037	<LF><CR>
SAMPLE 64	1.73	0.6	0.050	0.050	0.051	0.050	<LF><CR>
SAMPLE 65	5.71	0.9	0.166	0.164	0.166	0.167	<LF><CR>
<LF><CR>							
<LF><CR>							

PROGRAM 10 Pb <LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>

INSTRUMENT MODE	ABSORBANCE	<LF><CR>
CALIBRATION MODE	CONCENTRATION	<LF><CR>
MEASUREMENT MODE	INTEGRATION	<LF><CR>
LAMP POSITION	1	<LF><CR>
LAMP CURRENT (mA)	5	<LF><CR>
SLIT WIDTH (nm)	1.0	<LF><CR>
WAVELENGTH (nm)	217.0	<LF><CR>
FLAME	AIR-ACETYLENE	<LF><CR>
SAMPLE INTRODUCTION	MANUAL	<LF><CR>
DELAY TIME	3	<LF><CR>
TIME CONSTANT	0.05	<LF><CR>
MEASUREMENT TIME (sec)	3.0	<LF><CR>
REPLICATES	3	<LF><CR>
BACKGROUND CORRECTION	OFF	<LF><CR>
<LF><CR>		

013.07.17. 11:12:23.10 [RX] - BLANK	0.00	-0.016	-0.016	-0.017	-
0.015 <LF><CR>					
STANDARD 1 10.00	1.3	0.290	0.295	0.289	0.287 <LF><CR>
STANDARD 2 20.00	0.9	0.482	0.486	0.482	0.478 <LF><CR>
STANDARD 3 30.00	0.8	0.612	0.617	0.607	0.612 <LF><CR>
SAMPLE 1 5.46	1.2	0.159	0.158	0.161	0.157 <LF><CR>
SAMPLE 2 0.22	22.3	0.006	0.007	0.005	0.007 <LF><CR>
SAMPLE 3 0.80	3.5	0.023	0.024	0.023	0.023 <LF><CR>
SAMPLE 4 0.48	13.4	0.014	0.016	0.013	0.013 <LF><CR>
SAMPLE 5 0.48	4.7	0.014	0.015	0.013	0.014 <LF><CR>
SAMPLE 6 3.15	2.6	0.091	0.092	0.093	0.089 <LF><CR>
SAMPLE 7 0.23	15.8	0.007	0.007	0.008	0.005 <LF><CR>
SAMPLE 8 0.58	8.2	0.017	0.018	0.017	0.016 <LF><CR>
SAMPLE 9 0.15	34.8	0.004	0.006	0.003	0.004 <LF><CR>
SAMPLE 10 1.04	1.9	0.030	0.030	0.031	0.030 <LF><CR>
SAMPLE 11 3.77	2.1	0.110	0.107	0.111	0.111 <LF><CR>
SAMPLE 12 0.33	3.0	0.009	0.010	0.010	0.009 <LF><CR>
SAMPLE 13 0.12	45.0	0.004	0.002	0.005	0.003 <LF><CR>
SAMPLE 14 0.19	6.2	0.006	0.006	0.005	0.005 <LF><CR>
SAMPLE 15 0.13	48.3	0.004	0.006	0.003	0.002 <LF><CR>
SAMPLE 16 0.21	5.7	0.006	0.006	0.006	0.006 <LF><CR>
SAMPLE 17 1.21	7.6	0.035	0.038	0.033	0.034 <LF><CR>
SAMPLE 18 0.40	19.5	0.012	0.013	0.009	0.013 <LF><CR>
SAMPLE 19 0.14	24.3	0.004	0.005	0.003	0.004 <LF><CR>
SAMPLE 20 0.13	37.2	0.004	0.006	0.003	0.003 <LF><CR>
SAMPLE 21 0.66	4.5	0.019	0.020	0.019	0.018 <LF><CR>
SAMPLE 22 0.25	30.3	0.007	0.005	0.007	0.010 <LF><CR>
SAMPLE 23 0.29	9.6	0.008	0.009	0.008	0.007 <LF><CR>
SAMPLE 24 0.23	20.6	0.007	0.007	0.005	0.007 <LF><CR>
SAMPLE 25 0.51	6.7	0.015	0.016	0.014	0.015 <LF><CR>
SAMPLE 26 1.57	3.2	0.046	0.044	0.046	0.047 <LF><CR>
SAMPLE 27 0.23	29.5	0.007	0.008	0.004	0.008 <LF><CR>
SAMPLE 28 0.16	14.0	0.005	0.004	0.005	0.005 <LF><CR>
SAMPLE 29 0.16	33.9	0.005	0.006	0.005	0.003 <LF><CR>
SAMPLE 30 0.23	0.0	0.007	0.007	0.007	0.007 <LF><CR>
SAMPLE 31 1.20	2.5	0.035	0.034	0.035	0.036 <LF><CR>
SAMPLE 32 0.59	2.4	0.017	0.018	0.018	0.017 <LF><CR>
SAMPLE 33 0.86	7.6	0.025	0.027	0.025	0.023 <LF><CR>
SAMPLE 34 0.68	7.0	0.020	0.019	0.021	0.019 <LF><CR>
SAMPLE 35 0.26	5.7	0.007	0.008	0.007	0.007 <LF><CR>
SAMPLE 36 0.25	13.8	0.007	0.007	0.008	0.007 <LF><CR>
SAMPLE 37 0.33	12.5	0.010	0.009	0.009	0.011 <LF><CR>
SAMPLE 38 0.38	6.4	0.011	0.011	0.010	0.012 <LF><CR>
SAMPLE 39 0.31	11.8	0.009	0.010	0.008	0.008 <LF><CR>
SAMPLE 40 0.32	17.2	0.009	0.009	0.011	0.008 <LF><CR>
SAMPLE 41 0.69	10.9	0.020	0.022	0.018	0.021 <LF><CR>
SAMPLE 42 0.37	11.1	0.011	0.011	0.012	0.010 <LF><CR>
SAMPLE 43 0.24	3.5	0.007	0.007	0.007	0.007 <LF><CR>
SAMPLE 44 0.22	1.0	0.006	0.006	0.006	0.006 <LF><CR>
SAMPLE 45 0.26	11.5	0.008	0.007	0.009	0.008 <LF><CR>
SAMPLE 46 0.26	10.0	0.008	0.008	0.008	0.007 <LF><CR>

SAMPLE 47	0.27	1.3	0.008	0.008	0.008	0.008	<LF><CR>
SAMPLE 48	3.07	1.9	0.089	0.091	0.087	0.089	<LF><CR>
SAMPLE 49	0.50	2.9	0.014	0.015	0.014	0.014	<LF><CR>
SAMPLE 50	0.28	6.5	0.008	0.007	0.008	0.009	<LF><CR>
SAMPLE 51	3.75	0.9	0.109	0.108	0.110	0.108	<LF><CR>
SAMPLE 52	0.31	0.7	0.009	0.009	0.009	0.009	<LF><CR>
SAMPLE 53	0.25	15.7	0.007	0.007	0.009	0.006	<LF><CR>
SAMPLE 54	0.24	19.4	0.007	0.008	0.007	0.005	<LF><CR>
SAMPLE 55	0.37	8.4	0.011	0.012	0.010	0.010	<LF><CR>
<LF><CR>							
<LF><CR>							
<LF><CR>							
<LF><CR>							
<LF><CR>							
<LF><CR>							
SAMPLE	CONC	%RSD	MEAN	READINGS <LF><CR>			
		ABS	<LF><CR>				
<LF><CR>							
SAMPLE 56	0.30	5.0	0.009	0.009	0.009	0.008	<LF><CR>
SAMPLE 57	1.02	4.5	0.030	0.028	0.031	0.030	<LF><CR>
SAMPLE 58	0.64	6.2	0.019	0.020	0.017	0.019	<LF><CR>
SAMPLE 59	0.56	6.8	0.016	0.017	0.016	0.015	<LF><CR>
SAMPLE 60	0.50	10.2	0.014	0.013	0.014	0.016	<LF><CR>
SAMPLE 61	1.22	2.3	0.036	0.036	0.035	0.035	<LF><CR>
SAMPLE 62	0.17	18.3	0.005	0.006	0.005	0.004	<LF><CR>
SAMPLE 63	1.29	3.3	0.038	0.037	0.039	0.037	<LF><CR>
SAMPLE 64	1.73	0.6	0.050	0.050	0.051	0.050	<LF><CR>
SAMPLE 65	5.71	0.9	0.166	0.164	0.166	0.167	<LF><CR>
<LF><CR>							
<LF><CR>							
PROGRAM 10	Pb						<LF><CR>
<LF><CR>							
<LF><CR>							
INSTRUMENT MODE				ABSORBANCE			<LF><CR>
CALIBRATION MODE				CONCENTRATION			<LF><CR>
MEASUREMENT MODE				INTEGRATION			<LF><CR>
LAMP POSITION				1			<LF><CR>
LAMP CURRENT (mA)				5			<LF><CR>
SLIT WIDTH (nm)				1.0			<LF><CR>
WAVELENGTH (nm)				217.0			<LF><CR>
FLAME				AIR-ACETYLENE			<LF><CR>
SAMPLE INTRODUCTION				MANUAL			<LF><CR>
DELAY TIME				3			<LF><CR>
TIME CONSTANT				0.05			<LF><CR>
MEASUREMENT TIME (sec)				3.0			<LF><CR>
REPLICATES				3			<LF><CR>
BACKGROUND CORRECTION				OFF			<LF><CR>
<LF><CR>							
<LF><CR>							
BLANK	0.00		-0.002	-0.002	-0.002	-0.003	<LF><CR>
STANDARD 1	5.00	0.7	0.178	0.178	0.177	0.179	<LF><CR>

STANDARD 2	10.00	0.3	0.309	0.310	0.308	0.309	<LF><CR>	
STANDARD 3	20.00	0.3	0.503	0.505	0.501	0.503	<LF><CR>	
SAMPLE 1	0.15	31.1	0.005	0.007	0.005	0.004	<LF><CR>	
SAMPLE 2	0.22	8.3	0.008	0.009	0.007	0.008	<LF><CR>	
SAMPLE 3	0.11	21.5	0.004	0.005	0.003	0.004	<LF><CR>	
SAMPLE 4	0.05	63.0	0.002	0.003	0.002	0.001	<LF><CR>	
SAMPLE 5	1.17	1.5	0.042	0.042	0.041	0.042	<LF><CR>	
SAMPLE 6	1.38	3.5	0.049	0.051	0.049	0.048	<LF><CR>	
SAMPLE 7	0.50	3.9	0.018	0.017	0.019	0.018	<LF><CR>	
SAMPLE 8	3.32	2.5	0.118	0.115	0.119	0.121	<LF><CR>	
SAMPLE 9	0.85	4.9	0.030	0.030	0.029	0.032	<LF><CR>	
SAMPLE 10	0.45	9.2	0.016	0.016	0.015	0.018	<LF><CR>	
SAMPLE 11	1.05	3.1	0.037	0.036	0.038	0.038	<LF><CR>	
SAMPLE 12	4.86	1.0	0.173	0.171	0.174	0.174	<LF><CR>	
SAMPLE 13	0.27	3.3	0.010	0.010	0.009	0.010	<LF><CR>	
SAMPLE 14	0.67	0.3	0.024	0.024	0.024	0.024	<LF><CR>	
SAMPLE 15	0.32	19.3	0.012	0.011	0.010	0.014	<LF><CR>	
SAMPLE 16	0.27	5.9	0.010	0.010	0.009	0.009	<LF><CR>	
SAMPLE 17	0.43	5.2	0.015	0.016	0.014	0.016	<LF><CR>	
SAMPLE 18	2.53	1.0	0.090	0.091	0.090	0.089	<LF><CR>	
SAMPLE 19	3.18	1.9	0.113	0.113	0.111	0.116	<LF><CR>	
SAMPLE 20	0.46	6.4	0.016	0.016	0.016	0.018	<LF><CR>	
SAMPLE 21	0.56	6.6	0.020	0.018	0.021	0.021	<LF><CR>	
SAMPLE 22	0.89	3.4	0.032	0.031	0.033	0.031	<LF><CR>	
SAMPLE 23	0.38	13.8	0.014	0.015	0.011	0.014	<LF><CR>	
SAMPLE 24	2.75	2.2	0.098	0.096	0.100	0.097	<LF><CR>	
SAMPLE 25	0.90	3.0	0.032	0.031	0.031	0.033	<LF><CR>	
SAMPLE 26	0.91	3.3	0.033	0.034	0.032	0.032	<LF><CR>	
SAMPLE 27	0.29	15.4	0.010	0.009	0.011	0.012	<LF><CR>	
SAMPLE 28	0.01	99.9	0.000	0.002	0.000	-0.001	<LF><CR>	
SAMPLE 29	0.04	11.0	0.001	0.001	0.002	0.001	<LF><CR>	
SAMPLE 30	0.00	99.9	0.000	-0.002	0.001	0.001	<LF><CR>	
SAMPLE 31	0.01	99.9	0.000	-0.001	0.001	0.001	<LF><CR>	
SAMPLE 32	0.02	58.7	0.001	0.001	0.000	0.001	<LF><CR>	
SAMPLE 33	0.04	29.6	0.001	0.001	0.001	0.002	<LF><CR>	
SAMPLE 34	0.02	99.9	0.001	0.002	0.001	-0.000	<LF><CR>	
SAMPLE 35	0.05	95.1	0.002	0.002	0.000	0.004	<LF><CR>	
SAMPLE 36	0.03	65.5	0.001	0.001	0.000	0.002	<LF><CR>	
2013.07.17. 11:12:23.10 [RX] - BLANK					0.00	-0.016	-0.016	-0.017
-0.015 <LF><CR>								
STANDARD 1	10.00	1.3	0.290	0.295	0.289	0.287	<LF><CR>	
STANDARD 2	20.00	0.9	0.482	0.486	0.482	0.478	<LF><CR>	
STANDARD 3	30.00	0.8	0.612	0.617	0.607	0.612	<LF><CR>	
SAMPLE 1	5.46	1.2	0.159	0.158	0.161	0.157	<LF><CR>	
SAMPLE 2	0.22	22.3	0.006	0.007	0.005	0.007	<LF><CR>	
SAMPLE 3	0.80	3.5	0.023	0.024	0.023	0.023	<LF><CR>	
SAMPLE 4	0.48	13.4	0.014	0.016	0.013	0.013	<LF><CR>	
SAMPLE 5	0.48	4.7	0.014	0.015	0.013	0.014	<LF><CR>	
SAMPLE 6	3.15	2.6	0.091	0.092	0.093	0.089	<LF><CR>	
SAMPLE 7	0.23	15.8	0.007	0.007	0.008	0.005	<LF><CR>	

SAMPLE 8	0.58	8.2	0.017	0.018	0.017	0.016	<LF><CR>
SAMPLE 9	0.15	34.8	0.004	0.006	0.003	0.004	<LF><CR>
SAMPLE 10	1.04	1.9	0.030	0.030	0.031	0.030	<LF><CR>
SAMPLE 11	3.77	2.1	0.110	0.107	0.111	0.111	<LF><CR>
SAMPLE 12	0.33	3.0	0.009	0.010	0.010	0.009	<LF><CR>
SAMPLE 13	0.12	45.0	0.004	0.002	0.005	0.003	<LF><CR>
SAMPLE 14	0.19	6.2	0.006	0.006	0.005	0.005	<LF><CR>
SAMPLE 15	0.13	48.3	0.004	0.006	0.003	0.002	<LF><CR>
SAMPLE 16	0.21	5.7	0.006	0.006	0.006	0.006	<LF><CR>
SAMPLE 17	1.21	7.6	0.035	0.038	0.033	0.034	<LF><CR>
SAMPLE 18	0.40	19.5	0.012	0.013	0.009	0.013	<LF><CR>
SAMPLE 19	0.14	24.3	0.004	0.005	0.003	0.004	<LF><CR>
SAMPLE 20	0.13	37.2	0.004	0.006	0.003	0.003	<LF><CR>
SAMPLE 21	0.66	4.5	0.019	0.020	0.019	0.018	<LF><CR>
SAMPLE 22	0.25	30.3	0.007	0.005	0.007	0.010	<LF><CR>
SAMPLE 23	0.29	9.6	0.008	0.009	0.008	0.007	<LF><CR>
SAMPLE 24	0.23	20.6	0.007	0.007	0.005	0.007	<LF><CR>
SAMPLE 25	0.51	6.7	0.015	0.016	0.014	0.015	<LF><CR>
SAMPLE 26	1.57	3.2	0.046	0.044	0.046	0.047	<LF><CR>
SAMPLE 27	0.23	29.5	0.007	0.008	0.004	0.008	<LF><CR>
SAMPLE 28	0.16	14.0	0.005	0.004	0.005	0.005	<LF><CR>
SAMPLE 29	0.16	33.9	0.005	0.006	0.005	0.003	<LF><CR>
SAMPLE 30	0.23	0.0	0.007	0.007	0.007	0.007	<LF><CR>
SAMPLE 31	1.20	2.5	0.035	0.034	0.035	0.036	<LF><CR>
SAMPLE 32	0.59	2.4	0.017	0.018	0.018	0.017	<LF><CR>
SAMPLE 33	0.86	7.6	0.025	0.027	0.025	0.023	<LF><CR>
SAMPLE 34	0.68	7.0	0.020	0.019	0.021	0.019	<LF><CR>
SAMPLE 35	0.26	5.7	0.007	0.008	0.007	0.007	<LF><CR>
SAMPLE 36	0.25	13.8	0.007	0.007	0.008	0.007	<LF><CR>
SAMPLE 37	0.33	12.5	0.010	0.009	0.009	0.011	<LF><CR>
SAMPLE 38	0.38	6.4	0.011	0.011	0.010	0.012	<LF><CR>
SAMPLE 39	0.31	11.8	0.009	0.010	0.008	0.008	<LF><CR>
SAMPLE 40	0.32	17.2	0.009	0.009	0.011	0.008	<LF><CR>
SAMPLE 41	0.69	10.9	0.020	0.022	0.018	0.021	<LF><CR>
SAMPLE 42	0.37	11.1	0.011	0.011	0.012	0.010	<LF><CR>
SAMPLE 43	0.24	3.5	0.007	0.007	0.007	0.007	<LF><CR>
SAMPLE 44	0.22	1.0	0.006	0.006	0.006	0.006	<LF><CR>
SAMPLE 45	0.26	11.5	0.008	0.007	0.009	0.008	<LF><CR>
SAMPLE 46	0.26	10.0	0.008	0.008	0.008	0.007	<LF><CR>
SAMPLE 47	0.27	1.3	0.008	0.008	0.008	0.008	<LF><CR>
SAMPLE 48	3.07	1.9	0.089	0.091	0.087	0.089	<LF><CR>
SAMPLE 49	0.50	2.9	0.014	0.015	0.014	0.014	<LF><CR>
SAMPLE 50	0.28	6.5	0.008	0.007	0.008	0.009	<LF><CR>
SAMPLE 51	3.75	0.9	0.109	0.108	0.110	0.108	<LF><CR>
SAMPLE 52	0.31	0.7	0.009	0.009	0.009	0.009	<LF><CR>
SAMPLE 53	0.25	15.7	0.007	0.007	0.009	0.006	<LF><CR>
SAMPLE 54	0.24	19.4	0.007	0.008	0.007	0.005	<LF><CR>
SAMPLE 55	0.37	8.4	0.011	0.012	0.010	0.010	<LF><CR>
<LF><CR>							
<LF><CR>							
<LF><CR>							

```
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
SAMPLE      CONC      %RSD      MEAN      READINGS <LF><CR>
              ABS      <LF><CR>
<LF><CR>
SAMPLE 56    0.30      5.0      0.009    0.009    0.009    0.008 <LF><CR>
SAMPLE 57    1.02      4.5      0.030    0.028    0.031    0.030 <LF><CR>
SAMPLE 58    0.64      6.2      0.019    0.020    0.017    0.019 <LF><CR>
SAMPLE 59    0.56      6.8      0.016    0.017    0.016    0.015 <LF><CR>
SAMPLE 60    0.50      10.2     0.014    0.013    0.014    0.016 <LF><CR>
SAMPLE 61    1.22      2.3      0.036    0.036    0.035    0.035 <LF><CR>
SAMPLE 62    0.17      18.3     0.005    0.006    0.005    0.004 <LF><CR>
SAMPLE 63    1.29      3.3      0.038    0.037    0.039    0.037 <LF><CR>
SAMPLE 64    1.73      0.6      0.050    0.050    0.051    0.050 <LF><CR>
SAMPLE 65    5.71      0.9      0.166    0.164    0.166    0.167 <LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
PROGRAM 10  Pb      <LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
INSTRUMENT MODE      ABSORBANCE <LF><CR>
CALIBRATION MODE     CONCENTRATION <LF><CR>
MEASUREMENT MODE     INTEGRATION <LF><CR>
LAMP POSITION          1 <LF><CR>
LAMP CURRENT (mA)    5 <LF><CR>
SLIT WIDTH (nm)      1.0 <LF><CR>
WAVELENGTH (nm)      217.0 <LF><CR>
FLAME                 AIR-ACETYLENE <LF><CR>
SAMPLE INTRODUCTION  MANUAL <LF><CR>
DELAY TIME           3 <LF><CR>
TIME CONSTANT        0.05 <LF><CR>
MEASUREMENT TIME (sec) 3.0 <LF><CR>
REPLICATES           3 <LF><CR>
BACKGROUND CORRECTION OFF <LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
BLANK      0.00      -0.002 -0.002 -0.002 -0.003 <LF><CR>
STANDARD 1 5.00      0.7 0.178 0.178 0.177 0.179 <LF><CR>
STANDARD 2 10.00     0.3 0.309 0.310 0.308 0.309 <LF><CR>
STANDARD 3 20.00     0.3 0.503 0.505 0.501 0.503 <LF><CR>
SAMPLE 1    0.15      31.1 0.005 0.007 0.005 0.004 <LF><CR>
SAMPLE 2    0.22      8.3 0.008 0.009 0.007 0.008 <LF><CR>
SAMPLE 3    0.11      21.5 0.004 0.005 0.003 0.004 <LF><CR>
SAMPLE 4    0.05      63.0 0.002 0.003 0.002 0.001 <LF><CR>
SAMPLE 5    1.17      1.5 0.042 0.042 0.041 0.042 <LF><CR>
SAMPLE 6    1.38      3.5 0.049 0.051 0.049 0.048 <LF><CR>
SAMPLE 7    0.50      3.9 0.018 0.017 0.019 0.018 <LF><CR>
SAMPLE 8    3.32      2.5 0.118 0.115 0.119 0.121 <LF><CR>
SAMPLE 9    0.85      4.9 0.030 0.030 0.029 0.032 <LF><CR>
SAMPLE 10   0.45      9.2 0.016 0.016 0.015 0.018 <LF><CR>
```


SAMPLE 11	1.05	3.1	0.037	0.036	0.038	0.038	<LF><CR>
SAMPLE 12	4.86	1.0	0.173	0.171	0.174	0.174	<LF><CR>
SAMPLE 13	0.27	3.3	0.010	0.010	0.009	0.010	<LF><CR>
SAMPLE 14	0.67	0.3	0.024	0.024	0.024	0.024	<LF><CR>
SAMPLE 15	0.32	19.3	0.012	0.011	0.010	0.014	<LF><CR>
SAMPLE 16	0.27	5.9	0.010	0.010	0.009	0.009	<LF><CR>
SAMPLE 17	0.43	5.2	0.015	0.016	0.014	0.016	<LF><CR>
SAMPLE 18	2.53	1.0	0.090	0.091	0.090	0.089	<LF><CR>
SAMPLE 19	3.18	1.9	0.113	0.113	0.111	0.116	<LF><CR>
SAMPLE 20	0.46	6.4	0.016	0.016	0.016	0.018	<LF><CR>
SAMPLE 21	0.56	6.6	0.020	0.018	0.021	0.021	<LF><CR>
SAMPLE 22	0.89	3.4	0.032	0.031	0.033	0.031	<LF><CR>
SAMPLE 23	0.38	13.8	0.014	0.015	0.011	0.014	<LF><CR>
SAMPLE 24	2.75	2.2	0.098	0.096	0.100	0.097	<LF><CR>
SAMPLE 25	0.90	3.0	0.032	0.031	0.031	0.033	<LF><CR>
SAMPLE 26	0.91	3.3	0.033	0.034	0.032	0.032	<LF><CR>
SAMPLE 27	0.29	15.4	0.010	0.009	0.011	0.012	<LF><CR>
SAMPLE 28	0.01	99.9	0.000	0.002	0.000	-0.001	<LF><CR>
SAMPLE 29	0.04	11.0	0.001	0.001	0.002	0.001	<LF><CR>
SAMPLE 30	0.00	99.9	0.000	-0.002	0.001	0.001	<LF><CR>
SAMPLE 31	0.01	99.9	0.000	-0.001	0.001	0.001	<LF><CR>
SAMPLE 32	0.02	58.7	0.001	0.001	0.000	0.001	<LF><CR>
SAMPLE 33	0.04	29.6	0.001	0.001	0.001	0.002	<LF><CR>
SAMPLE 34	0.02	99.9	0.001	0.002	0.001	-0.000	<LF><CR>
SAMPLE 35	0.05	95.1	0.002	0.002	0.000	0.004	<LF><CR>
SAMPLE 36	0.03	65.5	0.001	0.001	0.000	0.002	<LF><CR>
<NUL>□<NUL>□<NUL>□<NUL>□BLANK					0.00	0.030	0.030
<LF><CR>							
SAMPLE 1	-0.003U	0.0	-0.003	-0.003			<LF><CR>
SAMPLE 20	0.034U	0.0	0.034	0.034			<LF><CR>
SAMPLE 39	0.443U	0.0	0.443	0.443			<LF><CR>
SAMPLE 40	0.143U	0.0	0.143	0.143			<LF><CR>
BLANK	0.00		0.072	0.072			<LF><CR>
SAMPLE 1	0.109U	0.0	0.109	0.109			<LF><CR>
SAMPLE 2	0.019U	0.0	0.019	0.019			<LF><CR>
SAMPLE 3	0.155U	0.0	0.155	0.155			<LF><CR>
SAMPLE 4	0.130U	0.0	0.130	0.130			<LF><CR>
SAMPLE 5	0.059U	0.0	0.059	0.059			<LF><CR>
SAMPLE 6	0.045U	0.0	0.045	0.045			<LF><CR>
SAMPLE 7	0.050U	0.0	0.050	0.050			<LF><CR>
SAMPLE 8	0.079U	0.0	0.079	0.079			<LF><CR>
SAMPLE 9	0.091U	0.0	0.091	0.091			<LF><CR>
SAMPLE 10	-0.003U	0.0	-0.003	-0.003			<LF><CR>
SAMPLE 11	0.007U	0.0	0.007	0.007			<LF><CR>
SAMPLE 12	0.340U	0.0	0.340	0.340			<LF><CR>
SAMPLE 13	0.352U	0.0	0.352	0.352			<LF><CR>
SAMPLE 14	0.494U	0.0	0.494	0.494			<LF><CR>
SAMPLE 15	0.134U	0.0	0.134	0.134			<LF><CR>
SAMPLE 16	0.254U	0.0	0.254	0.254			<LF><CR>
SAMPLE 17	0.136U	0.0	0.136	0.136			<LF><CR>
SAMPLE 18	0.155U	0.0	0.155	0.155			<LF><CR>

```
SAMPLE 19  0.662U  0.0  0.662  0.662 <LF><CR>
SAMPLE 20  0.294U  0.0  0.294  0.294 <LF><CR>
SAMPLE 21  0.099U  0.0  0.099  0.099 <LF><CR>
SAMPLE 22  0.297U  0.0  0.297  0.297 <LF><CR>
SAMPLE 23  0.066U  0.0  0.066  0.066 <LF><CR>
SAMPLE 24  1.366*U  0.0  1.366*  1.366* <LF><CR>
SAMPLE 25  0.142U  0.0  0.142  0.142 <LF><CR>
SAMPLE 26  0.187U  0.0  0.187  0.187 <LF><CR>
SAMPLE 27  0.105U  0.0  0.105  0.105 <LF><CR>
SAMPLE 28  0.790U  0.0  0.790  0.790 <LF><CR>
SAMPLE 29  0.347U  0.0  0.347  0.347 <LF><CR>
SAMPLE 30  1.270*U  0.0  1.270*  1.270* <LF><CR>
SAMPLE 31  0.223U  0.0  0.223  0.223 <LF><CR>
SAMPLE 32  0.885U  0.0  0.885  0.885 <LF><CR>
SAMPLE 33  0.263U  0.0  0.263  0.263 <LF><CR>
SAMPLE 34  0.214U  0.0  0.214  0.214 <LF><CR>
SAMPLE 35  0.273U  0.0  0.273  0.273 <LF><CR>
SAMPLE 36  1.345*U  0.0  1.345*  1.345* <LF><CR>
SAMPLE 37  0.555U  0.0  0.555  0.555 <LF><CR>
SAMPLE 38  0.190U  0.0  0.190  0.190 <LF><CR>
SAMPLE 39  0.288U  0.0  0.288  0.288 <LF><CR>
SAMPLE 40  0.032U  0.0  0.032  0.032 <LF><CR>
SAMPLE 41  0.051U  0.0  0.051  0.051 <LF><CR>
SAMPLE 42  0.028U  0.0  0.028  0.028 <LF><CR>
SAMPLE 43  0.063U  0.0  0.063  0.063 <LF><CR>
SAMPLE 44  0.114U  0.0  0.114  0.114 <LF><CR>
SAMPLE 45  0.046U  0.0  0.046  0.046 <LF><CR>
STANDARD 1  5.00  0.0  0.280  0.280 <LF><CR>
STANDARD 2  10.00  0.0  0.064  0.064 <LF><CR>
STANDARD 1  5.00  0.0  0.391  0.391 <LF><CR>
STANDARD 2  10.00  0.0  0.093  0.093 <LF><CR>
STANDARD 3  20.00  0.0  0.289  0.289 <LF><CR>
<LF><CR>
( E50 ) SIGNAL NOT INCREASING <LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
SAMPLE      CONC  %RSD  MEAN  READINGS <LF><CR>
                ABS  <LF><CR>
<LF><CR>
BLANK        0.00      0.345  0.345 <LF><CR>
BLANK        0.00     -0.347 -0.347 <LF><CR>
STANDARD 1   10.00      0.0  0.049  0.049 <LF><CR>
STANDARD 2   20.00      0.0  0.198  0.198 <LF><CR>
STANDARD 3   30.00      0.0  0.359  0.359 <LF><CR>
<LF><CR>
( E51 ) UPWARD CURVATURE <LF><CR>
```

```

<LF><CR>
STANDARD 4  40.00    0.0  0.435  0.435 <LF><CR>
STANDARD 5  50.00    0.0  0.530  0.530 <LF><CR>
<LF><CR>
( E51 ) UPWARD CURVATURE <LF><CR>
<LF><CR>
STANDARD 1  60.00    0.0  0.579  0.579 <LF><CR>
STANDARD 2  70.00    0.0  0.625  0.625 <LF><CR>
STANDARD 3  80.00    0.0  0.689  0.689 <LF><CR>
STANDARD 4  90.00    0.0  0.717  0.717 <LF><CR>
STANDARD 5  99.99    0.0  0.709  0.709 <LF><CR>
<LF><CR>
( E50 ) SIGNAL NOT INCREASING <LF><CR>
<LF><CR>
SAMPLE 32  0.844U    0.0  0.844  0.844 <LF><CR>
SAMPLE 32  0.555U    0.0  0.555  0.555 <LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
PROGRAM 16  Pb                <LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
INSTRUMENT MODE      ABSORBANCE    <LF><CR>
CALIBRATION MODE     CONCENTRATION <LF><CR>
MEASUREMENT MODE     PEAK HEIGHT  <LF><CR>
LAMP POSITION          1<LF><CR>
LAMP CURRENT (mA)    7 <LF><CR>
SLIT WIDTH (nm)      0.5 <LF><CR>
WAVELENGTH (nm)     217.0<LF><CR>
SAMPLE INTRODUCTION  SAMPLER AUTOMIXING<LF><CR>
TIME CONSTANT        0.05<LF><CR>
MEASUREMENT TIME (sec) 2.0 <LF><CR>
REPLICATES           1 <LF><CR>
BACKGROUND CORRECTION OFF      <LF><CR>
<LF><CR>
FURNACE PARAMETERS <LF><CR>
STEP  TEMPERATURE  TIME  GAS FLOW  GAS TYPE  READ <LF><CR>
NO.   (C)          (sec) (L/min)  COMMAND <LF><CR>
-----<LF><CR>
1     75           5.0   3.0   NORMAL  NO <LF><CR>
2     90          60.0  3.0   NORMAL  NO <LF><CR>
3    120          10.0  3.0   NORMAL  NO <LF><CR>
4    120           2.0  3.0   NORMAL  NO <LF><CR>
5    400          10.0  3.0   NORMAL  NO <LF><CR>
6    400          20.0  3.0   NORMAL  NO <LF><CR>
7    2000         1.0   0.0   NORMAL  YES <LF><CR>
8    2000         2.0   0.0   NORMAL  YES <LF><CR>
9    2000         1.0   3.0   NORMAL  NO <LF><CR>
-----<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>

```

<LF><CR>
 <LF><CR>
 <LF><CR>
 <LF><CR>
 <LF><CR>

SAMPLER PARAMETERS <LF><CR>
 VOLUMES (uL) <LF><CR>

SOLUTION	BLANK	MODIFIER
BLANK	-- 30	<ESC>□O<LF><CR>
STANDARD 1	18 12	<ESC>□O<LF><CR>
STANDARD 2	21 9	<ESC>□O<LF><CR>
STANDARD 3	24 6	<ESC>□O<LF><CR>
STANDARD 4	27 3	<ESC>□O<LF><CR>
STANDARD 5	30 0	<ESC>□O<LF><CR>
SAMPLE	15 15	<ESC>□O<LF><CR>

<LF><CR>

RECALIBRATION RATE 0 <LF><CR>
 RESLOPE RATE 0 <LF><CR>

<LF><CR>

MULTIPLE INJECT NO HOT INJECT NO PRE INJECT NO <LF><CR>
 <LF><CR>

<LF><CR>

<LF><CR>
 <LF><CR>

ANEXA 2 Buletine de analiză pentru mostrele de compozit din garnitura de frecare

Zn it is probe

2013.07.24. 25:13.8[RX] - BLANK 0 0.14 0.14 <LF><CR>

BLANK 0 0.039 0.039 <LF><CR>
 BLANK 0 -0.093 -0.093 <LF><CR>
 BLANK 0 -0.068 -0.068 <LF><CR>
 SAMPLE 1 1.559*U 0 1.559* 1.559* <LF><CR>

SAMPLE 4 0.975U 0 0.975 0.975 <LF><CR>

SAMPLE 5 0.978U 0 0.978 0.978 <LF><CR>

SAMPLE 6 0.989U 0 0.989 0.989 <LF><CR>

SAMPLE 6 0.894U 0 0.894 0.894 <LF><CR>

SAMPLE 1 1.173U 0 1.173 1.173 <LF><CR>

BLANK 0 0.011 0.011 <LF><CR>
 <LF><CR>

Pb
 <LF><CR>
 PROGRAM 16 Pb <LF><CR>

<LF><CR>
 <LF><CR>
 INSTRUMENT MODE ABSORBANCE <LF><CR>
 CALIBRATION MODE CONCENTRATION <LF><CR>
 MEASUREMENT MODE PEAK HEIGHT <LF><CR>
 LAMP POSITION 1 <LF><CR>
 LAMP CURRENT (mA) 8 <LF><CR>
 SLIT WIDTH (nm) 1 <LF><CR>
 WAVELENGTH (nm) 283.3 <LF><CR>

SAMPLE INTRODUCTION SAMPLER
 AUTOMIXING <LF><CR>
 TIME CONSTANT 0.05 <LF><CR>

MEASUREMENT TIME (sec) 2 <LF><CR>

```
      REPLICATES  1      <LF><CR>
      BACKGROUND CORRECTION  OFF  <LF><CR>
<LF><CR>
      FURNACE      PARAMETERS  <LF><CR>
STEP  TEMPERATURE  TIME  GAS  FLOW  GAS  TYPE  READ  <LF><CR>
NO.   (C)          (sec) (L/min) COMMAND  <LF><CR>
-----<LF><CR>
1     75           5     3     NORMAL  NO     <LF><CR>
2     90           60    3     NORMAL  NO     <LF><CR>
3     120          10    3     NORMAL  NO     <LF><CR>
4     120           2     3     NORMAL  NO     <LF><CR>
5     400          10    3     NORMAL  NO     <LF><CR>
6     400          20    3     NORMAL  NO     <LF><CR>
7     2000         1     0     NORMAL  YES    <LF><CR>
8     2000         2     0     NORMAL  YES    <LF><CR>
9     2000         1     3     NORMAL  NO     <LF><CR>
-----<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
      SAMPLER      PARAMETERS  <LF><CR>
      VOLUMES      (uL)    <LF><CR>
      SOLUTION     BLANK  MODIFIER  <LF><CR>
-----<LF><CR>
BLANK  --      30      <ESC>□O<LF><CR>
STANDARD  1      3      27      <ESC>□O<LF><CR>
STANDARD  2      15     15      <ESC>□O<LF><CR>
STANDARD  3      30     0       <ESC>□O<LF><CR>
```

```

SAMPLE      30      0      <ESC>□O<LF><CR>
-----<LF><CR>
<LF><CR>
      RECALIBRATION      RATE  0      <LF><CR>
      RESLOPE      RATE  0      <LF><CR>
<LF><CR>
MULTIPLE      INJECT NO      HOT      INJECT NO      PRE      INJECT NO
      <LF><CR>
      <LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
      <LF><CR>
<LF><CR>
<LF><CR>
SAMPLE      CONC  %RSD  MEAN  READINGS      <LF><CR>
      ABS  <LF><CR>
<LF><CR>
SAMPLE      1      1.790*U      0      1.790* 1.790* <LF><CR>
SAMPLE      6      0.030U 0      0.03  0.03  <LF><CR>
SAMPLE      1      0.523U 0      0.523 0.523 <LF><CR>
STANDARD    1      10      0      -0.003 -0.003 <LF><CR>
STANDARD    2      20      0      0.044 0.044 <LF><CR>
STANDARD    1      20      0      0.036 0.036 <LF><CR>
STANDARD    2      30      0      0.005 0.005 <LF><CR>
STANDARD    3      40      0      0.117 0.117 <LF><CR>
STANDARD    4      50      0      0.092 0.092 <LF><CR>
SAMPLE      1      0.589U 0      0.589 0.589 <LF><CR>
SAMPLE      2      0.516U 0      0.516 0.516 <LF><CR>
SAMPLE      3      0.404U 0      0.404 0.404 <LF><CR>
SAMPLE      4      0.225U 0      0.225 0.225 <LF><CR>

```

SAMPLE	5	0.037U	0	0.037	0.037	<LF><CR>
SAMPLE	6	0.016U	0	0.016	0.016	<LF><CR>
SAMPLE	7*	0.060U	0	0.06	0.06	<LF><CR>
STANDARD	1	20	0	0.07	0.07	<LF><CR>
STANDARD	2	30	0	0.098	0.098	<LF><CR>
STANDARD	3	40	0	0.161	0.161	<LF><CR>
STANDARD	4	50	0	0.228	0.228	<LF><CR>
STANDARD	5	60	0	0.282	0.282	<LF><CR>
<LF><CR>						
(E51)		UPWARD		CURVATURE		<LF><CR>
<LF><CR>						
STANDARD	1	70	0	0.342	0.342	<LF><CR>
STANDARD	2	80	0	0.395	0.395	<LF><CR>
STANDARD	3	90	0	0.437	0.437	<LF><CR>
STANDARD	4	99.99	0	0.499	0.499	<LF><CR>
STANDARD	1	100	0	0.258	0.258	<LF><CR>

Cd

BLANK	0	-0.019	-0.019	<LF><CR>		
SAMPLE	1	0	0	0.276	0.276	<LF><CR>
SAMPLE	6	0	0	0.055	0.055	<LF><CR>
<LF><CR>						
<LF><CR>						
PROGRAM	16	Cd		<LF><CR>		
<LF><CR>						
<LF><CR>						
INSTRUMENT	MODE	ABSORBANCE		<LF><CR>		
CALIBRATION	MODE	CONCENTRATION		<LF><CR>		
MEASUREMENT	MODE	PEAK	HEIGHT	<LF><CR>		

LAMP POSITION 1<LF><CR>
 LAMP CURRENT (mA) 4 <LF><CR>
 SLIT WIDTH (nm) 0.5 <LF><CR>
 WAVELENGTH (nm) 228.8<LF><CR>
 SAMPLE INTRODUCTION SAMPLER
 AUTOMIXING<LF><CR>
 TIME CONSTANT 0.05<LF><CR>
 MEASUREMENT TIME (sec) 2 <LF><CR>
 REPLICATES 1 <LF><CR>
 BACKGROUND CORRECTION OFF <LF><CR>

<LF><CR>
 <LF><CR>
 <LF><CR>
 <LF><CR>
 <LF><CR>
 <LF><CR>
 <LF><CR>
 <LF><CR>
 <LF><CR>
 <LF><CR>
 <LF><CR>

FURNACE PARAMETERS <LF><CR>

STEP TEMPERATURE TIME GAS FLOW GAS TYPE READ <LF><CR>

NO. (C) (sec) (L/min) COMMAND <LF><CR>

-----<LF><CR>

1	75	5	3	NORMAL	NO	<LF><CR>
2	90	60	3	NORMAL	NO	<LF><CR>
3	120	10	3	NORMAL	NO	<LF><CR>
4	120	2	3	NORMAL	NO	<LF><CR>
5	300	10	3	NORMAL	NO	<LF><CR>
6	300	10	3	NORMAL	NO	<LF><CR>
7	1800	0.9	0	NORMAL	YES	<LF><CR>

170 Anexa

8 1800 2 0 NORMAL YES <LF><CR>

9 1800 1 3 NORMAL NO <LF><CR>

-----<LF><CR>

<LF><CR>

<LF><CR>

SAMPLER PARAMETERS <LF><CR>

VOLUMES (uL) <LF><CR>

SOLUTION BLANK MODIFIER <LF><CR>

-----<LF><CR>

BLANK -- 30 <ESC>□O<LF><CR>

STANDARD 1 15 15 <ESC>□O<LF><CR>

STANDARD 2 18 12 <ESC>□O<LF><CR>

STANDARD 3 21 9 <ESC>□O<LF><CR>

SAMPLE 30 0 <ESC>□O<LF><CR>

-----<LF><CR>

<LF><CR>

RECALIBRATION RATE 0 <LF><CR>

RESLOPE RATE 0 <LF><CR>

<LF><CR>

MULTIPLE INJECT NO HOT INJECT NO PRE INJECT NO

<LF><CR>

<LF><CR>

<LF><CR>

<LF><CR>

<LF><CR>

SAMPLE CONC %RSD MEAN READINGS <LF><CR>

ABS <LF><CR>

<LF><CR>

SAMPLE 2 0 0 0.262 0.262 <LF><CR>

SAMPLE 3 0 0 0.219 0.219 <LF><CR>

SAMPLE 4 0 0 0.073 0.073 <LF><CR>

SAMPLE	5	0	0	0.052	0.052	<LF><CR>
SAMPLE	6	0	0	0.044	0.044	<LF><CR>
SAMPLE	7*	0	0	0.113	0.113	<LF><CR>
STANDARD	1	1	0	0.069	0.069	<LF><CR>
STANDARD	2	2	0	0.063	0.063	<LF><CR>
STANDARD	3	5	0	0.152	0.152	<LF><CR>
STANDARD	4	9.999	0	0.282	0.282	<LF><CR>