

**STUDII ASUPRA POSIBILITĂȚILOR
DE ÎMBUNĂTĂȚIRE ȘI OPTIMIZARE
A INDICATORILOR DE CALITATE
PENTRU APELE POTABILE
ȘI DE FÂNTÂNĂ CU AJUTORUL
TEHNICILOR MODERNE DE MĂSURARE
ȘI A MODELĂRII MATEMATICE**

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea "Politehnica" din Timișoara
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ
de către

Ing. Mirela - Nicoleta Calisevici

Conducător științific:
Referenți științifici:

prof.univ.dr.ing. Delia Perju
prof. univ.dr.ing. Gheorghiza Jinescu
prof. univ.dr.ing. Adrian Riviș
prof.univ.dr.ing. Petru Negrea

Ziua susținerii tezei: 19.01.2011

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. Automatică | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie | 8. Inginerie Industrială |
| 3. Energetică | 9. Inginerie Mecanică |
| 4. Ingineria Chimică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 5. Inginerie Civilă | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | 12. Ingineria sistemelor |

Universitatea „Politehnica” din 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, 2011

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” din 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

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității prestate în perioada stagiului de doctorat la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului a Universității „POLITEHNICA” din Timișoara.

Mulțumiri deosebite, pentru realizarea acestei lucrări, se cuvin conducătorului de doctorat, domnei Prof. Dr. Ing. Delia Perju, pentru îndrumarea competentă și ajutorul acordat pe parcursul întregii perioade de stagiou.

De asemenea, doresc să aduc mulțumiri conducerii laboratorului de analize fizico-chimice și microbiologice GEMANALYSIS Nicosia, Cipru, pentru sprijinul moral și științific acordat pe parcursul întregii perioade de doctorat.

Îmi exprim întreaga considerație față de membrii comisiei de doctorat, domnul președinte al comisiei Prof. Dr. Ing. Lucian Rusnac, Universitatea „Politehnica” din Timișoara, doamnei Prof. Dr. Ing. Gheorghiza Jinescu de la Universitatea „Politehnica” București, Prof. Dr. Ing. Adrian Riviș de la Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară a Banatului din Timișoara, și domnului Prof. Dr. Ing. Petru Negrea de la Universitatea „Politehnica” din Timișoara, care au răspuns solicitării de a face parte din comisia de analiză a tezei și pentru timpul acordat analizei lucrării.

Totodată, adresez mulțumiri cadrelor didactice și colegilor doctoranzi, din cadrul colectivului de Automatizări al Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului pentru încurajarea și sfaturile oferite pe parcursul elaborării acestei lucrări.

Nu în ultimul rând, mulțumesc întregii mele familii, care mi-a fost alături și m-a susținut în toți acești ani.

Timișoara, decembrie 2010

Mirela - Nicoleta Calisevici

Părinților mei

Calisevici, Mirela - Nicoleta

Studii asupra posibilităților de îmbunătățire și optimizare a indicatorilor de calitate pentru apele potabile și de fântână cu ajutorul tehnicilor moderne de măsurare și a modelării matematice

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 49, Editura Politehnica, 2011, 258 pagini, 149 figuri, 93 tabele.

ISSN:1842-8223

ISBN: 978-606-554-123-8

Cuvinte cheie:

indicatori de calitate, apă potabilă, apă subterană, modelare matematică, simulare numerică.

Rezumat:

Studiile efectuate în cadrul lucrării au avut ca scop o prezentare actuală a literaturii de specialitate de ultimă oră, a tehnologiilor, a analizelor de laborator uzuale și nu numai, cât și aducerea unor contribuții personale în vederea posibilităților de îmbunătățire a indicatorilor de calitate ai apelor potabile și a apelor subterane prin utilizarea tehnicilor moderne de simulare, și modelare matematică.

Crearea pieței unice europene la care România și Cipru iau parte, tendințele de globalizare a economiei mondiale favorizează și stimulează laboratoarele de analize chimice să ofere servicii de calitate superioară, într-o structură concordantă corespunzătoare legislațiilor în vigoare.

Contextul esențial al lucrării este legat direct de problemele actuale privind analiza și îmbunătățirea calității apelor potabile și a celor subterane.

În lumina celor prezentate anterior, în lucrare este evidențiată o evaluare critică a principalelor aspecte fundamentale de tip chimic, fizico-chimic și microbiologic care au stat la baza cercetărilor experimentale și a contribuțiilor aduse în domeniu.

CUPRINS

INTRODUCERE.....	1
OBIECTIVELE GENERALE ALE LUCRĂRII.....	6
I. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU.....	7
I.1. Considerații generale asupra posibilităților de măsurare a parametrilor fizico-chimici în contextul monitorizării factorilor de mediu.....	7
I.1.1. Poluarea apelor – preocupare majoră a epocii noastre.....	7
I.1.2. Metode de analiză.....	15
I.1.3. Principiile teoretice care stau la baza funcționării analizoarelor automate de gaze și lichide.....	21
I.2. Legislații naționale și internaționale privind calitatea apei destinată consumului uman.....	40
I.2.1. Introducere.....	40
I.2.2. Standarde române și standarde internaționale cuprinzând metodele de analiză a parametrilor apelor potabile și corespondența dintre aceste standarde.....	41
I.2.3. Indicatorii de calitate ai apelor potabile.....	45
I.3. Modelarea matematică și simularea, modalități moderne de realizare a cunoașterii.....	49
I.3.1. Introducere.....	49
I.3.2. Tendințe actuale în abordarea teoriei modelării.....	51
I.3.3. Conceptul de sistem. Experimentul ca sistem tehnic.....	53
I.3.4. Modelarea matematică.....	57
I.3.4.1 Conceptele de model, modelare. Clasificarea modelelor.....	57
I.3.4.2 Modele statistice.....	62
I.3.5. Simularea.....	72
I.4. Măsurarea și erorile de măsurare.....	75
I.4.1. Importanța și scopul teoriei erorilor de măsurare.....	75
I.4.2. Considerații generale privind procesul de măsurare.....	76
I.4.3. Caracteristicile mijloacelor de măsurare.....	80
I.4.4. Clasificarea și definirea erorilor.....	83
I.4.5. Estimarea valorii adevărate a unei mărimi măsurate.....	86
II. STUDII EXPERIMENTALE.....	91
II.1. Obiectivele studiilor experimentale.....	91
II.2. Validarea și evaluarea statistică a performanțelor funcționării instrumentelor și a metodelor de analiză.....	93

II.2.1.	Materiale, aparatură și metode experimentale.....	93
II.2.1.1	Analiza parametrilor fizico-chimici folosiți în caracterizarea apelor studiate...	93
II.2.1.2.	Analiza parametrilor microbiologici folosiți în caracterizarea apelor studiate..	101
II.2.2.	Aspecte generale privind validarea unor metode analitice.....	106
II.2.2.1.	Studii privind validarea unei metode de determinare a anionilor din ape potabile prin cromatografia ionică de înaltă performanță – HPIC.....	114
II.2.2.2.	Studii privind validarea unei metode de determinare a cationilor din ape potabile prin cromatografia ionică de înaltă performanță - HPIC.....	139
II.2.2.3.	Studii privind validarea unei metode de determinare a pH-ului din ape potabile și ape subterane.....	169
II.2.2.4.	Studii privind validarea unei metode de determinare a conductivității electrice din ape potabile și ape subterane.....	175
II.3.	Determinarea indicatorilor fizico-chimici și microbiologici de calitate a apei potabile distribuită prin sisteme publice de alimentare și a apei subterane (surse necentralizate - fântâni) din România și Cipru.....	188
II.3.1.	Determinarea indicatorilor fizico-chimici și microbiologici de calitate a apei potabile distribuită prin sisteme publice de alimentare din România și Cipru.....	188
II.3.1.1.	Analiza fizico-chimică a apei potabile distribuită prin sisteme publice de alimentare – România.....	188
II.3.1.2.	Analiza fizico-chimică a apei potabile distribuită prin sisteme publice de alimentare – Cipru.....	204
II.3.1.3.	Analiza microbiologică a apei potabile distribuită prin sisteme publice de alimentare – România și Cipru	235
II.3.2.	Studiu comparativ al calității apelor freactice din România și Cipru utilizând modelele matematice predictive.....	242
II.3.2.1.	Introducere.....	242
II.3.2.2.	Studiu comparativ al calității apelor freactice din România și Cipru.....	244
II.4.	Implementarea sistemelor de siguranță și calitate în cadrul laboratoarelor de analize fizico- chimice și microbiologice în conformitate cu ISO 17025.....	263
II.4.1.	Importanța calității.....	263
II.4.2.	Conceptul de Management al Calității.....	265
II.4.3.	Organizația Internațională de Standardizare.....	268
II.4.4.	Elaborarea unei organigrame performante de concepție proprie pentru organizarea unui laborator de analize fizico-chimice.....	269
	CONCLUZII GENERALE ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE.....	274
	Bibliografie.....	285

INTRODUCERE

Apa este ceva special, este o cerință socială, constituie un element esențial pentru menținerea și dezvoltarea vieții pe planeta noastră.

Apa este un element al regenerării, al învierii și al tinereții. Prin consumul de apă se recapătă energia.

Teoretic pe Pământ ar fi destulă apă pentru omenire, pentru prezent și viitor. La o examinare mai detaliată se observă că apa este adesea la locul nepotrivit, la timpul nepotrivit, în forma nepotrivită sau cantitatea nepotrivită pentru necesitățile umane actuale, necesități care au evoluat adesea ignorând faptul că apa nu există oriunde, oricând, oricum și oricât pe planetă [1].

Apa este cel mai important aliment care nu poate fi înlocuit. Omul se poate lipsi în extremis de apă pentru alte folosințe, dar nu și de apa de băut. Rezistă timp destul de îndelungat fără mâncare, dar foarte puțin fără apă. Deși apa se găsește în diverse alimente, omul nu se poate lipsi de apa lichidă. De aceea pentru om cea mai importantă apă a fost, este și va fi **APA POTABILĂ** [2]. Și încă un lucru demn de remarcat: potolirea setei nu înseamnă neapărat că ne-am hidratat complet. De multe ori senzația de sete este confundată cu cea de foame. Lipsa apei ar putea duce la constipație, la creșterea riscului de infecții urinare sau de pietre la rinichi.

Nevoia de hidratare a organismului depinde de activitatea desfășurată, de mediul ambiant, dar și de vârsta sau de terenul patologic. Astfel, persoanele care lucrează într-un mediu călduros pierd mai multă apă decât în mod normal, de aceea și aportul trebuie să fie mai mare. Pe de altă parte, există boli, cum este diabetul, în care pierderile de lichide sunt foarte mari în jur de 8 litri pe zi. În ceea ce privește vârsta, copii sunt foarte sensibili la deshidratare, de aceea trebuie să bea lichide mai multe în perioadele caniculare. Pe măsură ce înaintază în vârstă, organismul se deshidratează, reacțiile metabolice se desfășoară mai greu, detoxifierea organismului este mai dificilă. Din acest motiv, apa este un prieten de nădejde al vârstei a treia [3].

În mod normal, o persoană elimină zilnic aproximativ 1,5 litri de apă pe cale renală, 750 mL prin transpirație, 400 mL prin respirație. Pentru a suplini aceste pierderi trebuie să bem apă. Echilibrul între aport și eliminare este obligatoriu, pentru că orice retenție de apă în organism poate însemna existența unei afecțiuni renale, cardiace, hepatice sau de altă natură [3].

De calitatea apei pe care o bem depinde în mod direct sănătatea noastră. Pentru a fi în siguranță, apa trebuie să fie potabilă. Conform normelor Uniunii Europene, apa este considerată potabilă dacă nu conține îngrășăminte chimice de sinteză, îngrășăminte naturale, pesticide. În apa de băut nu trebuie să existe substanțe de natură hormonală sau antibiotice, bacterii, virusuri sau paraziți. Sistemul de verificare al încărcăturii bacteriene a apei de băut trebuie respectat cu rigoare, altfel se riscă apariția unor tulburări digestive, și nu numai atât. Apa contaminată cu diferite substanțe poluante afectează deopotrivă ficatul, sistemul nervos, glandele endocrine [3,4].

Apa nu trebuie băută în timpul mesei și nici imediat după masă. De asemenea, apa trebuie băută în cantități mici, lent. Consumarea unei cantități mari de apă într-un timp foarte scurt provoacă diluarea bruscă a sucurilor gastrice și dezechilibre în funcționarea normală a organismului. Prea multă apă poate determina așa numita ‘intoxicație cu apă’. Simptomele sunt similare cu cele ale deshidratării: apatie, confuzie mentală, stări de amețeală, oboseală [3].

Nu e recomandat să se bea apă foarte rece, cu multă gheață. Conform filozofiei ayurvedice, consumul de alimente nu trebuie să se realizeze la temperaturi mai mici de 10°C și mai mari de 30°C. Într-o zi caniculară, un pahar de apă la 10 grade este perceput ca foarte rece. Dacă se bea brusc o cantitate mare de apă foarte rece, se poate intra în șoc termic, de aceea persoanele cu afecțiuni cardiovasculare trebuie să evite acest lucru. Apa contribuie la eliminarea toxinelor, la arderea grăsimilor. Consumul de apă este determinat în păstrarea volemiei (a volumului de sânge). Hidratare corespunzătoare crește capacitatea de concentrare și randamentul în special în timpul activităților fizice, diminuează riscul apariției bolilor de stomac și reduce iritarea cauzată de ingerarea medicamentelor. De asemenea, elimină excesul de sodiu [3].

În natură nu există apă pură; date fiind interacțiunile cu mediul, ea conține gaze, substanțe minerale și organice dizolvate în suspensie [1].

Chiar apa de ploaie, care ar trebui să fie cea mai curată apă naturală (devenită astfel printr-o distilare naturală) poate prezenta anumite impurități de tipul: CO₂, NH₃, sau chiar H₂S, SO₂ ca urmare a contactului prelungit cu aerul poluat.

În regiunile tropicale (ex. peninsula Indochina), apa de ploaie are o putere de dizolvare foarte mare. Specialiștii au calculat că apa de ploaie ce cade pe un hectar, pe parcursul unui an, conține aproximativ 8 kg HNO₃. În Brazilia, 50 g apă la m³ de ceață conține 15-18 mg H₂CO₃ și 19 mg HNO₃. Este o apă acidă ce atacă culturile de legume [3].

Pentru apa potabilă există de mult timp norme calitative. Pe măsură ce a progresat știința dar și poluarea s-a intensificat și diversificat, a crescut exigența și complexitatea standardelor, metodelor de analiză și control. Se afirmă astăzi că de regulă apa este cel mai bine cunoscut și monitorizat factor de mediu. Dar, chiar în țările dezvoltate s-a dovedit că nu s-a făcut încă destul și că standardele și reglementările trebuie periodic reconsiderate și actualizate, pentru a asigura sănătatea populației. Apa poate avea o mare influență asupra stării de sănătate a organismului uman.

Apa, element indispensabil vieții și activității omului, se constituie un important indicator al aprecierii gradului de civilizație și al posibilităților de dezvoltare pe care o localitate le oferă locuitorilor săi [3].

Fiecare țară sau regiune dintr-o țară are propriile norme de calitate. Totuși pe plan mondial se tinde spre o bază comună, rezultată din experiența și necesitățile tuturor. În acest sens Organizația Mondială a Sănătății a emis și reeditează periodic "Directivele pentru calitatea apei potabile", iar organisme internaționale precum Uniunea Europeană promovează și ele norme comune detaliat sau cel puțin orientative, cum ar fi Directiva 98/83/EEC privind calitatea apei destinate consumului uman [3].

Calitatea apei potabile, este reglementată de Legea nr. 311/2004 care completează Legea nr. 458/2002 (România) și de Legea nr. 87(I)/2001 (Cipru), aceste legi transpun Directiva 98/83/EC privind calitatea apei potabile.

Orice alterare fizică, chimică sau bacteriologică a apei peste o limită admisibilă stabilită, inclusiv depășirea nivelului natural de radioactivitate produsă direct sau indirect, cu activități umane care o fac improprie pentru o folosire normală, se numește *poluare a apei*.

Agricultura are o contribuție majoră la deteriorarea calității apei, datorită utilizării fertilizanților și a pesticidelor, care se infiltrează în pânza freatică.

Ca urmare, sursele de apă prezintă în componență, în foarte multe cazuri, compuși chimici cu potențial toxic, cu risc pentru sănătatea populației. În urma procesului de chimizare a agriculturii, a poluării determinate de industrie și zootehnie, numărul substanțelor toxice a crescut foarte mult și este în continuă creștere. Se au în vedere o serie de substanțe, cum ar fi nitrații, care, prin prezența lor peste anumite concentrații, produc intoxicații la nivelul organismului [5].

Apa potabilă trebuie să se încadreze în limitele impuse de 54 de indicatori (preluați la recomandările Organizației Mondiale a Sănătății), și anume: organoleptici, fizici, chimici, radioactivi, bacteriologici și biologici. Valorile acestor indicatori trebuie să fie controlate la ieșirea din stația de tratare, la intrarea în rețeaua de distribuție și la capăt de rețea.

Populația care nu beneficiază de apă din sistemul centralizat, se alimentează din fântâni. Apa din fântâni este în principiu bună direct pentru consum dacă apa freatică din zonă nu este contaminată și fântâna este bine construită și întreținută.

Dacă în România problemele legate de calitatea apei potabile au fost rezolvate în mare măsură sub tutela Agenției Naționale de Protecția Mediului, nu același lucru se poate spune despre Cipru. În această țară, problema apei potabile este una încă nerezolvată, neexistând suficiente surse naturale, motiv pentru care în marile orașe, cum este Nicosia sau în stațiunile sudice de agrement, de multe ori cantitatea de apă potabilă livrată populației este insuficientă.

Din acest motiv, administrațiile locale sunt nevoite să ia măsuri drastice pentru a depăși această situație: programe de livrare zilnice, între anumite ore, educarea populației prin sistemul de învățământ și mass – media privind risipa de apă potabilă, etc.

Aceasta este motivul pentru care, după ce s-a pus în funcțiune laboratorul de analize fizico-chimice și de cercetare, Gemanalysis Ltd., Nicosia, (laborator la a cărui organizare și punere în funcțiune am participat activ încă din faza de proiectare în calitate de director de calitate), printre primele cercetări pe care le-am efectuat au fost cele legate de măsurarea indicatorilor de calitate ai apei potabile și a celei din subteran din întreaga țară (Cipru).

De aici a apărut ideea temei prezentei lucrări, cercetările și studiile efectuate referindu-se la situația comparativă din România și Cipru cu privire la calitatea apei potabile. Având la dispoziție echipamente de ultimă generație în domeniul HPIC, după ce acestea au fost puse în funcțiune, pe baza metodologiilor adecvate, au fost utilizate cu competență pentru măsurătorile efectuate (conform cerințelor standardului ISO 17025:2005 - standard internațional de calitate) asupra indicatorilor de calitate ai apelor potabile și subterane din cele două țări.

În acest fel, contextul esențial al lucrării este legat direct de problemele actuale privind analiza calității apelor potabile și a consecințelor aferente legate de aceasta.

În lumina celor prezentate anterior, în lucrare este evidențiată o evaluare critică a principalelor aspecte fundamentale de tip chimic, fizico-chimic și microbiologic care au stat la baza cercetărilor experimentale și a contribuțiilor aduse în domeniu.

Cercetările teoretice efectuate în cadrul acestei lucrări, rezultatele experimentale obținute și prelucrarea acestora au urmărit în principal șase aspecte:

1. Aducerea unor contribuții personale la studiul posibilităților de îmbunătățire a indicatorilor de calitate ai apelor potabile din România și Cipru.

2. Abordarea prin prisma teoriei sistemelor și a principiilor fundamentale utilizate în ingineria chimică a problemelor legate de măsurarea indicatorilor de calitate ai apelor potabile în cele două țări.
3. Utilizarea avantajelor incontestabile ale tehnicilor de modelare matematică în vederea studierii dependențelor existente între indicatorii de calitate ai apelor potabile și subterane și o serie de parametri fizico-chimici și microbiologici.
4. Determinarea prin prelucrarea datelor experimentale a unor diagrame specifice pentru diferite categorii de ape naturale (diagramele Piper) din România și Cipru.
5. Elaborarea unor modele matematice statistice de predicție cu ajutorul cărora să se poată previziona modalități concrete de intervenții tehnice, tehnologice sau chimice, pentru îmbunătățirea și optimizarea valorilor indicatorilor de calitate ai apelor potabile atât din sistemele publice de alimentare, cât și a celor freatică în cele două țări.
6. Elaborarea unei organigrame performante de concepție proprie pentru organizarea și acreditarea unui laborator de analize fizico-chimice.

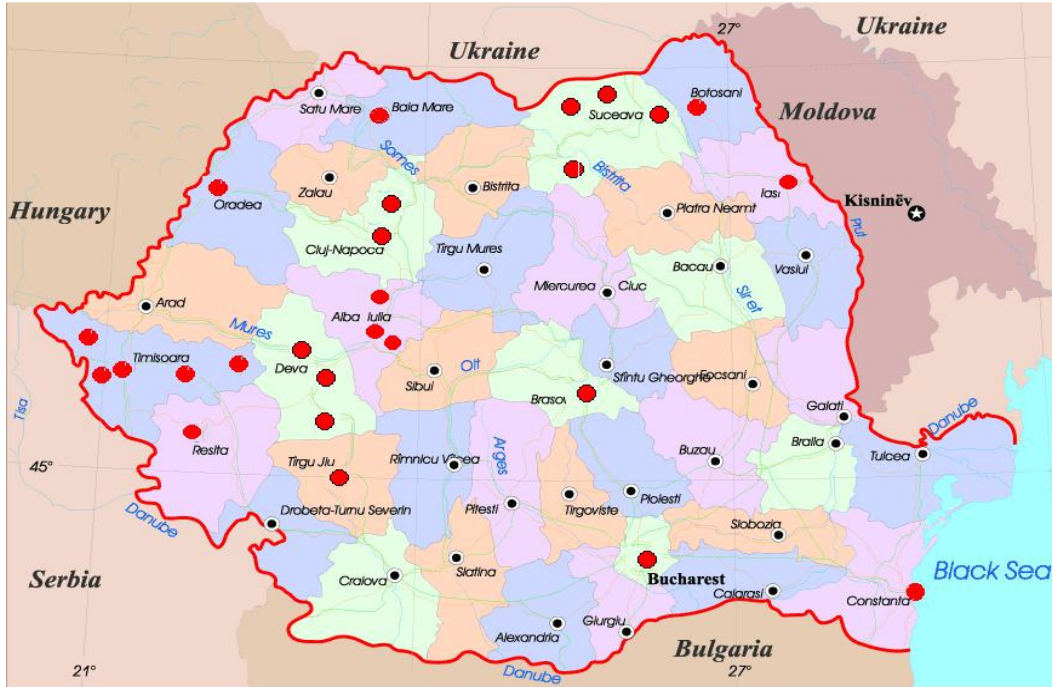
Îmbinând armonios aspecte interdisciplinare complexe și luând în considerare conținutul și modul de abordare al obiectivelor stabilite, al prelucrării rezultatelor experimentale, lucrarea încearcă să satisfacă cerințele actuale, să răspundă unor exigențe științifice și aplicative, atât din punct de vedere al teoriei sistemelor, al fundamentelor chimice, cât și din punct de vedere al aspectelor specifice legate de ingineria chimică implicate direct în problemele calității apelor potabile.

Nu în ultimul rând, trebuie specificat faptul că rezultatele științifice obținute în cadrul acestei lucrări pot fi transmise organelor abilitate administrative atât din România cât mai ales din Cipru, în vederea luării unor măsuri de către acestea pentru remedierea deficiențelor legate de alimentarea cu apă potabilă și evident îmbunătățirea calității acesteia.

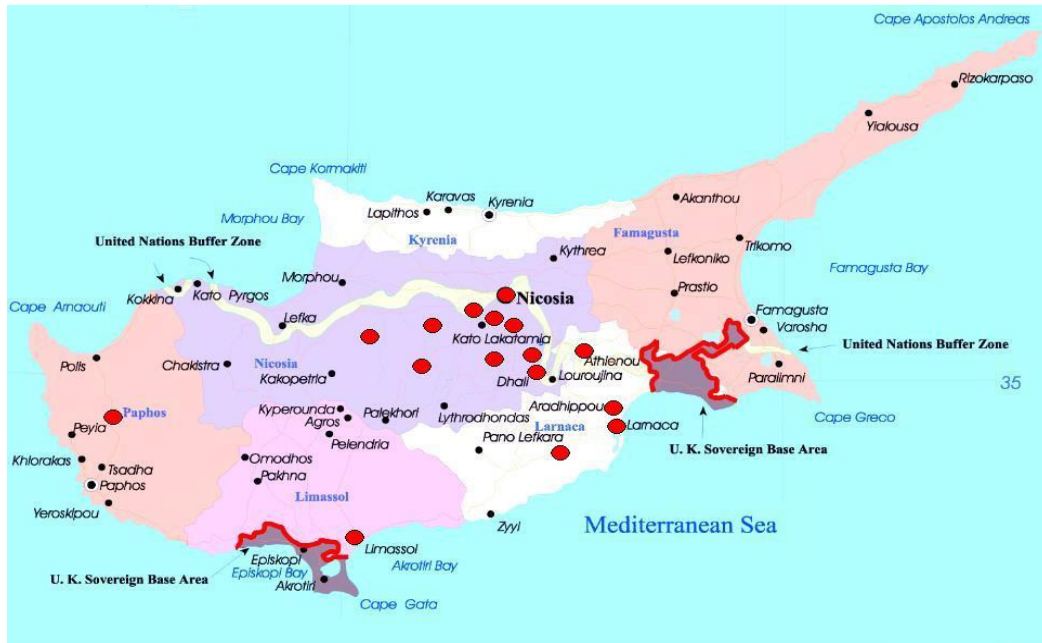
OBIECTIVELE GENERALE ALE LUCRĂRII

Principalele obiective ale lucrării sunt următoarele:

1. *Realizarea unei documentării bibliografice referitoare la tehnologiile de obținere a apelor potabile, precum și considerații generale asupra posibilităților de măsurare a parametrilor fizico-chimici în contextul monitorizării factorilor de mediu.*
2. *Documentarea bibliografică asupra legislației actuale și a normelor legale din România, Cipru și din Uniunea Europeană referitoare la proprietățile și calitățile obligatorii ale apelor potabile.*
3. *Documentare privind modelarea matematică și simularea numerică, ca modalități moderne de realizare a cunoașterii.*
4. *Considerații asupra conceptului de măsurare și a erorilor de măsurare.*
5. *Validarea și evaluarea statistică a performanțelor funcționării instrumentelor și a metodelor de analiză.*
6. *Determinarea indicatorilor fizico-chimici și microbiologici de calitate a apei potabile distribuită prin sisteme publice de alimentare și a apei subterane (surse necentralizate) din România și Cipru.*
7. *Studiu comparativ al calității apelor freatice din România și Cipru utilizând modelele matematice predictive.*
8. *Implementarea sistemelor de siguranță și calitate în cadrul laboratoarelor de analize fizico - chimice și microbiologice în conformitate cu ISO 17025:2005. Elaborarea unei organigrame performante de concepție proprie pentru organizarea și acreditarea unui laborator de analize fizico-chimice.*
9. *Prezentarea concluziilor generale și a contribuțiilor personale.*



Harta României – Localizarea surselor de apă subterană studiată



Harta Ciprului – Localizarea surselor de apă subterană studiată

I. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU

I.1. Considerații generale asupra posibilităților de măsurare a parametrilor fizico-chimici în contextul monitorizării factorilor de mediu

I.1.1. Poluarea apelor – preocupare majoră a epocii noastre

Ca o reacție la amploarea pe care a cunoscut-o dezvoltarea tehnologică în ultima vreme, societatea contemporană a devenit din ce în ce mai preocupată de asigurarea și menținerea sănătății oamenilor.

Tehnologiile moderne, calamitățile naturale, situațiile de criză distrug rapid capacitatea apei de a menține viața. Sursele de apă sunt tot mai mult contaminate, ca urmare a creșterii demografice și a evacuării necontrolate de ape industriale uzate sau de poluanți chimici din agricultură. În agricultura contemporană sunt folosite cantități foarte mari de erbicide, pesticide, îngrășăminte cu azotați etc., care ajung în lacuri, râuri sau surse subterane [6,7].

Literatura de specialitate menționează că, la nivel mondial, s-au descoperit deja peste 4 000 de compuși chimici în apa potabilă și tot mai multe asemenea substanțe ajung în ea. Spre exemplu, anual în SUA industria evacuează în atmosferă, în sol sau în apele de suprafață 4,5 miliarde de litri de poluanți chimici. Cu toate că există 60 de standarde emise de Agenția de Protecție a Mediului, monitorizările efectuate anual arată că în SUA aproximativ jumătate din sursele de apă pentru orașe depășesc valorile impuse de standardele federale de sănătate. În ultimii ani, aceste depășiri drastice au afectat peste 120 milioane de locuitori.

Cercetătorii au stabilit că operația de clorinare este folosită cel mai frecvent pentru corectarea indicatorilor microbiologici, deoarece se consideră că asigură o apă curată, pură și fără germeni patogeni [6].

Rareori există un oraș în care apa nu este dezinfectată sau sterilizată prin adaos de clor, compuși cu argint sau prin iradiere cu lămpi de cuarț. Dacă apa astfel tratată este băută în mod constant, multe dintre procesele care ar trebui să aibă loc pentru a realiza sterilizarea apei se petrec chiar în interiorul corpului uman. Din consumul constant al unei asemenea ape pot rezulta consecințe dramatice, constând în afecțiuni dintre cele mai grave, cum ar fi cancerul.

Când clorul din apă intră în contact cu materia organică, ajungând în corpul uman, formează diverși compuși halogenați. După unii cercetători, clorul este cel mai mare și mai dur “ucigaș” al timpurilor moderne, fiind o otravă insidioasă. Multe dintre studiile și cercetările din domeniul medical îl considerau inofensiv, însă în prezent constatările sunt cu totul altele,

ducând la concluzia că prin folosirea clorului la tratarea apei de băut se previn epidemii ale unor boli, dar se produc alte îmbolnăviri. Mai mult chiar, unii cercetători se încumetă să afirme că prin clorinare, practic, “se ucide apa” și, implicit, organismele obligate s-o bea. Prin consumul apei clorinate se realizează practic o sterilizare a sângelui, astfel pregătindu-ne noi înșine un teren propice pentru diverse afecțiuni.

Un puternic semnal de alarmă este tras, de asemenea, de către cercetători și în cazul prezenței fluorului în apă, care are consecințe la fel de dezastruoase ca și ale clorului. Din păcate, fluorinarea este folosită aproape la fel de frecvent ca și clorinarea [6].

Departamentul de Sănătate din Canada a arătat că procesul de purificare a apei trebuie îmbunătățit, pentru a elimina astfel riscurile de cancer determinate de prezența cloroformului rezultat ca produs secundar în procesul de clorinare. În ciuda acestor constatări, mulți oameni acordă încă o atenție redusă pentru apa pe care o beau. Societatea se așteaptă ca apa curată să fie permanent disponibilă la rețea. Apa tratată chimic cu clor și fluor este acceptată fără rețineri ca fiind cea mai bună, dar sănătatea și vitalitatea apei înseamnă mai mult decât îndepărtarea poluanților chimici. Apa însăși este un purtător de informație și această informație afectează direct sănătatea oamenilor. Unul dintre pionierii domeniului de cercetare a calității apelor este Samuel Hahnemann. Cunoscut astăzi ca ”părintele homeopatiei” S. Hahnemann consideră că bolile reprezintă o alterare a informației, care are loc la cel mai înalt nivel. În 1796 el descoperă principiile homeopatiei, care sunt “legi ale similitudinilor”. Dezvoltarea și acceptarea homeopatiei se bazează pe faptul că apa este un purtător de informație [6].

Afirmația că apa este capabilă să stocheze informații și să le transfere altor sisteme e susținută și de alți cercetători. Se consideră că apa contaminată poate fi purificată chimic și pot fi îndepărtate bacteriile, dar ea poate prezenta în continuare oscilații electromagnetice la anumite lungimi de undă. În plus, chiar după purificare, apa conține anumite semnale care pot fi nocive pentru sănătate. Se poate spune că apa are memorie. Odată impurificată cu metale grele, azotați etc., apa rămâne nocivă chiar după procesarea ei completă (prin tratament chimic sau prin filtrare), ca urmare a vibrațiilor, informațiilor care au fost stocate. Memoria fizică a apei a fost cercetată de numeroși experți în domeniu, care au confirmat această teorie prin experimente. Au fost studiate efectele unor substanțe în apa distilată, făcându-se în acest scop determinări la diluții repetate. Concluzia care se desprinde este aceea că există, fără nici o îndoială, o relație între informațiile stocate de apă și sănătate. În conformitate cu rezultatele studiilor, apa are memorie structurală și variabilitate structurală, datorită acestor proprietăți

fiind capabilă să stocheze informații pe o perioadă îndelungată de timp și să le transfere în corpul uman.

Cercetările efectuate pe plan mondial asupra subiectului sunt complexe și extrem de importante și captivante, dar societatea modernă are totuși nevoie permanentă de apă potabilă și, ca urmare a acestui fapt, se impune găsirea sistemului cel mai puțin agresiv de alimentare a populației cu apă potabilă [6].

Tehnologii actuale de obținere a apei potabile

Apa potabilă este apa utilizată în alimentația umană care satisface o serie de condiții fizico-chimice și organoleptice ce permit consumul fără a periclita sănătatea. Consumul zilnic de apă potabilă, raportat la numărul de locuitori, este mare, deoarece aceasta nu se utilizează numai pentru băut, ci și în cadrul activităților casnice, al serviciilor publice și în industria alimentară. Cu toate acestea, din consumul total de apă, apa potabilă are ponderea cea mai mică, dar de importanță primordială. Livrările și consumul de apă potabilă au crescut odată cu dezvoltarea urbanizării și creșterea gradului de industrializare a economiei [6].

Problema apei este grav afectată de două cauze:

- lipsa completă sau insuficiența lucrărilor care să facă posibilă folosirea în scopuri sociale și economice a întregului stoc de apă utilizabil al fluviilor, râurilor, lacurilor și apelor subterane, permițând aducerea apei în locurile necesare, în cantitatea și la timpul necesar;
- poluarea crescândă a apelor, atât a celor interioare, cât și a celor maritime și oceanice.

Cantitatea de apă necesară unui om pe zi variază în funcție de mediul în care trăiește, de nivelul de trai, de gradul de civilizație etc. Un om matur consumă zilnic, pentru băut, circa 35 g apă/kg de greutate corporală.

Apa potabilă se obține prin diverse tehnici de purificare, adoptate în funcție de numărul de consumatori, calitatea inițială a apei, tipul sursei (de adâncime sau de suprafață), modul de distribuire a apei către consumatori etc. Tehnologia clasică de obținere a apei potabile implică etape succesive de decantare, tratare chimică, filtrare (figura I.1), cu consumuri materiale, energetice și de manoperă foarte mari, aspecte care au determinat din ce în ce mai mult înlocuirea acestora cu tehnici moderne, performante, cum sunt procesele membranare [6,8].

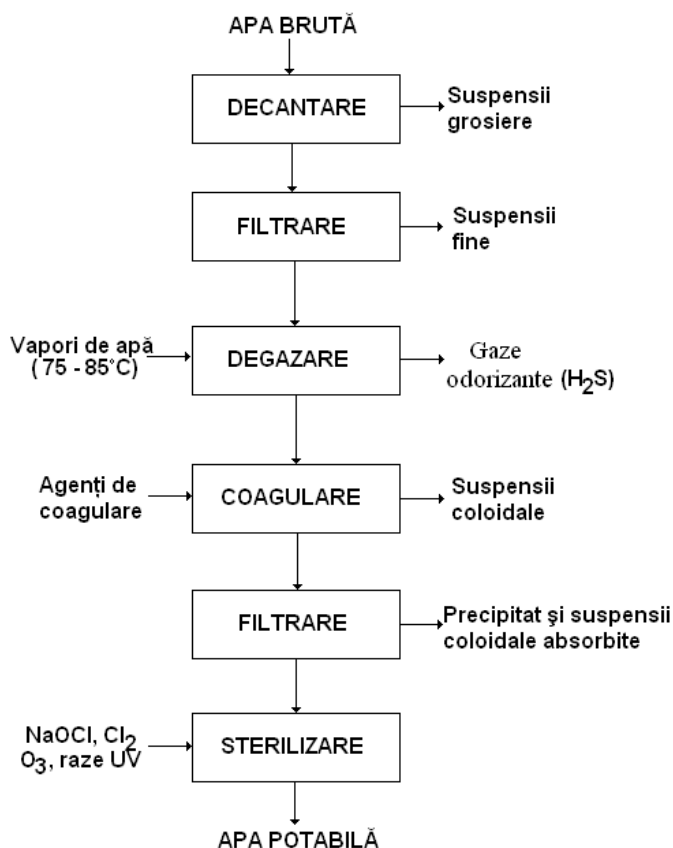


Figura I.1. Fluxul tehnologic de tratare a apelor potabile

Condițiile pe care trebuie să le satisfacă apa pentru a avea calitatea de "apă potabilă" sunt reglementate în fiecare țară de standarde care, în general, sunt elaborate pe baza prescripțiilor organizațiilor naționale și internaționale din domeniul sănătății umane (Ministerul Sănătății și Organizația Mondială a Sănătății).

În România, sursele de apă naturală sunt relativ sărace și distribuite neuniform în timp și spațiu. Ele sunt constituite din ape de suprafață (râuri interioare, lacuri naturale sau artificiale și fluviul Dunărea) și din ape subterane. Deși, Marea Neagră constituie o resursă de apă deosebit de importantă, ea nu poate fi deocamdată luată în considerare datorită dificultăților tehnice și economice de desalinizare a apei de mare [6].

În insula mediteraneană, Republica Cipru, nu există cursuri de apă permanente; doar câteva alpii inundă câmpia Mesaoria pe timpul primăverii, datorită ploilor căzute pe timpul iernii. Insula mai are câteva lacuri cu apă dulce și două lacuri cu apă sărată. Astfel, Cipru are resurse de apă limitate, ceea ce a intensificat preocuparea locuitorilor cu problema 'Lipsa apei

pe Pământ'. În perioada dezvoltării industriale intense aceste rezerve acvatice au fost supuse poluării rezultate din canalizări și deversări industriale.

Desalinizarea introdusă în anii '90 a pus capăt raționalizării, dar creșterea cererii și reducerea precipitațiilor a pus presiune pe resursele destul de slabe.

Apa acumulată din ploii se epuizează destul de repede, bazinele caselor rămân goale, apa se raționalizează. Nici o picătură de apă potabilă nu ajunge în mare, apa este colectată în rezervoare și bazine. Numai la hoteluri apa nu se oprește, deși turiștii sunt avertizați pe orice cale să o economisească. Nici nu contează prețul apei, problema este lipsa ei. În Cipru există trei stații de desalinizare a apei, dar apa rezultată nu este bună decât în scopuri casnice, nu se poate bea, nu se poate folosi la irigații. Rapoartele oficiale arată că precipitațiile în Cipru au scăzut cu circa 20 de procente în ultimii 35 de ani, un declin pe care experții îl atribuie schimbărilor climatice [9].

În România datele statistice arată că circa 80-85% din populația urbană și 10-15% din cea rurală este racordată la sisteme centralizate de alimentare cu apă, iar instalațiile de captare, transport, pompare, tratare, înmagazinare și distribuție asigură pe ansamblul țării un debit de apă de circa 115 - 120 m³/s. Acest debit s-a dovedit insuficient și de aceea s-a impus necesitatea promovării de noi tehnici și tehnologii de tratare și mărirea a capacității instalațiilor de distribuție a apei [6].

Instalațiile actuale utilizate pentru potabilizarea apei sunt fie uzate fizic, fie neeconomice, pentru rezolvarea problemelor de potabilizare a apei fiind necesare instalații noi, moderne, bazate pe procedee nepoluante și eficiente, cum sunt cele membranare.

În ceea ce privește obținerea apei potabile au existat cercetări în România, dar acestea au fost orientate spre tehnologiile clasice, în vederea modernizării acestora, funcționarea instalațiilor fiind abordată în condiții normale. S-au realizat instalații cu cartușe filtrante clasice, care ar putea rezolva parțial problemele legate de obținerea apei potabile [6].

În situații deosebite (calamități naturale, campanii militare, obiective strategice), producerea apei potabile impune o abordare diferită, prin faptul că necesită:

- asigurarea unui debit constant și la un nivel care să satisfacă necesarul de consum;
- utilizarea unor surse locale moderat sau puternic impurificate;
- producerea în locuri izolate, fără surse de alimentare cu energie;
- mobilitatea sistemelor de producere a apei potabile;
- asigurarea unei calități deosebite pentru aplicații de interes strategic.

Pentru a face față nevoilor mereu în creștere de apă potabilă, s-a impus ca soluție optimă utilizarea apelor de suprafață (în special a apelor de râu) ca surse de apă potabilă, deoarece apa din pânzele subterane s-a dovedit insuficientă față de cerințe. Apele de suprafață nu pot fi consumate ca atare, ci sunt supuse prelucrării în vederea corectării proprietăților fizico-chimice și biologice, pentru a se încadra în cerințele de calitate ale apei potabile.

Tehnologiile clasice de obținere a apei potabile prezintă o serie de dezavantaje, dintre care cele mai semnificative sunt [6]:

- instalațiile necesită suprafețe de teren foarte mari;
- apa potabilă obținută are calitate variabilă în timp, datorită modificărilor suferite de sursa primară în urma precipitațiilor, colmatării progresive a filtrelor cu nisip și dezvoltării unor microorganisme pe suprafață și în masa acestora;
- utilizează reactivi chimici pentru faza de coagulare, ducând la modificarea nedorită a conținutului de ioni;
- consumă cantități mari de agenți de dezinfecție (clor sau ozon);
- conduc uneori la contaminări excesive cu agent de dezinfecție (clor), cu efecte negative asupra consumatorilor.

Din aceste motive, s-au căutat soluții alternative la procedeele clasice, care să elimine aceste neajunsuri și, în special, să asigure o calitate superioară a apei potabile.

Tehnologii neconvenționale de obținere a apei potabile utilizând procese de membrană

Cercetările efectuate în ultimii ani au demonstrat că procedeele fizice de separare cu ajutorul membranelor pot rezolva eficient problema potabilizării apei. Interesul manifestat în prezent pentru tehnicile membranare se datorează posibilităților multiple de utilizare în diverse domenii de activitate, ca tehnologii neconvenționale ecologice. Simplitatea acestor procese (separări fizice, fără utilizarea unor adjuvanți chimici, a diverșilor compuși, pe baza diferențelor dintre dimensiunile acestora) determină alegerea lor în locul altor procese mai sofisticate și costisitoare [6].

Dezvoltarea proceselor membranare pentru tratarea apei reprezintă un pas major în evoluția tehnologiilor de purificare a acestui lichid vital. Procesele membranare constituie alternativa viabilă pentru rezolvarea numeroaselor probleme de potabilizare a apei, ele intervenind acolo unde tehnologiile clasice nu mai asigură indicii de calitate corespunzători, în conformitate cu standardele internaționale.

Caracteristicile membranelor (diametrul porilor de dimensiuni submicronice, porozitate, inerție chimică, rezistență mecanică etc.) permit să se rețină atât suspensiile coloidale, cât și substanțele dizolvate. Separarea este realizată datorită capacității membranelor de a favoriza transportul unei anumite componente din amestec. Performanțele obținute prin utilizarea tehnicilor membranare la tratarea surselor de ape poluate au demonstrat viabilitatea acestora, datorită avantajelor oferite față de procedeul clasic: compactizarea instalației, rapiditate la punerea în funcțiune, calitate constantă a apei, eliminarea reactivilor chimici folosiți la coagulare, micșorarea cantităților de reactivi folosiți la sterilizare [6].

Rezultatele cercetărilor din ultimii ani în domeniul obținerii și aplicării membranelor demonstrează că cele mai adecvate procese de corectare a indicatorilor fizico-chimici și bacteriologici ai apelor sunt microfiltrarea și ultrafiltrarea. Calitățile superioare ale apei și posibilitatea automatizării proceselor, oferite de sistemele membranare, asigură o garanție care nu se întâlnește la procesele clasice de tratare utilizate în prezent.

Pe plan internațional, tehnicile membranare s-au extins tot mai mult în domeniul obținerii apei potabile, realizându-se uzine de apă potabilă cu capacități ce ajung până la 2000 m³/zi (100 m³/h).

Tehnologiile cu membrane de microfiltrare (MF), ultrafiltrare (UF) și osmoză inversă (OI) au fost studiate pentru obținerea apei potabile atât din surse de suprafață, cât și din ape subterane.

În Franța funcționează din 1988 la Amoncourt o instalație cu membrane polimerice de UF, echipată cu module având o suprafață de filtrare de 7 m². Din 1990 funcționează o altă instalație, de 100 m³/h în localitatea Saint Maurice de Chateauneuf, cu o populație de 10.000 locuitori, echipată cu module de MF, elementul filtrant fiind membrana ceramică tip KERASEP™, fabricată de firma TECH-SEP.

Pe baza cercetărilor efectuate de Universitatea de Știință și Tehnică din Montpellier, Regiunea Languedoc – Rousillon, s-au realizat, începând cu 1989, alte 10 instalații cu capacități variind între 7 – 120 m³/h, echipate în special cu membrane anorganice tip MEMBRALOX.

Alte sisteme de tratare a apei pentru potabilizare, utilizând procese membranare, funcționează în Anglia, lângă Mianus River, Greenwich, prelucrând circa 15 m³/zi; în SUA, ajungând la debite cuprinse între 160 – 10.000 m³/zi, utilizând membrane de nanofiltrare; în Japonia, la nivel pilot, utilizând membrane NEOSEPTA, produse de TOKUYAMA SODA Ltd, membrane de electro-dializă care reduc conținutul de nitrați din apă până la 30 – 40 mg/l.

În România, cercetările efectuate la centrul de cercetare pentru materiale macromoleculare și membrane, unitate specializată în obținerea de membrane și studiul proceselor de membrană, au condus la realizarea de membrane de microfiltrare și ultrafiltrare din care au fost realizate cartușe filtrante în două configurații: pliată și spiralată. Membranele realizate au făcut obiectul unei Diplome de Excelență în Cercetare acordată de Agenția Națională pentru Știință, Tehnologie și Inovare în cadrul Târgului Realizărilor Științei și Inventicii Românești – SIR 2000.

De asemenea, s-au realizat prototipuri de module și configurații de instalații pentru obținerea apei potabile destinată colectivităților izolate, microcolectivităților urbane, gospodăriilor individuale, având ca element de bază cartușe filtrante membranare.

Prepararea membranelor și a cartușelor filtrante reprezintă o activitate complexă, implicând cunoștințe de tehnologie organică, chimie fizică, știința materialelor, mecanică. Astfel, trebuie studiate:

- diagrama de fază a sistemului pseudoternar polimer-solvent-nesolvent pentru obținerea membranelor microporoase prin tehnica inversiei de fază;
- caracterizarea membranelor din punct de vedere structural și al transportului de fluide;
- alegerea materialelor textile, țesute și nețesute, utilizate ca suport al membranelor.

Ca urmare a raportului favorabil între costul lor și performanțele care pot fi obținute, membranele permit aplicații promițătoare în diversele domenii în care se aplică procesele de tratare a apei. Este posibilă diversificarea gamei de echipamente tip module de microfiltrare, ultrafiltrare sau osmoză inversă, cu diferite geometrii ale plăcilor portmembrană (pătrată, dreptunghiulară, circulară, elipsoidală), cu diverse dimensiuni și regimuri de curgere (tip piston, curgere tangențială, curgere pulsatorie).

Dezavantajul major al procedeelelor membranare este constituit de limitarea debitului de apă tratată de suprafață filtrantă a membranei. Din acest motiv, tehnicile membranare sunt recomandate pentru asigurarea apei potabile destinate colectivităților mici (populație maximă 15.000 locuitori) [6,11].

Impactul tehnologiilor neconvenționale de potabilizare a apei

Tehnologiile neconvenționale de tratare a apelor în vederea potabilizării, bazate pe procedee membranare, au un impact economico-social considerabil, precum și un impact pozitiv asupra mediului înconjurător.

Elementele sistemelor de potabilizare prin tehnici membranare pot fi realizate de către întreprinderi mici și mijlocii, creându-se locuri de muncă cu valoare adăugată mare, iar introducerea pe scară largă a instalațiilor de obținere a apei potabile prin tehnologiile neconvenționale membranare va contribui la siguranța alimentară și sanitară a populației, în special a celei din locuri izolate (ex. Delta Dunării - România), dar și a populației generale în situații de criză.

Instalațiile de potabilizare prin filtrare cu membrane permit o monitorizare mai bună, mai completă și mai facilă a surselor de apă [6].

I.1.2. Metode de analiză

Necesitatea satisfacerii nevoilor multiple i-a impus omului, aflat în contact strâns cu mediul înconjurător, că încă din cele mai vechi timpuri să acumuleze anumite cunoștințe care să îi permită să recunoască diferitele obiecte (substanțe) din jurul său, să stabilească identitatea lor. Activitatea sa de toate zilele îl obligă să-și pună des întrebarea ‘din ce este făcut?’ și să caute să dea un răspuns cât mai exact la această întrebare. Și astăzi chimistul se află adeseori în fața unor întrebări similare, fiind interesat în rezolvarea de probleme legate de cunoașterea compoziției substanțelor.

S-a dovedit pe nenumărate cazuri practice că înțelegerea și cunoașterea mai profundă, pe baza datelor obținute prin analizele fizico-chimice, a fenomenelor din practică a dus la perfecționarea continuă a performanțelor organizațiilor (instituțiilor guvernamentale sau firmelor private), ale produselor, materialelor sau tehnologiilor. De aceea, instrumentelor analitice (sau aparatelor cu care se execută măsurătorile) li s-a asigurat pe plan mondial un loc important în știință și tehnică, laboratoare de criminalistică, laboratoare clinice, în industria sau comerțul de mare tonaj și nu în ultimul rând în domeniul monitorizării poluanților mediului. Îmbunătățirile au făcut instrumentele mai complexe, dar mai simplu de stăpânit, de regulă asistate de un calculator sau un microprocesor [11].

Schematic, un proces prin care se obțin analize chimice are o structură asemănătoare cu un flux tehnologic (figura I.2). Se remarcă faptul că rezultatul unui astfel de flux este o informație, adică un rezultat însoțit de o eroare.

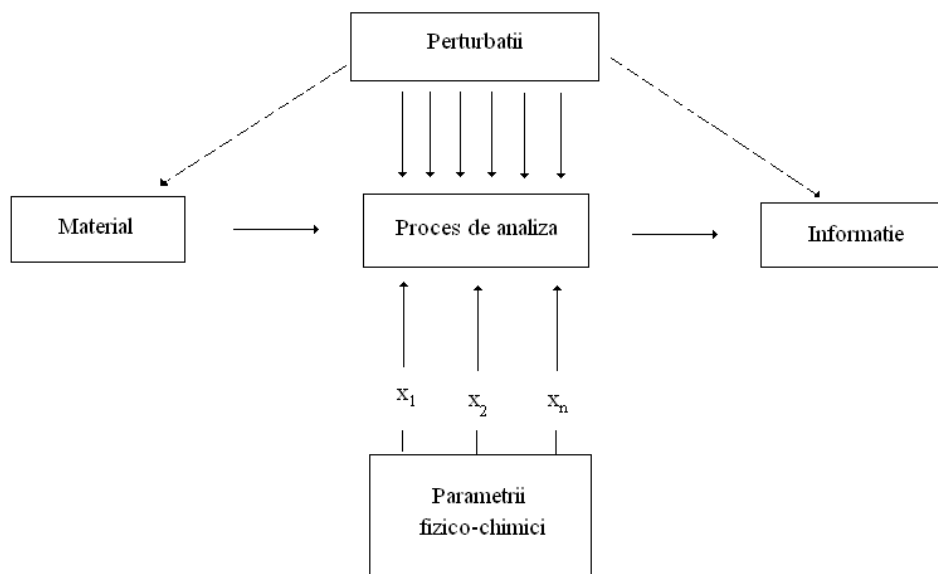


Figura I.2. Schema bloc a unui proces de analiză

Analiza chimică este metoda principală de investigație în toate domeniile științei care au tangență mai mare sau mai mică cu chimia. Astfel, analiza chimică este utilizată în analiza mediului înconjurător, microbiologie, geologie, științe medicale, agronomice și tehnice, precum și în industriile din toate domeniile.

Analiza chimică are la bază un principiu fundamental, care presupune obținerea și prelucrarea tuturor informațiilor ce permit identificarea substanțelor sau componentelor probelor de analizat - așa numitele informații analitice.

Din punct de vedere operațional o analiză completă implică următoarele etape principale:

- a. Cunoașterea în condiții experimentale a anumitor parametrii de natură chimică și fizică ai sistemului examinat și ai măsurătorilor efectuate ca de exemplu: mărimea probei, temperatura și pH-ul de determinare, exactitatea cerută, forma și natura electrozilor sau creuzetelor, sursa de excitate, modul de transformare al unor mărimi caracteristice sistemului în semnale electrice, magnetice, sau chiar compoziția chimică a sistemului în unele cazuri.

- b. Stabilirea semnalelor de intrare care reprezintă acțiunea chimică sau fizico - chimică, eventual numai fizică (curent, potențial de electrod, radiație electromagnetică etc.) ce se aplică sistemului cu scopul de a perturba starea lui inițială de echilibru, generând și susținând acele fenomene care stau la baza măsurătorii. De obicei, natura semnalului de intrare utilizat stă la baza clasificării metodelor de analiză, deosebindu-se metode chimice, fizico-chimice sau numai fizice.

- c. Monitorizarea răspunsului sau a semnalului de ieșire al sistemului care reprezintă totalitatea fenomenelor ce se produc în sistem sub acțiunea semnalului de intrare inclusiv modificările acestuia din urmă. Răspunsul sistemului nu are întotdeauna un caracter de semnal măsurabil, transformarea răspunsului în astfel de semnal făcându-se prin traductori.

- d. Determinarea caracteristicilor specifice semnalului de ieșire. Dintre semnalele de ieșire, pentru măsurători cantitative, se aleg acelea care dau informațiile cele mai utile, prezintă sensibilitatea și selectivitatea maximă, se pot măsura cu precizie și se pot interpreta teoretic. Aceste semnale se numesc *semnale analitice* sau *semnale utile*, restul semnalelor fiind neutilizabile [11,12].

Compoziția unei substanțe poate fi stabilită, iar caracterizarea ei poate fi făcută sub două aspecte principial diferite. Sub aspect calitativ, cu scopul de a identifica natura speciilor chimice, atomi, ionii, moleculele componente. Pe de altă parte substanțele pot fi studiate sub aspect cantitativ determinând cantitatea relativă a componenților identificați în cursul analizei calitative [13].

Analiza chimică calitativă precede întotdeauna analiza chimică cantitativă. Metodele utilizate în analiza chimică cantitativă sunt:

1. Metode chimice; acestea fiind:
 - Metoda titrimetrică (volumetrică);
 - Metoda gravimetrică.

2. Metode instrumentale de analiză, fizice și fizico-chimice, sunt numeroase; ele utilizează diferite instrumente de măsurare și înregistrare.

Metodele chimice de analiză cantitativă (titrimetrică și gravimetrică) corespund în general determinărilor la scară macro, masa probei analizate fiind de ordinul decigramelor în

timp ce metodele instrumentale sunt utilizate pentru determinări cantitative începând cu scara semimicro și pentru analiza componentelor în urme [14,15].

Știința mediului înconjurător se ocupă cu studiul schimbărilor chimice, fizice și biologice care au loc prin contaminarea sau modificarea naturii fizice și biologice a apei, aerului, solului, produselor alimentare și deșeurilor [16-18]. Analiza acestora reflectă măsura în care aceste transformări au fost provocate de oameni.

În aer, *metodele analitice* au arătat că aproximativ 15% din praful ce se depune și aproximativ 25% din particulele în suspensie existente reprezintă poluanți de origine naturală. Procentajul exact variază în funcție de regiunea din care se iau probele [11,19,20]. Studiul proceselor de ardere a combustibililor ca poluanți ai aerului sunt de asemenea o preocupare foarte importantă [21-23].

Dezvoltarea *metodelor analitice de separare, identificare și determinare* a furnizat informații prețioase privind prezența în aer a unor particule poluante ca: var, calcar, praf de ciment, cocs, hidrocarburi policiclice aromatice provenite din *cocsificare* [24], oxizi de fier de la topirea minereurilor și fluoruri de la procesele metalurgice [25-27]. Au mai fost puse în evidență asfalturi, solvenți, monomeri sintetici, cauciucuri butilice și negru de fum. Alți poluanți sunt: pulberea de cenușă de la termocentralele electrice care utilizează cărbune sau particule de zgură rezultate din diferite procese industriale [28,29]. Acestei liste complexe de poluanți i se pot adăuga poluanți gazoși ai aerului și particulele datorate unei poluări locale sau accidentale.

Apa este un sistem la fel de complex ca și aerul atunci când este analizată pentru determinarea componentilor poluanți. Ca și în studiul aerului, chimia analitică a jucat un rol important în studiul poluării apei.

Operația de măsurare este fundamentală în analiză. O măsurare simplă poate implica proprietăți ca: masă, intensitate de curent, tensiune, volum sau timp [30-34].

Alte proprietăți măsurate în vederea unor analize chimice sunt: absorbția sau emisia de energie [35-37], rotația optică [38], indicele de refracție [39], constanta de echilibru [40] constanta vitezei de reacție [41,42], energia de activare [43] sau căldura de reacție [11,44,45]. Oricât de simple sau complexe ar fi aceste măsurători, siguranța, utilitatea, precizia, interpretarea rezultatelor și realizarea lor depind de analist, care trebuie să fie preocupat nu numai de efectuarea analizei, ci și de cum, de ce și unde se utilizează în final rezultatele obținute. Analistul are obligația de a efectua determinări bazate pe procedee sigure, reproductibile și verificate.

Procedeu analitic și alegerea unei metode de analiză

Prima etapă în realizarea unui procedeu analitic o constituie *stabilirea obiectivului* care se urmărește. Numai identificând clar scopul propus, se poate imagina o *cale logică* care să conducă la rezolvarea corectă a problemei [11,46,47].

Se pot pune mai multe întrebări. De exemplu: Ce fel de probă este: organică sau anorganică? Ce informație se caută? Care este precizia cerută? Este o probă mare sau una mică? Componentii de interes sunt majoritari în probă sau sunt constituenții minori? Ce obstacole există? Câte probe trebuie să fie analizate? Există echipament și personal corespunzător?

O sarcină importantă care-i revine analistului este de a alege o metodă analitică care să conducă la *cea mai bună rezolvare a scopului urmărit* [11,48].

Există cazuri în care libertatea de alegere este limitată; analizele privind apa sau produsele farmaceutice trebuie să fie efectuate prin procedee aprobate de standardele legale [49]. Odată ce este definit obiectivul analizei, trebuie ca la alegerea metodei de analiză să se precizeze o serie de factori cum sunt: domeniul de concentrație, precizia și sensibilitatea cerută, selectivitatea și rapiditatea. În funcție de cantitatea aproximativă de substanță care trebuie determinată dintr-o probă, metodele analitice se pot clasifica (tabelul I.1):

Tabelul I.1. Clasificarea metodelor analitice în funcție de cantitatea de determinat

Metoda analitică	Mărimea aproximativă
Macro	100 mg
Semimicro	10 mg
Micro	1 mg
Ultramicro	1 μg
Submicro	10 ⁻² μg

În conformitate cu această clasificare, *metodele chimice* se pretează cel mai bine la determinarea macrocantităților, iar *metodele instrumentale* pentru microcantități.

Pentru a putea fi comparate cu alte metode de analiză, în vederea înlocuirii sau perfecționării acestora, procedeele de monitorizare sunt individualizate prin caracteristici proprii, dintre care amintim pe cele mai frecvent utilizate: *exactitatea, precizia, selectivitatea, sensibilitatea, limita de detecție, durata, costul* [11].

Evidența analizelor

Activitatea de laborator este reflectată în registre de analize. Acestea sunt registre, cu pagini numerotate, în care se trec toate rezultatele analizelor efectuate și semnătura

executantului sau a celui ce răspunde de analiza respectivă. În mod obligatoriu se înregistrează data și ora primirii probei, numele celui ce a efectuat analiza, rezultatul, data și ora eliberării buletinului de analiză. Caietele de laborator, folosite de fiecare co-participant la execuția analizei chimice, conțin, pe zile: măsurători, cântăriri, calcule etc. se numerotează de asemenea, pagină cu pagină, și se păstrează în arhivă. Același sistem este valabil în cazul monitorizărilor, cu deosebirea că datele nu se mai păstrează doar pe hârtie ci și în memoriile calculatoarelor, în așa numitele baze de date. Pentru a se putea verifica rezultatele analizelor, în caz de litigii ulterioare referitoare la calitatea probelor ce fac obiectul analizei, fiecare laborator are obligația de a lua o astfel de cantitate de probă de analizat încât pentru analiză să nu se folosească decât cel mult un sfert din cantitatea luată. De asemenea, are obligația să păstreze restul probei un anumit timp (fiecare laborator își stabilește timpul de păstrare a probelor), astfel ca proba să nu-și modifice compoziția în acest timp. Este bine ca probele să fie păstrate în vase speciale, închise și care se deschid în vederea unei noi analize numai în prezența tuturor părților interesate. În cazul unor probe prelevate din mediu, concentrațiile coborâte fac practic imposibil acest deziderat.

Buletinul de analiză reprezintă actul prin care este certificată compoziția sau calitatea oricărui material, primit pentru analiză de către un laborator [11].

Standarde analitice

În vederea obținerii unor rezultate ale analizelor care să poată fi valabile pentru mai multe unități (firme, instituții sau unități economice) pe teritoriul unei țări sau al unui grup de țări, de regulă analizele se fac prin metode verificate și adaptate la probe de o anumită categorie. De exemplu, cuprul din oțel sau cuprul din părul uman se aseamănă în principiu dar rețetele diferă din mai multe puncte de vedere. În prezent în țările avansate există organizații care studiază și verifică metodele de analiză pentru cele mai diverse grupuri materiale. Cele mai potrivite metode sunt recomandate a fi utilizate în toate laboratoarele de același tip din țara respectivă. Aceste metode se numesc metode standardizate și sunt publicate. Acestea prevăd toate operațiunile, modul de determinare a fiecărui component – inclusiv formula de calcul (fără a se da explicații privind principiile) sau instrumentul necesar. Există standarde care se ocupă cu aspecte comune mai multor metode de analiză cum ar fi luarea probei medii pentru diferite materiale, de exemplu probe de apă. În cazul în care nu s-au elaborat încă rețete standard, fiind vorba de un produs nou, analizele se fac pe baza unei norme interne stabilite de comun acord între producătorul și beneficiarul

respectivei analize. Colecția de metode unanim acceptate formează un sistem de standarde de analiză chimică și acestea sunt denumite diferit în funcție de țară. De exemplu, ASTM în SUA, DIN în Germania, iar în ultimul timp, pentru Comunitatea Europeană, standardele ISO [11].

I.1.3. Principiile teoretice care stau la baza funcționării analizoarelor automate de gaze și lichide

În industria chimică, este necesară automatizarea producției, deoarece procesele tehnologice sunt foarte complexe și se disting prin rapiditatea desfășurării, printr-o înaltă sensibilitate la perturbarea regimului stabilit, prin nocivitate, prin pericolul de explozie și de incendiu. În multe ramuri industriale se folosesc presiuni și temperaturi înalte, care creează dificultăți suplimentare pentru conducerea proceselor și pericol de accidente pentru personalul de deservire [50].

Introducerea automatizării asigură progresul în continuare în industria chimică și ritmuri mari de creștere a productivității muncii.

Controlul automat constituie prima și cea mai importantă verigă în automatizarea procesului de producție, deoarece pentru menținerea regimului de producție stabilit este necesar să se cunoască valorile curente ale parametrilor care determină acest regim. Despre rolul și importanța tehnicii măsurărilor, D. I. Mendeleev (1834-1907) scria: ‘.....știința începe.....acolo unde începe măsurarea’.

Ideea creării mecanismelor și a dispozitivelor care efectuează, fără participarea omului, anumite operații de lucru, a apărut încă în antichitate. Nivelul scăzut al dezvoltării tehnicii din acele timpuri excludea însă posibilitatea aplicării practice a mașinilor automate [50-53].

În lumina teoriei sistemelor, la modul general, automatizarea unui proces tehnologic constă în dotarea instalației cu anumite echipamente tehnice speciale în vederea efectuării automate a operației de conducere a acestuia în condiții prestabilite [54-62].

Automatizarea poate fi implementă în variante numeroase de realizare, funcție de următorii parametri:

- Natura procesului automatizat;
- Gradul de cunoaștere sau cantitatea de informație avută la dispoziție, referitoare la procesul tehnologic respectiv;
- Echipamente tehnice puse la dispoziție de firmele producătoare;

- Gradul de pregătire profesională a personalului de proiectare și de exploatare.

Indiferent de varianta de realizare, întotdeauna automatizarea este și o problemă de optimizare. Când se implementează o operație de automatizare în vederea obținerii unor performanțe ridicate ale procesului tehnologic, trebuie să fie aleasă soluția optimă de automatizare, trebuie să fie alese echipamente tehnice optime și trebuie să se aleagă operarea optimă a echipamentelor tehnice.

Oricare ar fi varianta de conducere adoptată, aprecierea stării optime și implicit eficienței procesului condus se face, de obicei, după valoarea unei funcții denumită funcție de performanță, funcție obiectiv, funcție scop sau criteriu de performanță [63-66].

Una dintre cele mai importante funcții de performanță este așa numita '*Funcție a calității*', care trebuie să prezinte o valoare cât mai ridicată. Aceasta este exprimată matematic cu o relație de forma [64,65]:

$$F_{cal.} = \sum_{i=1}^n \frac{P_i}{(y_i^* - y_i)^2} \quad (I.1)$$

unde:

- p_i – coeficientul de pondere al produsului din sortimentul i ;
- y_i^* – calitatea sau valoarea dorită pentru o anumită proprietate sau un anumit parametru a produsului din sortimentul i ;
- y_i - calitatea sau valoarea efectivă pentru o anumită proprietate sau un anumit parametru a produsului din sortimentul i .

Procesele tehnologice industriale constau din prelucrări de materii prime, care includ nu numai schimbări de stare fizică, dar și modificări ale compoziției chimice. Pe când procesele de fabricație industriale cuprind prelucrări de substanțe sub o formă microscopică, modificările în compoziția chimică au loc la o scară microscopică, ele constând din interacțiuni între atomi și molecule. Pentru a se garanta calitatea cerută produselor industriale, este necesară asigurarea unor anumite compoziții chimice intermediare și finale ale substanțelor care intervin într-un proces de fabricație, de obținere a unor informații de acest fel fiind condiționate și problemele de automatizare convențională și complexă respective. Ca atare, cunoașterea stării chimice și a compoziției unei anumite probe analizate, care presupune identificarea componentelor elementari și a proporțiilor în care se găsesc aceștia în

proba respectivă, reprezintă informații de mare importanță actuală, pentru a căror obținere s-a construit, o mare varietate de aparatură automată de măsurare.

Dezvoltarea impetuoasă și perfecționarea continuă a diferitelor industrii, în care apar transformări de substanțe gazoase, lichide sau solide însoțite de modificări de concentrații, duc la necesitatea creșterii continue a preciziei și a siguranței în funcționarea aparatelor și metodelor de măsurare [67].

Analizoare automate. Generalități

Pentru asigurarea unei desfășurări corecte a tuturor proceselor tehnologice este necesar să se controleze compoziția și calitatea materialelor inițiale, a semifabricatelor și a produsului finit. Principala metodă de control, în acest caz, o constituie analiza chimică de laborator [63].

Această analiză însă, necesită mult timp și nu asigură conducerea operativă a proceselor tehnologice din industria chimică modernă [68].

Continuitatea și viteza mare a proceselor tehnologice sunt incompatibile cu efectuarea relativ lentă a analizelor de laborator; întârzierea rezultatelor acestor analize poate să ducă la dereglarea întregului proces de fabricație [65,68].

Pentru comanda sigură și optimizarea proceselor de fabricație apare nevoia unui control curent, cu ajutorul unor aparate automate cu acționare continuă, care permit să se obțină datele necesare cu o întârziere minimă.

Funcționarea acestor aparate se bazează în majoritatea cazurilor pe metode fizice, chimice sau fizico-chimice, care asigură controlul compoziției și al calității materialelor din diferite ramuri ale industriei chimice [63,68].

Controlul industrial automat este ușurat prin faptul că întotdeauna este cunoscută în prealabil compoziția generală a materialului și, este necesar să se determine, de obicei valoarea concentrației unuia sau a câtorva dintre componentele al căror conținut poate să oscileze între limite relativ înguste

Problema măsurării cu precizie a concentrațiilor de lichide și gaze se pune frecvent și în activitatea de cercetare în foarte multe domenii științifice [69]. Ca atare, foarte des, în instalații de laborator și pilot sunt necesare aparate sau dispozitive cu care să se poată măsura concentrația unor substanțe. Aparatura de măsurare destinată acestor scopuri mai sus amintite este cunoscută în general sub numele de *analizoare* [70].

Prin *analizor* se înțelege un aparat de măsurare, care indică conținutul calitativ sau cantitativ al materialului de analizat (gaz, lichid sau solid) pe baza măsurării parametrilor ce caracterizează proprietățile fizice, chimice sau fizico-chimice ale acestuia [63,68,71,72].

Clasificarea analizoarelor automate

Funcționarea analizoarelor poate fi on-line sau off-line, automată sau semiautomată.

Analizoarele automate intră în categoria dispozitivelor complet automate, începând cu prelevarea probelor și terminând cu obținerea semnalului de ieșire. Acestea pot fi utilizate în calitate de elemente sensibile ale unor sisteme de reglare automată sau la sisteme de semnalizare [68,73].

Analizoarele semiautomate au un grad mai redus de automatizare, în funcționarea lor necesitând deservire manuală fie la prelevarea probelor, fie la obținerea rezultatelor analizei. Aceste aparate nu se pot utiliza în cadrul unor sisteme de reglare automată.

Ramura tehnicii de măsurare care se ocupă cu metodele de analiză și cu studiul principiilor constructive și funcționale ale analizoarelor automate cu funcționare continuă se numește analiză automată continuă [68] .

Având în vedere importanța deosebită a cunoașterii compoziției substanțelor în stare gazoasă, lichidă, problemă pusă nu numai în industria chimică ci aproape în toate domeniile vieții materiale, studiul metodelor și aparatelor destinate analizei, elaborarea continuă a unor metode și aparate noi, precum și cercetarea intensă în scopul îmbunătățirii caracteristicilor constructive și funcționale, a ridicării performanțelor acestora, constituie o preocupare continuă a cercetătorilor din întreaga lume.

Majoritatea metodelor de analiză a gazelor respectiv a lichidelor sunt metode fizice, care se bazează pe măsurarea unui parametru fizic sau fizico-chimic.

Se pune problema determinării concentrației în amestec a unui singur component care poartă denumirea de componentul determinat.

Concentrația componentului determinat în amestecul gazos de analizat se poate exprima în trei feluri [68]:

- concentrația masică - este un mod de exprimare a compoziției unui amestec sau a unei soluții ce constă în raportul dintre masa unui component dintr-un amestec și volumul amestecului;
- concentrația volumică – este numărul volumelor de gaz determinat care se află în 100 volume de amestec;

- concentrația în părți de volum – este volumul gazului determinat în diferite volume de amestec.

În funcție de conținutul său volumic în amestecul gazos concentrația componentului determinat poate fi o:

- macroconcentrație (0.01-100 %);
- microconcentrație (10^{-4} -0.01);
- ultramicroconcentrația ($< 10^{-4}$ %).

Analizoarele automate de gaze și lichide se pot clasifica după următoarele criterii [63,68]:

- numărul componentelor determinați;
- principiul de funcționare;
- după metoda fizico-chimică de analiză.

În funcție de numărul de componente determinați, analizoarele de gaze și lichide se împart în 2 grupe:

- analizoare pentru un singur component;
- analizoare pentru mai multe componente.

Analizoarele din prima grupă măsoară concentrația unui singur component din amestec și acestea pot fi analizoare care au la bază metode optice de analiză [63,68].

Analizoarele pentru mai mulți componente determină concomitent sau alternativ concentrațiile mai multor componente din amestecul supus analizei. Din această categorie fac parte cromatografele, spectrometrele de absorbție-emisie, polarografele [63,68].

Aparatele automate de analiză pot fi clasificate după principiul de funcționare în:

1. analizoare bazate pe principii fizice;
2. analizoare bazate pe principii chimice;
3. analizoare bazate pe principii fizico-chimice.

1. *Analizoarele fizice*, redau concentrația unui singur component, prin măsurarea unei mărimi fizice oarecare, care depinde după o anumită lege de conținutul chimic al substanței de analizat.

Proprietatea importantă a acestor analizoare constă în aceea că, la măsurare, nu are loc o modificare cantitativă sau calitativă a amestecului de analizat.

Avantajele analizoarelor din această grupă îl constituie faptul că prezintă constante de timp mici și nu necesită prezența unor reactivi ajutători (gaze sau lichide).

Dezavantajele analizoarelor fizice sunt legate de faptul că valoarea mărimii fizice considerate, în general, depinde într-o măsură mai mare sau mai mică de presiune, temperatură și de concentrație [68].

Din această categorie de analizoare fac parte cele care măsoară concentrația prin intermediul măsurării densității, a vâscozității, a coeficienților de refracție, a conductibilității termice, a susceptibilității magnetice, etc [68].

2. *Analizoarele chimice* sunt folosite la determinarea volumetrică a conținutului procentual al părților componente ale amestecului gazos. Aceste analizoare de obicei nu funcționează continuu, au o funcționare discontinuă [63,68].

Independent de varietatea construcțiilor, toate analizoarele chimice de gaze sunt realizate pe baza aceluiași principiu. O anumită cantitate de gaz care trebuie analizat este pompată în mod periodic într-o biuretă de măsurare, de unde apoi este trecută într-un recipient de absorbție, unde componentul ce interesează este absorbit de către un reactiv chimic corespunzător, iar restul de gaz trece în dispozitivul de măsurare.

Diferența dintre volumul de gaz inițial și volumul de gaz rămas, corespunde conținutului unui anumit component în procente volumice.

3. Funcționarea *analizoarelor fizico-chimice* se bazează pe controlul fenomenelor fizice, care însoțesc o anumită reacție chimică la care ia parte sau asupra căreia are o oarecare influență componentul determinat.

În unele cazuri, amestecul de analizat conține cantități suficiente de substanță necesară în reacția cu componentul determinat. Uneori este necesară adăugarea unor substanțe ajutătoare în faza gazoasă sau lichidă.

Analizoarele fizico-chimice prezintă întârzieri de indicație mult mai mari decât cele fizice, lucru ce limitează utilizarea lor în sistemele de reglare automată.

După metoda de analiză folosită, întâlnim [63]:

- Aparat de analiză optică (spectrofotometre în VIS și UV, spectrometre de absorbție atomică, colorimetre, refractometre, etc)

- Aparate de analiză electrochimică (polarografe);
- Aparate de analiză cromatografică (cromatografe de lichide, gaze).

Alegerea tipului de analizor cel mai potrivit pentru o aplicație dată (analiză de laborator sau supravegherea unui proces tehnologic), depinde, nu numai de problema de analiză propriu-zisă, adică de substanța analizată, ci și de o serie de condiții suplimentare, care afectează analiza (sensibilitatea și selectivitatea), precum și de considerente economice și de întreținere a instalației respective de analiză (costul aparaturii și al instalației auxiliare) [67].

Părțile componente ale unui analizor automat

Părțile componente ale unui analizor automat sunt [68,73]:

- Elementul sensibil sau element de măsurare;
- Aparatul secundar;
- Dispozitive auxiliare.

Elementul sensibil sau *elementul de măsurare* este acea parte din analizor care este destinată sesizării directe a parametrului măsurat și transformării acestuia într-o mărime adecvată pentru transmiterea și prelucrarea necesară.

Aparatele sau dispozitivele în care sunt dispuse elementul sensibil și traductorul de semnal necesar pentru prelucrarea automată a informației (primită de la elementul sensibil) și transformarea acestuia într-un semnal electric, pneumatic sau hidraulic, constituie așa numitele *detectoare*. Detectoarele pot fi: selective sau integrale.

Detectorul selectiv este acela la care indicația depinde numai de concentrația componentului determinat.

Detectorul integral este acela la care indicația depinde nu numai de concentrația componentului determinat ci și de concentrația celorlalți componenți din amestecul supus analizei.

Dispozitivul de indicare sau *aparatul secundar* este acea parte din analizor la care se înregistrează sau se vizualizează indicația aparatului. Aparatul secundar se leagă fie la un sistem de semnalizare, fie la sisteme de comandă sau reglare automată.

Mărimea de intrare a elementului sensibil este un parametru fizico-chimic care este funcțional legat de concentrația componentului determinat printr-o dependență logică.

Mărimea de ieșire a aparatului secundar este o mărime fizică care în condiții simple se poate transfera ușor într-unul din semnalele unificate.

Dispozitive auxiliare care se atașează elementului sensibil și dispozitivului de indicare sunt foarte variate, funcție de principiul constructiv și funcțional al analizorului. Ca și aparatură auxiliară dacă este nevoie se utilizează și aparatură electrică. De foarte multe ori în montajele analizoarelor cu semnal de ieșire electric, sunt necesare transformatoare, redresoare sau stabilizatoare de tensiune și curent sau, dacă semnalul de ieșire este mic, scheme de amplificare electronice.

Un alt dispozitiv auxiliar este *dispozitivul de prelevare al probelor* care se alege funcție de tipul de analizor utilizat. Aceste dispozitive preiau proba din fluxul tehnologic și o transportă la intrarea elementului sensibil al analizorului.

Un alt dispozitiv auxiliar este cel de *înregistrare* care se atașează după dispozitivul de indicare.

În figura I.3 este redată schema structurală a unui analizor utilizat la determinarea automată a unui component dintr-un amestec lichid/gazos.

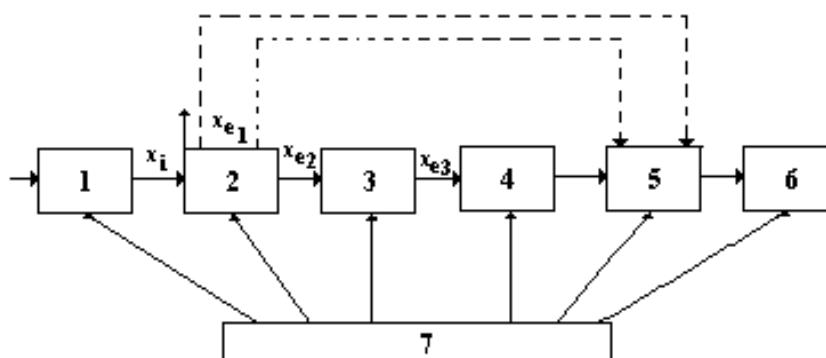


Figura I.3. Schema structurală a unui analizor

Amestecul lichid care trece la analiză din fluxul tehnologic în detectorul 2, unde se află elementul sensibil, trebuie să aibă parametri bine determinați și constanți (temperatură, presiune, densitate, vâscozitate, etc). Pentru aceasta se folosește dispozitivul auxiliar de prelevare a probei 1.

Din camera detectorului 2 amestecul este reintrodus în fluxul tehnologic. Detectorul măsoară valoarea variabilei de intrare x_i (de obicei un parametru fizico-chimic) și o transformă într-o variabilă de ieșire x_{e1} , care se poate transmite direct la aparatul secundar 5

sau se poate converti în variabila x_{e2} în traductorul intermediar 3 și apoi în semnal unificat x_{e3} în traductorul de semnal unificat 4. Numărul și tipul traductoarelor intercalate între detectorul 2 și aparatul secundar 5 depind de construcția analizorului și de natura problemei ce se pune la măsurare. Din aparatul secundar 5, semnalul se poate aplica dispozitivului de semnalizare sau de automatizare 6.

Toate elementele structurale ale schemei necesită energie electrică sau pneumatică pe care o obțin de la sursa 7.

Metode optice de analiză. Spectrofotometre în VIS, UV și IR

Absorbția și emisia energiei radiante de către molecule și atomi constituie baza multor metode folosite în chimia analitică. Prin interpretarea acestor date se pot obține atât informații calitative, cât și cantitative.

Din punct de vedere calitativ, pozițiile liniilor și benzilor de absorbție sau emisie care apar în spectrul electromagnetic, indică prezența unor anumite substanțe. Din punct de vedere cantitativ, se măsoară intensitatea liniilor sau benzilor de emisie sau absorbție atât pentru standarde, cât și pentru substanțe necunoscute. Cu ajutorul acestor date se determină apoi concentrația substanțelor analizate [63].

Aparatura folosită în cadrul spectroscopiei optice cuprinde o serie de componente:

- Sursă de radiație;
- Monocromatorul;
- Cuvă probei;
- Detectorul.

Pentru un instrument de absorbție sursa și porțiunea în care se află proba sunt separate. Spre deosebire de acesta, un instrument de emisie combină sursa și proba într-o singură unitate.

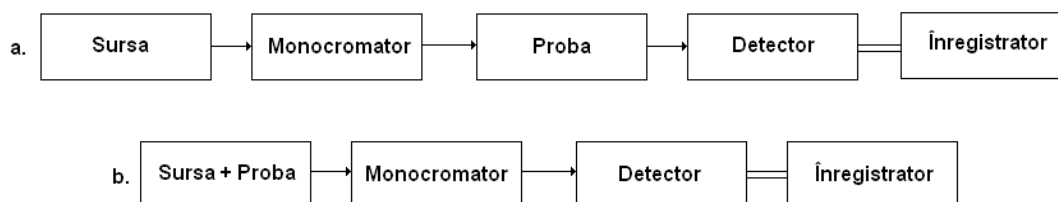


Figura I.4. Schema bloc pentru un spectrometru

a. spectrometru de absorbție; b. spectrometru de emisie

Într-o măsurătoare de absorbție atomică, semnalul este raportul dintre intensitatea radiației monocromatice transmisă și intensitatea radiației incidente, în timp ce în cazul emisiei se măsoară intensitatea radiației emise.

Prin interacțiunea radiațiilor luminoase cu materia, au loc o serie de fenomene datorate structurii materiei, respectiv structurii atomilor și a moleculelor cât și a legăturilor chimice dintre acestea. Dintre fenomenele care apar, cele mai importante sunt: reflexia, absorbția și transmisia radiațiilor [63].

Datele rezultate printr-o măsurătoare spectroscopică sunt obținute sub forma unei reprezentări grafice a energiei absorbite sau emise, în funcție de poziția din spectrul electromagnetic. Această diagramă poartă numele de spectru, poziția de absorbție sau de emisie fiind măsurată în unități de energie, lungime de undă sau frecvență.

Legile absorbției luminii de către substanțe au fost descoperite și studiate de Lambert și Beer. Când un fascicol de lumină I_0 trece printr-un mediu absorbant, el își micșorează intensitatea, fără să-și schimbe lungimea de undă; între intensitatea luminii inițiale I_0 și intensitatea luminii transmise I_t , concentrația soluției (c), mol/L și lungimea stratului absorbant străbătut (l), cm, există dependența:

$$A = \lg I_0 / I_t = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (\text{I.2})$$

unde: A – absorbanță (densitatea optică); ε – coeficient molar de extincție, [$\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]; c - concentrația soluției, [mol/L]; l - grosimea stratului soluției, [cm]; I_0 - intensitatea luminii incidente [candela]; I_t -intensitatea luminii transmise [candela].

Raportul I_t/I_0 se numește transmitanță și se notează cu T . Inversul transmitanței: $1/T = I_0 / I_t$, caracterizează opacitatea substanței sau soluției.

Cologaritmul transmitanței se numește absorbanță (A), densitate optică (D) sau extincție (E):

$$E = \lg 1/T = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (\text{I.3})$$

Raportând absorbanța la concentrația molară a soluției (c_m) se obține coeficientul molar de extincție (ε):

$$E = \varepsilon \cdot c_m \cdot l \quad (\text{I.4})$$

unde:

c_m -concentrația molară a soluției, [mol/L];

ε - coeficientul molar de extincție, [mol⁻¹cm⁻¹].

Se observă că extincția, în cazul grosimi constante, este proporțională cu coeficientul de extincție, deci implicit cu concentrația substanței colorate. Determinând deci extincția unei soluții la o anumită lungime de undă, pe baza unei curbe de etalonare se poate calcula concentrația soluției respective. Aparatele cu care se determină extincția la o anumită lungime de undă sau cu ajutorul cărora se trasează spectrul de absorbție al unei substanțe se numesc *spectrofotometre* [74-79].

Se cunosc două tipuri de bază în construcția spectrofotometrelor: cu un singur canal și cu două canale. În primul caz, cuvele conținând soluția de măsurat și de cea de referință se aduc consecutiv în calea aceluiași fascicul de lumină. La spectrofotometrele cu două canale cuvele au poziții fixe în timpul determinărilor și sunt străbătute de fascicule diferite.

Varianta cu un singur fascicul se folosește în cazul spectrofotometrelor fără înregistrare, specializate pentru determinări de concentrații la o anumită lungime de undă. Pentru înregistrarea spectrelor se folosesc aparate cu dublu fascicul. Părțile principale ce intră în construcția unui spectrofotometru sunt: sursa de radiații, selectorul de bandă spectrală, compartimentul cu cuvele conținând soluția de măsurat și cea de referință, receptoarele de radiație, urmate de circuitele electrice de amplificare, logaritmare etc.

În cazul spectrofotometrelor ce lucrează în domeniul vizibil sursa de radiație constă de cele mai multe ori dintr-un bec cu filament de wolfram. Pentru domeniul ultraviolet al spectrului se folosesc lămpi cu hidrogen sau deuteriu.

Selectoarele de bandă spectrală sunt fie filtre simple sau de interferență, fie monocromatoare cu prismă sau rețea de difracție. Aparatele ce folosesc filtre pentru selectarea lungimii de undă se numesc fotocolorimetre [63].

Conducerea funcționării spectrofotometrelor UV-VIS cu ajutorul calculatoarelor electronice se face prin conversia semnalului dat de fotodetector într-o mărime numerică, asupra căreia se efectuează calcule (logaritmare, corecții, liniarizări etc.).

Lungimea de undă la care se fac determinările se stabilește prin acționarea monocromatorului cu ajutorul unor motoare pas-cu-pas, comandate prin intermediul unor amplificatoare, direct de către calculatorul electronic.

Partea infraroșie a spectrului cuprinde radiații electromagnetice având lungimea de undă între 0,750 și 1000 μm . Deoarece domeniul acoperit este foarte mare s-a convenit

împărțirea lui în infraroșu apropiat (0,75-1,5 μm), intermediar (1,5-10 μm) și îndepărtat (10-1000 μm). Spectrul infraroșu al moleculelor organice este deosebit de bogat, furnizând informații asupra legăturilor chimice și a funcțiunilor prezente. Acest fapt a dus la dezvoltarea continuă a spectrofotometrelor IR precum și a tehnicilor adiacente de calcul și interpretare.

Constructiv, un spectrofotometru IR conține aceleași părți ca și unul funcționând în domeniul vizibil sau ultraviolet al spectrului: sursa, monocromatorul, celula cu probe, detectorul și partea electronică [63].

Pentru obținerea unei valori mari a radiației emise, sursa ideală este un corp negru, încălzit la temperatură ridicată. O astfel de sursă este constituită dintr-un cilindru de cupru prevăzut cu o cavitate, care se oxidează în timpul folosirii.

La selectarea radiațiilor cu lungimea de undă dorită se folosesc filtre sau monocromatoare. Marea majoritate sunt filtre de interferență sau filtre bazate pe efectul Christiansen.

Monocromatoarele folosite în domeniul IR sunt asemănătoare celor din domeniul vizibil, cu prisme sau rețele de difracție. Deoarece domeniul lungimilor de undă ce trebuie acoperit este foarte mare, o singură prismă sau rețea de difracție nu sunt suficiente.

Detectoarele folosite în spectroscopia IR se clasifică în două mari categorii [63]: *Fotodetectori și detectori termici*. Fotodetectorii măsoară viteza de absorbție a cuantelor de lumină, în timp ce detectorii termici măsoară viteza de absorbție a energiei. Fotodetectorii răspund numai la fotonii ce au o energie minimă.

Pentru o putere radiantă egală, răspunsul fotodetectorilor descrește cu scăderea lungimii de undă. Pe de altă parte, detectorii termici răspund numai la intensitatea puterii radiante absorbite, indiferent de compoziția spectrală.

Metode cromatografice de analiză

Metodele de separare aplicate sistemelor chimice, au ca scop separarea sau împărțirea unui amestec omogen sau eterogen în unitățile sale individuale, în componente sau chiar în elemente. Diferitele metode de separare aplicate se bazează pe principii chimice și fizice fundamentale bine cunoscute. Procedeele de separare pot fi utilizate pentru purificare, identificare calitativă sau pentru determinare cantitativă. Dintre toate metodele de separare, cromatografia are o poziție unică, putând fi aplicată problemelor din toate domeniile științei [63].

Metoda cromatografică, ca și metodă de separare, se bazează pe repartiția diferită a componentelor unui amestec într-o fază mobilă și una staționară, având ca urmare deplasarea cu viteză diferită, a componentelor purtate de faza mobilă de-a lungul fazei staționare. În timp ce componentele se dizolvă în coloană, ele pot fi cuantificate de un detector și/sau colectate pentru analize ulterioare. Un instrument analitic poate fi combinat cu o metodă de separare în vederea unei analize on-line. Exemple de astfel de tehnici *legate în linie* includ cromatografia gazoasă și lichidă cu spectrometria de masă (GC-MS și LC-MS), spectroscopia în IR de transformare Fourier (GC-FTIR) și spectroscopia de absorbție UV-VIS cu sistem diodic (HPLC-UV-VIS).

Coloana cromatografică constituie sediul procesului de separare cromatografică. Se poate prezenta fie printr-o coloană de diferite forme, lungimi și diametre, umplută cu materialul prin care circulă proba, fie printr-o coală de hârtie cromatografică, fie printr-un strat subțire depus pe o placă suport.

Faza staționară este materialul fix care constituie umplutura coloanei cromatografice. Poate fi solid dotat cu proprietăți adsorbante, lichid aderent pe un suport inert, schimbător de ioni, gel sau alt material cu porozitate controlată.

Faza mobilă este fluxul de solvent sau gaz, care transportă amestecul de analizat de-a lungul fazei staționare, acționând sau nu ca participant în procesul de separare. La introducerea în coloană poartă denumirea de *influent* sau *eluent*, iar la ieșirea din coloană *efluent* sau *eluat*.

Proba de analizat sau solutul poate fi de natură organică sau anorganică în stare lichidă sau gazoasă.

În funcție de natura fazelor se disting următoarele tipuri de cromatografie (tabel I.2):

Tabel I.2. Tipuri de cromatografie

Faza mobilă	Faza staționară	Denumirea tipului de cromatografie
Lichid	Lichid	Lichid-lichid (LL)
Lichid	Solid	Lichid-solid (LS)
Gaz	Solid	Gaz-solid (GS)
Gaz	Lichid	Gaz-lichid (GL)

O clasificare generală a tuturor metodelor cromatografice în raport cu natura fazei mobile și staționare este redată schematic în figura I.5 [62]:

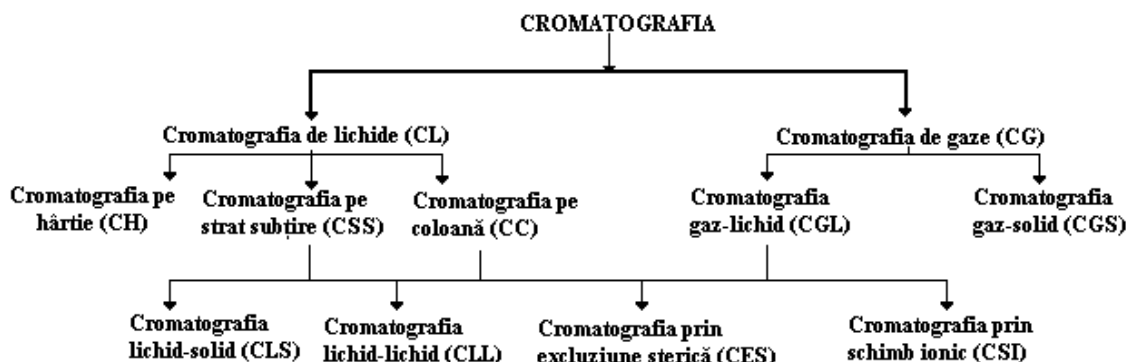


Figura I.5. Clasificarea metodelor cromatografice

Schema de principiu a unui cromatograf este redată în figura I.6:

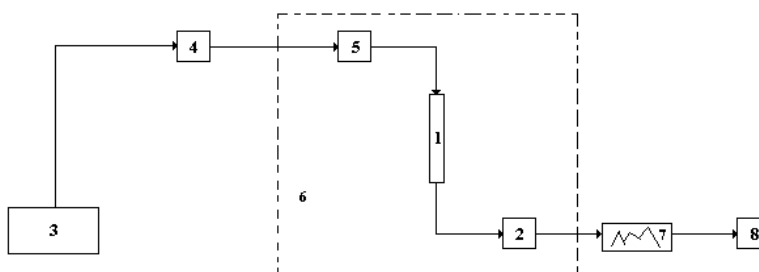


Figura I.6. Schema bloc a unui cromatograf

El se compune dintr-o coloană (1) și un detector (2) la care se adaugă următoarele piese anexe: rezervorul cu eluent (3), pompa care pune în mișcare eluentul prin coloană și care este prevăzută cu un sistem de reglare a debitului (4), dispozitivul de introducere a probei (5), un instrument de înregistrare a semnalului furnizat de detector (7), care în unele cazuri este cuplat la un integrator și înregistratorul (8).

Principiul cromatografiei constă în trecerea eluentului prin dispozitivul de introducere a probei de unde preia proba de analizat și o introduce în coloana cromatografică care este sediul procesului de separare. Din cauza interacțiunii moleculelor cu faza staționară, componentele din amestecul de analizat rămân în urma eluentului, migrând pe coloană cu viteze diferite datorită diferențelor care există între repartiția lor între cele două faze. Astfel se

produce o diferență a vitezelor de migrare a componenților suficient de mare pentru ca la ieșirea din coloană să fie separați.

Viteza relativă a unui component față de cea a fazei mobile este dată de relația următoare [63]:

$$R = \frac{t_s}{t_s + t_d} \quad (I.5)$$

unde: R- viteza relativă a unui component [m/s];

t_s - timpul mediu de sorbție a moleculei [sec];

t_d - timpul mediu de desorbție [sec].

Rezultă deci că mărimea R reprezintă de fapt fracțiunea din timpul de reținere în care o moleculă se găsește în faza mobilă sau, cu alte cuvinte, probabilitatea ca ea să se găsească în fază mobilă. Astfel spus, R reprezintă fracțiunea din totalul moleculelor care se află în fază mobilă, (1-R) reprezintă restul moleculelor care se află în faza staționară. La echilibru există egalitatea:

$$\frac{R}{1-R} = \frac{C_m \cdot V_m}{C_s \cdot V_s} \quad (I.6)$$

unde:

C_m – concentrația substanței în faza mobilă, [mol/l];

C_s – concentrația substanței în faza staționară, [mol/l];

V_m, V_s – volumul fazei mobile, respectiv staționare, [m³];

Dacă se notează raportul $\frac{C_s}{C_m} = \alpha$, se obține:

$$R = \frac{V_m}{V_m + \alpha \cdot V_s} = \frac{1}{1 + \alpha \cdot \frac{V_s}{V_m}} \quad (I.7)$$

unde: $k = \alpha \cdot \frac{V_s}{V_m}$, iar raportul dintre cantitatea totală de substanță aflată în faza staționară și

cantitatea totală de substanță aflată în faza mobilă, se numește factor de capacitate.

$$R = \frac{1}{1+k} \quad (I.8)$$

Componentele amestecului de separat vor ieși din coloană cu viteze diferite și la timpuri diferite, după care sunt introduse de eluent în detector. Acesta transformă diferența unei proprietăți fizice între component și eluent, într-un semnal electric, proporțional cu concentrația componentului din eluent. Înregistrarea grafică a semnalului detectat în funcție de timp reprezintă cromatograma (figura I.7) [63].

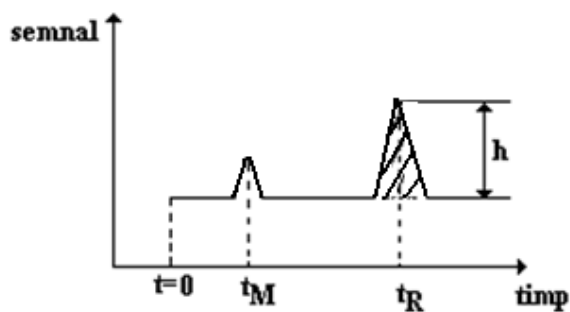


Figura I.7. Elementele unei cromatograme

Semnalele obținute sub forma unor vârfuri (picuri) corespund componentelor probei. Timpul la care apare maximul unui pic, măsurat din momentul introducerii probei, se numește timp de reținere sau retenție (t_R) și este caracteristica calitativă a componentului respectiv. Înălțimea picului (h) sau aria suprafeței lui (A) constituie parametrul cantitativ, proporțional cu cantitatea de component.

t_M este timpul în care eluentul și componentele care nu interacționează cu faza staționară parcurg distanța până la detector.

Există cazuri în care eluția nu este continuată până la ieșirea completă din coloană a componentilor. În aceste cazuri fie că zonele se detectează vizual (culoare proprie sau fluorescență UV) și apoi se estimează cantitativ pe baza lungimii zonei colorate, sau, mai precis, prin extruderea adsorbentului din coloană urmată de extracția componentilor din zone cu ajutorul unor solvenți adecvați [74-81].

Cromatografia de gaze [63,74,75] este o metodă prin care, componenții unui amestec în stare gazoasă sunt separați, pe măsură ce proba trece peste o fază staționară lichidă sau solidă. Separarea are loc datorită diferențelor care apar între interacțiunile dintre componenții probei și faza staționară. Metoda prezintă multe avantaje, deoarece poate fi utilizată pentru analize calitative și cantitative, timpul de analiză este scurt, aparatura este simplă, și are o sensibilitate înaltă.

Cromatografia gaz-lichid, fundamentată de JAMES și MARTIN (1952) constă dintr-o fază mobilă și o fază staționară lichidă, care se află depusă pe un suport (matrice) solid poros sau pe pereții unui tub capilar.

Faza mobilă gazoasă are rol de gaz purtător al componentelor prin coloană. Faza staționară lichidă trebuie să aibă tensiune de vapori scăzută la temperatura coloanei, în acest caz putând fi considerată ca nevolatilă. În schimb, componentii trebuie să prezinte solubilități diferite în fază staționară pentru a fi selectivă.

Această tehnică de separare s-a dezvoltat și perfecționat rapid, prezentând avantajul simplității și ușurinței de automatizare.

Gazul purtător (faza mobilă). În mod obișnuit, în cromatografia de gaze drept fază mobilă (gaz purtător) se folosește heliu sau azot. Aceste gaze sunt utilizate în majoritatea cazurilor, deoarece îndeplinesc următoarele condiții:

- Faza mobilă trebuie să fie alertă;
- Gazul purtător (faza mobilă) trebuie să aibă un preț de cost redus, deoarece se folosește în cantități mari;
- Gazul purtător trebuie să permită ca detectorul să răspundă într-un mod adecvat.

Drept rezervor pentru faza mobilă se folosește un cilindru rezistent la presiune înaltă pentru gaze. Acestui cilindru i se atașează un regulator de presiune, pentru a reduce și controla curgerea gazului prin coloană și un debitmetru pentru a controla debitul de gaz.

Dispozitivul pentru introducerea probei este amplasat astfel, încât, proba să fie introdusă direct în gazul de transport. El este astfel conceput încât să realizeze injectarea și vaporizarea instantanee a probei, astfel ca proba să fie imediat introdusă în coloană. Blocul de injectare este menținut la o temperatură ridicată și conține un septum pliabil prin care este injectată proba.

Probele solide, lichide sau gazoase sunt injectate cu ajutorul unei seringi calibrate. Pentru gaze se poate utiliza o seringă de 0,5-10.0 ml; lichidele sunt introduse ca atare sau sub formă de soluții cu ajutorul unor seringi având capacitatea de 0,1-100 μ l. Proba este trasă de câteva ori în seringă, pentru a se asigura îndepărtarea bulelor de gaz și apoi este injectată foarte rapid în curentul de gaz purtător.

Substanțele solide pot fi tratate în două moduri: în primul caz, materialul este dizolvat într-un solvent adecvat și apoi injectat sub formă de soluție; în al doilea caz, substanța solidă poate fi injectată direct utilizând o seringă specială.

Coloanele. Coloanele folosite în cromatografia de gaze sunt confecționate în mod obișnuit din țevi de oțel inoxidabil sau cupru (cu diametrul între 1,5-8 mm) și umplute fie cu un substrat solid (cromatografia gaz-solid GSC), fie cu un solid inert acoperit uniform cu un strat lichid (cromatografia gaz-lichid GLC). Coloana este plasată într-un cuptor, astfel ca, temperatura să fie reglată și controlată (25 - 400 °C). Pentru probele biologice sau pentru compușii care reacționează cu oțelul inoxidabil sau cuprul se folosesc, în mod frecvent tuburi de sticlă.

Alegerea fazelor și a suportului. La alegerea unui sistem corect necesar separării unui amestec, trebuie acordată o atenție deosebită stabilității coloanei față de componenții amestecului. Dacă coloana reacționează cu compușii injectați în coloană, pot rezulta picuri de eluție eronați, derive de fond ale detectorului sau chiar distrugerea instalației.

În general, absorbantii folosiți în cromatografia de gaz-solid vor avea suprafețe specifice foarte mari sau un grad de porozitate ridicat. Numărul de suporti inerti și de faze lichide staționare, disponibile pentru GLC este practic nelimitat. În general, pentru a realiza o separare satisfăcătoare, faza lichidă aleasă trebuie să satisfacă următoarele condiții:

- Să fie un bun solvent pentru componenții probei;
- Să aibă o selectivitate ridicată, puterea sa de solvatare trebuie să fie diferită pentru fiecare component al probei;
- Să aibă o presiune de vapori foarte scăzută;
- Să fie stabilă din punct de vedere termic;
- Să fie inertă, din punct de vedere chimic, față de proba analizată.

Criteriul cel mai important, în alegerea corectă a suportului coloanei și a fazei lichide, este polaritatea fazei staționare și a amestecului care trebuie separat.

Ca regulă generală, cea mai bună separare este obținută atunci când faza lichidă este similară, din punct de vedere structural, cu compușii ce trebuie separați.

Detectori. Pentru punerea în evidență a eluentului dintr-o coloană cromatografică de gaze, există mai multe tipuri de detectoare, mai importante fiind următoarele: cu conductibilitate termică, de ionizare în flacără și cu captură de electroni. În general, detectoarele trebuie să îndeplinească o serie de condiții, cum ar fi: sensibilitate, stabilitate, fiabilitate și un semnal liniar pentru un anumit domeniu de concentrație a probei.

Detectorul cu conductibilitate termică se bazează pe măsurarea diferenței de conductibilitate termică dintre analit și eluent. Filamentul detectorului, confecționat dintr-un

material al cărui rezistență electrică variază foarte mult în funcție de temperatură, este încălzit la trecerea unui curent electric. Dacă peste filament se trece un curent de gaz purtător, în condiții constante, atunci pierderea de căldură este constantă și deci temperatura filamentului este, de asemenea, constantă; schimbul de căldură este favorizat de gazele care au conductibilități termice ridicate. Dacă în jurul filamentului se schimbă compoziția gazului atunci când, de exemplu, din coloană apare un pic, se schimbă de asemenea și temperatura filamentului și acest fapt provoacă o modificare corespunzătoare a rezistenței electrice a filamentului. Această modificare a rezistenței este măsurată și pusă în evidență pe înregistrator.

Detectorul cu captură de electroni (sau cu afinitate pentru electroni) funcționează pe baza absorbției de către compușii care au o afinitate pentru electroni; compusul trebuie să posede un grup sau un element electronegativ. Detectorul este compus dintr-o sursă radioactivă care emite electroni, un catod care respinge electronii, un anod și o grilă care colectează electronii. Pe măsură ce un compus intră în cameră, electronii sunt absorbiți și, la anod, se observă o scădere a intensității curentului. Dacă se mărește concentrația probei, va rezulta o scădere corespunzătoare a intensității curentului. În acest fel, detectorul prezintă un răspuns față de schimbările cantității de probă eluată din coloană.

Detectorul cu ionizare în flacără (FID) constă dintr-o flacără de hidrogen și o placă colectoare. Efluentul din coloana cromatografică trece prin flacăra care descompune moleculele organice și produce ioni. Ionii sunt colectați pe un electrod înclinat care produce un semnal electric. FID este extrem de sensibil, cu o rază de acțiune mare, unicul dezavantaj fiind acela că distruge proba.

I.2. Legislații naționale și internaționale privind calitatea apei destinată consumului uman

I.2.1. Introducere

Influența calității apei potabile asupra sănătății a fost demonstrată de numeroase studii epidemiologice și experimentale care au stabilit corelații pozitive între unii componenți ai apei și incidența diferitor afecțiuni în rândul colectivităților umane.

În vederea armonizării legislației naționale cu Normele Europene, în anul 2001 și 2004 au fost elaborate legea nr. 311/ 28.06.2004 (România), respectiv legea nr. 87 (I) / 2001 (Cipru) care stabilesc valori admise pentru parametrii microbiologici și valori ale concentrației maxime admise pentru numeroși parametri chimici și parametri indicatori, pe baza cărora se estimează calitatea apei pentru consum uman [82].

Prin apă potabilă se înțelege apa destinată consumului uman, după cum urmează:

1. Orice tip de apă în stare naturală sau după tratare, folosită pentru băut, la prepararea hranei ori pentru alte scopuri casnice, indiferent de originea ei, și indiferent dacă este furnizată prin rețea de distribuție din rezervor sau este distribuită în sticle ori în alte recipiente;
2. Toate tipurile de apă folosite ca sursă în industria alimentară pentru fabricarea, procesarea, conservarea sau comercializarea produselor sau substanțelor destinate consumului uman [4,83,84].

Condiții de calitate

Apa potabilă trebuie să fie sanogenă și curată, îndeplinind următoarele condiții [4,83,84]:

- să fie lipsită de microorganisme, paraziți sau substanțe, care prin număr sau concentrație poate constitui un pericol potențial pentru sănătatea umană;
- să întrunescă cerințele prevăzute în legea nr. 311/2004 (România), respectiv legea nr. 87 (I) / 2001 (Cipru);
- măsurile de aplicare a acestor legi nu trebuie să conducă, direct sau indirect, la deteriorarea calității reale a apei potabile, care să afecteze sănătatea umană, ori la creșterea gradului de poluare a apelor utilizate pentru obținerea apei potabile.

Monitorizare

Monitorizarea calității apei potabile se asigură de către producător, distribuitor și de autoritatea de sănătate publică.

Producătorii, distribuitorii sau utilizatorii de apă potabilă, prin sistem public colectiv sau individual, prin îmbuteliere în sticle, sau alte recipiente, pentru industria alimentară, vor asigura monitorizarea curentă, de control a apei potabile, conform unui program, care trebuie să cuprindă cel puțin, controlul eficienței tehnologiei de tratare, îndeosebi a dezinfecției și al calității apei potabile, produse, distribuite și utilizate [4,83,84].

I.2.2. Standarde române și standarde internaționale cuprinzând metodele de analiză a parametrilor apelor potabile și corespondența dintre aceste standarde

- ✘ ISO 9308-1 - Calitatea apei- Identificarea și numărarea bacteriilor coliforme, a bacteriilor coliforme termotolerante și a Escherichiei coli prezumtivă – Partea I: Metoda prin filtrare prin membrană [85];
- ✘ ISO 7899-2:1984 – Calitatea apei- Identificarea și numărarea streptococilor fecali- Partea 2: Metoda prin filtrare pe membrană [86];
- ✘ ISO 12780: 2002 – Identificarea și numărarea Pseudomonas aeruginosa prin filtrare;
- ✘ ISO 6222: 1999 – Calitatea apei – Enumerarea culturilor de microorganism [87];
- ✘ STAS 3001-91 – Apa potabilă. Analiza bacteriologică [88];
- ✘ SR ISO 6595 – Calitatea apei – Determinarea conținutului de arsen total – metoda spectrofotometrică cu dietilditiocarbamat de argint;
- ✘ SR ISO 6595: 1982 – Calitatea apei – Determinarea conținutului de arsen total – metoda spectrofotometrică cu dietilditiocarbamat de argint;
- ✘ ISO 9390: 1990 – Calitatea apei – Determinarea ionului borat – metoda spectrofotometrică cu azometin – H;
- ✘ STAS 11184-78 – Apa potabilă. Determinarea cadmiului;
- ✘ STAS 6362-85 – Apa potabilă. Determinarea plumbului;
- ✘ STAS 3224-69 – Apa potabilă. Determinarea cuprului;
- ✘ SR ISO 7280: 1986 – Calitatea apei – Determinarea conținutului de calciu și de magneziu – Metoda prin spectrometrie de absorbție atomică;
- ✘ SR ISO 7980 – Calitatea apei – Determinarea conținutului de calciu și de magneziu – Metoda prin spectrometrie de absorbție atomică;

- ✗ SR ISO 7980: 1986 – Calitatea apei – Determinarea conținutului de calciu și de magneziu – Metoda prin spectrometrie de absorbție atomică;
- ✗ ISO 9297:1989 – Calitatea apei – Determinarea conținutului de cloruri – Metoda prin titrare cu azotat de argint și indicator cromat (Metoda Mohr);
- ✗ ISO 9174: 1990 – Calitatea apei – Determinarea conținutului de crom total – Metoda prin spectrometrie de absorbție atomică;
- ✗ STAS 7884 – 91 Ape de suprafață și ape uzate. Determinarea conținutului de crom;
- ✗ ISO 6332: 1988 – Calitatea apei – Determinarea conținutului de fier – Metoda spectrometrică cu 1, 10 – fenantrolină;
- ✗ ISO 6332– Calitatea apei – Determinarea conținutului de fier total– Metoda spectrometrică cu 1, 10 – fenantrolină;
- ✗ ISO 10359 – 1: 1992 – Calitatea apei – Determinarea conținutului de fluoruri – Partea I: Metoda cu sondă electrochimică pentru apa potabilă și apa ușor poluată;
- ✗ ISO 10359 – 1: 1994 – Calitatea apei – Determinarea conținutului de fluoruri – Partea 2: Determinarea conținutului de fluoruri totale, legate prin legături anorganice, după dizolvare și distilare;
- ✗ ISO 6333:1986 – Calitatea apei – Determinarea conținutului de mangan. Metoda spectrometrică cu formaldoxină;
- ✗ ISO 6333:1995 – Calitatea apei – Determinarea conținutului de mangan. Metoda spectrometrică cu formaldoxină;
- ✗ ISO 5666 – 3:1984 – Calitatea apei – Determinarea conținutului de mercur total prin spectrometrie de absorbție atomică fără flacără – Partea 3: Metoda după mineralizare în brom;
- ✗ STAS 10267 – 89 - Apa potabilă. Determinarea conținutului de mercur;
- ✗ ISO 7890 – 2: 1986 – Calitatea apei – Determinarea conținutului de azotați – Partea 2: Metoda spectrometrică cu 4 – flor – fenol, după distilare;
- ✗ STAS 3048/1-77- Apa potabilă. Determinarea azotaților;
- ✗ ISO 6777:1984 – Calitatea apei – Determinarea conținutului de nitriți. Metoda prin spectrometrie de absorbție moleculară;
- ✗ ISO 6777:1995 – Calitatea apei – Determinarea conținutului de nitriți. Metoda prin spectrometrie de absorbție moleculară;
- ✗ ISO 6439: 1990 - Calitatea apei – Determinarea indicelui de fenol – Metoda spectrometrică cu 4- amino- antipirină, după distilare;
- ✗ STAS 10266 -87 – Apa potabilă. Determinarea conținutului de compuși fenolici;

- ✎ ISO 9964-2:1993 – Calitatea apei – Determinarea conținutului de sodiu și de potasiu – Partea 2: Determinarea conținutului de potasiu, prin spectrometrie de absorbție atomică;
- ✎ ISO 9964-2:1993 – Calitatea apei – Determinarea conținutului de sodiu și de potasiu – Partea 1: Determinarea conținutului de sodiu, prin spectrometrie de absorbție atomică;
- ✎ ISO 6461-2:1986 – Calitatea apei – determinarea și numărarea sporilor de microorganisme aerobe sulfito-reducătoare (clostridia). Partea 2 - Metode prin filtrare pe membrană;
- ✎ ISO 6461-2: 1986 – Calitatea apei – determinarea și numărarea sporilor de microorganisme aerobe sulfito-reducătoare (clostridia). Partea 2 - Metode prin filtrare pe membrană;
- ✎ ISO 9280:1990: Calitatea apei – Determinarea conținutului de sulfati – Metoda gravimetrică cu clorură de bariu;
- ✎ ISO 10530:1992 – Calitatea apei – Determinarea conținutului de sulfuri dizolvate- Metoda fotometrică cu albastru de metilen;
- ✎ SR ISO 10530 – Calitatea apei – Determinarea conținutului de sulfuri dizolvate- Metoda fotometrică cu albastru de metilen;
- ✎ ISO 7875 – 1:1984 – Calitatea apei - Determinarea agenților activi de suprafață. Partea 1: Determinarea agenților activi de suprafață anionici, prin metoda spectrometrică cu albastru de metilen;
- ✎ ISO 7875 – 1:1995 – Calitatea apei - Determinarea agenților activi de suprafață. Partea 1: Determinarea agenților activi de suprafață anionici, prin metoda spectrometrică cu albastru de metilen;
- ✎ SR 13295:1995 – Bere, băuturi slab alcoolice și nealcoolice. Determinarea reziduurilor de pesticide organoclorurate;
- ✎ STAS 12998–91 - Apa potabilă. Determinarea conținutului de pesticide triazinice;
- ✎ STAS 12997–91 - Apa potabilă. Determinarea conținutului de pesticide trihalometani;
- ✎ ISO 10304-1:1992 – Calitatea apei- determinarea ionilor fluorură, clorură, azotiți, ortofosfat, bromură, azotat și sulfat dizolvați, prin cromatografie de ioni, în fază lichidă – Partea 1: Metodă aplicabilă apelor ușor contaminate;
- ✎ STAS 3265-86 - Apă potabilă. Determinarea fosfaților;
- ✎ ISO 8467:1993 – Calitatea apei – Determinarea indicelui de permanganat;
- ✎ ISO 8245:1987 – Calitatea apei – Ghid pentru determinarea carbonului organic total (COT);

- ✎ ISO 8245 – Calitatea apei – Ghid pentru determinarea carbonului organic total (COT);
- ✎ STAS 7587-66 - Calitatea apei. Determinarea conținutului de substanță extractibil în eter de petrol;
- ✎ STAS 6329 -90 – Apa potabilă. Analiza biologică;
- ✎ STAS 10258 -75 – Apa potabilă. Determinarea bariului;
- ✎ STAS 11139 -78 – Apa potabilă. Determinarea fenil-betanaftilaminei;
- ✎ STAS 10847 -77 – Apa potabilă. Determinarea cianurilor libere;
- ✎ SR ISO 6340 – Calitatea apei - Determinarea și numărarea salmonellei;
- ✎ STAS ISO 6888-92 – Microbiologie. Directive generale pentru stabilirea numărului de Staphylococcus aureus. Metoda prin numărarea coloniilor;
- ✎ SR ISO 7402 – Microbiologie. Directive generale pentru numărarea Enterobacteriaceae, fără revifiere. Tehnica NCP și metoda prin numărarea coloniilor;
- ✎ STAS ISO 6888-83 – Microbiologie. Directive generale pentru stabilirea numărului de Staphylococcus aureus. Metoda prin numărarea coloniilor;
- ✎ SR ISO 7402:1993 – Microbiologie. Directive generale pentru numărarea Enterobacteriaceae, fără revifiere. Tehnica NCP și metoda prin numărarea coloniilor;
- ✎ ISO 8360-1:1988 - Calitatea apei – Identificarea și numărarea Pseudomonas aeruginosa. Partea I: Metoda prin îmbogățire în mediu lichid;
- ✎ ISO 8360-1:1988 - Calitatea apei – Identificarea și numărarea Psoudomonas aeruginosa. Partea 2: Metoda prin filtrare pe membrană;
- ✎ STAS 3263-61- Apa potabilă. Determinarea conținutului de bioxid de carbon;
- ✎ STAS 6322-61- Apa potabilă. Determinarea culorii;
- ✎ STAS 6324-61- Apa potabilă. Determinarea temperaturii, mirosului și a gustului;
- ✎ ISO 2859-1:1989 - Reguli de eșantionare pentru controlul prin atribute. Partea I: Planuri de eșantionare pentru controlul lot cu lot, indexate după nivelul de calitate acceptabil (NQA);
- ✎ SR ISO 2859-1 - Reguli de eșantionare pentru controlul prin atribute. Partea I: Planuri de eșantionare pentru controlul lot cu lot, indexate după nivelul de calitate acceptabil (NQA);
- ✎ ISO 17993:2003 - Water quality- Determination of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water by HPLC with fluorescence detection after liquid-liquid extarction;
- ✎ ISO 8466-1 - Calitatea apei – Calibrarea și evaluarea metodelor analitice, estimarea performanțelor [89].

I.2.3. Indicatorii de calitate ai apelor potabile

Apa reprezintă o resursă limitată, dar extrem de importantă pentru orice dezvoltare, fie ea economică, socială, culturală etc. Este, în același timp, o resursă regenerabilă, fiind supusă unui proces de reîmprospătare, ca urmare a unui ciclu natural.

Mai mult de 1,2 miliarde de oameni de pe glob nu au acces la o sursă de apă potabilă sigură. Comparând cu situația din unele părți ale globului, statutul resurselor de apă din Europa este relativ favorabil: continentul nu se confruntă cu o scădere generală/totală a apei și, problemele extreme, ca seceta și inundațiile, sunt mai puțin frecvente.

Totuși, după o examinare mai îndeaproape rezultă că apa Europei are o calitate deloc satisfăcătoare. Deficitul de apă dulce, prezis de specialiști pentru secolul viitor, va avea consecințe dezastruoase în unele regiuni ale lumii, amenințând industria alimentară, sănătatea populației și, nu în ultima instanță, securitatea internațională.

Degradarea apelor de suprafață și a celor subterane intens poluate, reducerea volumului necesar pentru alimentare cu apă potabilă sunt cauze de alarmare pentru majoritatea populației de pe glob. Un alt indicator foarte important de luat în seama îl reprezintă calitatea apei potabile [90].

Din punct de vedere legal calitatea apei potabile este definită de legislațiile locale (Directiva 98/83/CEE pentru țările din Uniunea Europeană), care diferă însă de la o țară la alta.

Aceste legi de obicei delimitează cantitatea maximă admisă pentru orice substanță (sau cantitatea minimă, în anumite cazuri) dar, ca o regulă generală, putem presupune că apa nu trebuie să conțină metale grele, substanțe organice toxice, bacterii, etc. În același timp, anumite ape pot fi definite drept potabile, conform legislației locale, dar ele nu sunt recomandate pentru anumite persoane: de exemplu, apele cu un conținut ridicat de calciu pentru persoanele cu afecțiuni ale rinichilor; aceleași ape pot avea însă un efect benefic pentru sistemul osos. Totuși, oricum ar fi apa, există posibilități de a o trata, inclusiv pentru a deveni potabilă. În majoritatea cazurilor, rezolvarea problemei este simplă și ieftină, însă uneori poate fi extrem de dificilă și costisitoare [91].

România și Cipru, state membre ale Uniunii Europene, trebuie să respecte anumite legi în ceea ce privește calitatea apei potabile. Atât în Cipru cât și în România din punct de vedere legal calitatea apei potabile este definită de legislațiile locale (legea

nr. 311/2004 - România, legea nr. 87 (I) / 2001 – Cipru) care transpun Directiva 98/83/CEE privind apa potabilă [92].

În cadrul acestor legi sunt preluate toate prevederile Directivei, inclusiv anexele [83,84]:

- este definită apa destinată consumului uman – apa potabilă;
- este introdusă cerința de apă curată și sanogenă;
- sunt stabiliți parametrii de calitate, valorile acestora și metodele de analiză și criteriile de validare a metodelor;
- sunt stabilite autoritățile competente pentru monitorizare;
- sunt stabilite autoritățile și responsabilitățile lor privind informarea populației;
- sunt stabilite responsabilitățile și cerințele de elaborare a raportului periodic.

Programul monitorizării de control al calității apei potabile distribuită la populație conține următorii parametri care trebuie urmăriți:

- Microbiologici: coliformi totali, coliformi fecali, streptococi fecali;
- Clorul rezidual;
- Gust, culoare, miros, turbiditate;
- Duriitate totală, oxidabilitate, amoniac, nitriți, nitrați, (fier, hidrogen sulfurat – doar acolo unde aceste substanțe se găsesc în sursă), aluminiu (acolo unde se folosește în procesul de tratare); și limitat ca teritoriu și frecvență: plumb; pesticide; Trihalometani.

Parametrii de calitate sunt microbiologici, chimici și indicatori [4,83,84]. Valorile acestora sunt prezentate în tabele I.3 – I.5.

Parametrii microbiologici [4,83,84]

Tabel I.3. Limite admise – parametrii microbiologici

Parametru	Valoare admisă, (număr/100 mL)
Escherichia coli (E. Coli)	0
Enterococi intestinali	0

Parametrii chimici [4,83,84]

Tabel I.4. Limite admise – parametrii fizico-chimici

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Stibiu, Sb	5	μg/L
Arsenic, As	10	μg/L
Bor, B	1	mg/L
Cadmium, Cd	5	μg/L
Cromium, Cr	50	μg/L
Cupru, Cu	2	mg/L
Fluor, F	1,2	mg/L
Plumb, Pb	10	μg/L
Mercur, Hg	1	μg/L
Nichel, Ni	20	μg/L
Nitrați, NO ₃	50	mg/L
Nitriți, NO ₂	0,5	mg/L
Selenium, Se	10	μg/L
Pesticide – total	0,1	μg/L
Trihalometani	100	μg/L

Parametrii indicatori [4,83,84]

Tabel I.5. Limite admise – parametrii indicatori

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Aluminiu, Al	200	μg/L
Amoniu, NH ₄ ⁺	0,5	mg/L
Clor, Cl	250	mg/L

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Clostridium perfringens/ 100 mL	0	număr/100 mL
Culoare	Acceptabilă consumatorilor și nicio modificare anormală.	-
Conductivitatea	2500	$\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ la 20°C
pH	$\geq 6,5$ și $\leq 9,5$	Unități de pH
Fier, Fe	200	$\mu\text{g}/\text{L}$
Mangan, Mn	50	$\mu\text{g}/\text{L}$
Miros	Acceptabil consumatorilor și nicio modificare anormală.	-
Sulfat, SO_4^{2-}	250	mg/L
Sodiu, Na^+	200	mg/L
Gust	Acceptabil consumatorilor și nicio modificare anormală.	-
Turbiditate	≤ 5	UNT
Zinc	5000	$\mu\text{g}/\text{L}$
Bacterii coliforme / 100 mL	0	număr/100 mL

I.3. Modelarea matematică și simularea, modalități moderne de realizare a cunoașterii

I.3.1 Introducere

Dezvoltarea într-un ritm accelerat a științei și tehnicii contemporane creează o complexitate de probleme ce devin din ce în ce mai greu de controlat sau condus. În sprijinul eforturilor sale de a stăpâni complexitatea, de a-i cunoaște componentele și de ai cunoaște diferitele legi ce o guvernează, cercetătorii au creat noțiunea de **sistem**. De aici au apărut **modelele matematice**, iar necesitatea obținerii de informații despre sistem înainte ca el să fie realizat a condus la **simulare** [93,94].

Metoda modelării a apărut după apariția și structurarea teoriei sistemelor. Teoria sistemelor este constituită dintr-un ansamblu de elemente matematice și logice al cărui scop este de a formula și elabora principii generale pentru interpretarea și explicarea comportării sistemelor de orice natură [54]. Totodată, aceasta este capabilă să confere aspectului studiat, indiferent de domeniul de care aparține, trăsături clare, de mare generalitate. Astfel, acest aspect este asimilat cu conceptul de sistem [95]. Aria de cuprindere a teoriei sistemelor vizează un spectru larg de sisteme cum sunt cele naturale, tehnice sau abstracte care aparțin unor domenii științifice foarte diverse. Această varietate cuprinde domenii ca fizica, chimia, biologia, medicina, științele sociale și ingineria [54,94].

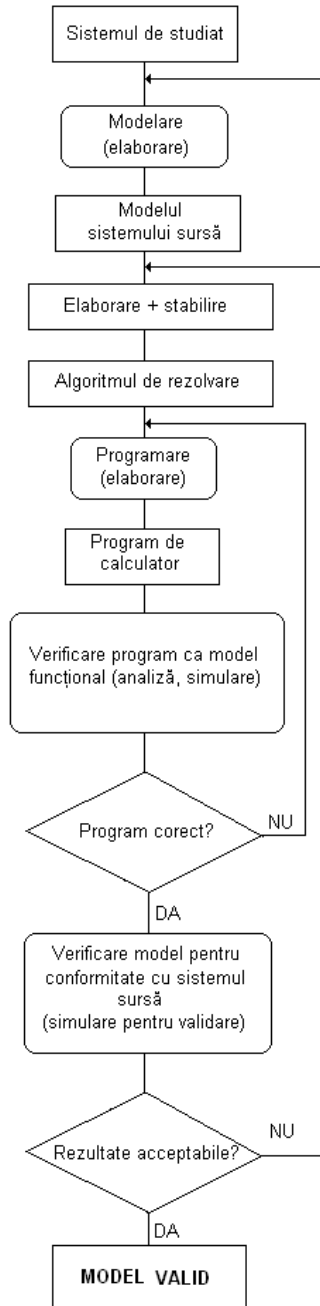
Datorită faptului că de cele mai multe ori sistemele studiate sunt complexe, greu abordabile pentru studiu, s-a încercat finalizarea procesului de cunoaștere prin modele ușor de realizat și studiat. Astfel, simularea s-a constituit într-o metodă de cercetare, cu tehnici specifice, care pot acoperi printr-o nouă modalitate necesitatea de cunoaștere a omului [96, 97].

Dezvoltarea teoriei sistemelor a avut loc în paralel cu ceea ce se înțelege astăzi prin teoria modelării. Traectoriile de cunoaștere ale celor două domenii s-au întrepătruns și au căpătat noi valențe odată cu dezvoltarea ciberneticii și apariția unor sisteme de calcul din ce în ce mai performante, sisteme care devin mijloacele cu ajutorul cărora investigatorii execută anumite operații [94,95].

Algoritmul general pentru rezolvarea unei probleme cu ajutorul calculatorului – prin modelare și simulare – este prezentat în figura I.8 [94,98].

Modelare

Elaborarea modelelor



Simulare + conexe
Exploatarea modelelor

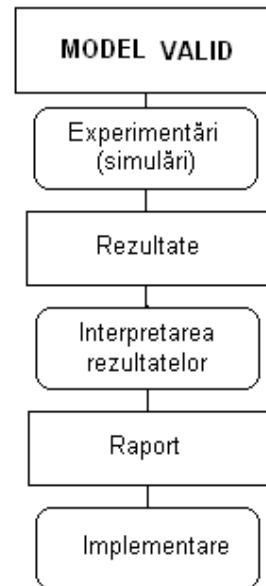


Figura I.8. Modelarea și simularea, modalități moderne de realizare a cunoașterii

I.3.2. Tendințe actuale în abordarea teoriei modelării

Tendința actuală în abordarea teoriei modelării constă în reconsiderarea rolului conferit mijloacelor cu ajutorul cărora se desfășoară majoritatea activităților legate de modelare [94,95].

Modelarea matematică și simularea numerică sunt astăzi de neevitat atât în cercetare cât și în dezvoltarea tehnologiilor și operarea instalațiilor în funcțiune [99,100].

În industria chimică se remarcă o tendință pronunțată de a aborda cantitativ problemele de proiectare și de exploatare a proceselor. Această tendință a fost provocată de utilizarea progresivă a calculatoarelor puternice pentru soluționarea ecuațiilor matematice ale sistemelor complexe. Abordarea analitică a problemelor de inginerie permite atât investigarea unui număr ridicat de variante, cât și un studiu mai eficient al proceselor discontinue și continue. În plus abordarea analitică cu calculatorul permite o înțelegere mai adâncă a mecanismelor interne ale proceselor studiate.

Pe măsură ce procesele au devenit mai complexe, încorporând un nivel crescut de automatizare, a fost necesară și abordarea analitică a problemelor de proiectare și exploatare. Analiza modernă a problemelor tehnologice implică uzual o formă de modelare matematică, lucru care este de un deosebit interes pentru inginerii chimiști [100-105].

Teoria modelării poate fi definită ca o structură coerentă alcătuită din cinci elemente de bază, elemente interconectate prin așa numitele relații de modelare specifice [94,106]. Această structură integrează în mod natural calculatorul, fără de care nu se pot imagina procesele de modelare. Schema logică prezentată în figura I.9 stă la baza abordării structurale a teoriei modelării.

Elementele de bază ale teoriei modelării sunt definite cu ajutorul conceptelor din teoria sistemelor și constau din [95]:

- Sistemul real (sistemul sursă) – constituie sursa datelor observabile, care sunt de cele mai multe ori, perechi de date intrare – ieșire;
- Modelul – bază- constituie imaginea sau modelul mintal prin care investigatorul modelelor percepe sistemul real;
- Cadrul experimental – reprezintă setul de circumstanțe limitate în domeniul cărora sistemul real va fi observat și înțeles cu scopul de a se executa modelarea.

- Modelul concentrat – reprezintă conceptul cel mai apropiat de cel de model propriu – zis din abordarea clasică, reprezentând sistemul capabil să reproducă comportamentul la ieșire al sistemului real prin prisma limitărilor impuse de cadrul experimental.
- Calculatorul – este mijlocul cu ajutorul căruia este reprodus comportamentul modelului concentrat.

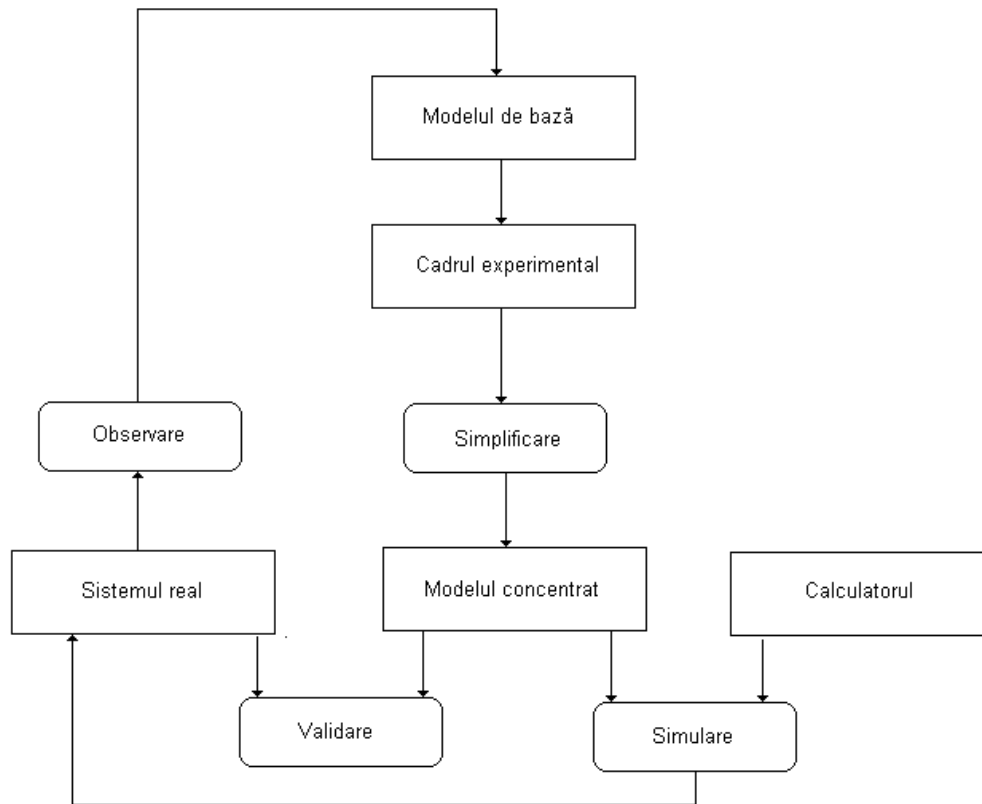


Figura I.9. Schema logică pentru abordarea structurală a teoriei modelării

Relațiile de modelare sunt stabilite, prin teoria modelării, între elementele de modelare [95]:

- Validarea- confirmarea faptului că modelul urmărește sistemul real. Modelul de bază este deplin valid dacă reproduce cu fidelitate comportamentul sistemului real în toate cadrele experimentale, iar modelul concentrat este valid dacă reproduce cu fidelitate comportamentul sistemului prin cadrul experimental pentru care a fost definit.
- Simplificarea – urmărește realizarea celui mai eficient model concentrat în interiorul cadrului experimental pentru care a fost definit.

- Simularea – urmărește asigurarea că mijlocul de calcul reproduce cu fidelitate comportamentul indus de model.

I.3.3. Conceptul de sistem. Experimentul ca sistem tehnic

Sistemul este alcătuit din o mulțime de entități componente, caracterizate de proprietăți individuale specifice, aflate în relații de dependență și care sunt cuplate împreună într-un anumit mod pentru a-i conferi ansamblului un scop bine definit [54,59].

Sistemele sunt net delimitate de mediul înconjurător prin frontiera lor, iar tot ce nu aparține sistemului constituie mediul ambiant. Entitatea de tip frontieră face demarcația între mediu și sistem, fiind caracterizată prin relații de intrare – ieșire prin mijlocirea unor parametri [95,106-108].

Interacțiunea cu mediul poate avea loc în ambele sensuri, de la mediu spre sistem, respectiv de la sistem spre mediu. Mărimile prin care un sistem interacționează cu mediul și prin care se exprimă legăturile dintre sistem și mediul exterior se numesc mărimi de interfațare sau variabile terminale, iar relațiile care implică aceste variabile pot fi numite relații terminale [54,55,108]. În lipsa mărimilor de interfațare conceptul de sistem este inoperant.

Variabilele terminale ale sistemului pot fi împărțite în două mari categorii în funcție de natura cauză sau efect pe care o manifestă, împărțite care poartă numele de orientarea sistemului. Astfel se poate afirma că un sistem orientat este un sistem la care s-au separat variabilele terminale în variabile de tip cauză, numite variabile de intrare (intrări) și în variabile de tip efect, numite variabile de ieșire (ieșiri) [54,94,109].

Prin noțiunea de mărime sau variabilă se înțelege o entitate a cărei valoare se poate modifica în timp, de exemplu: temperatura, presiunea, debitul, tensiunea electrică, curentul electric [94,110].

Mărimile de intrare sunt mărimile prin care se exprimă acțiunea mediului exterior asupra sistemului, ele nu depind de sistem, iar mărimile de ieșire sunt acele mărimi cu ajutorul cărora se receptează din exterior acea parte din comportarea sistemului care interesează [108]. Aceste mărimi sunt în general mărimi vectoriale.

Relația dintre mărimile de ieșire ale unui proces și mărimile de intrare constituie modelul matematic care descrie procesul respectiv [111,112].

În ceea ce privește experimentul sau cercetarea experimentală, aceasta reprezintă o intervenție controlată în evoluția sau funcționarea unui sistem, având ca finalitate următoarele [113,114]:

- verificarea și adâncirea cunoștințelor privind acțiunea factorilor de influență (variabile de intrare) asupra funcțiilor de răspuns (variabile de ieșire) ale sistemului (experiment pasiv, de evaluare și atestare a unei stări de fapt);
- determinarea condițiilor optime de funcționare a unui sistem în raport cu criteriile și restricții impuse (experiment active, optimizare).

Cercetările realizate în acest domeniu au evidențiat utilitatea reprezentării experimentului ca sistem cibernetic (figura I.10) [113,114].

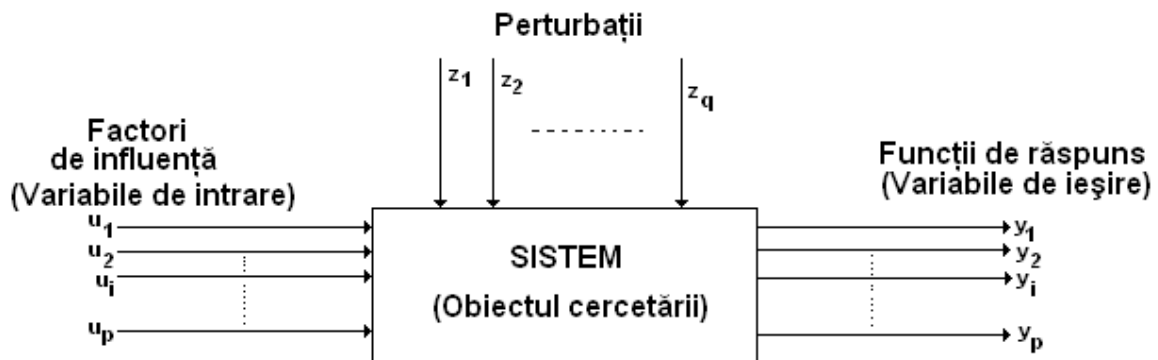


Figura I.10. Reprezentarea experimentului ca sistem cibernetic

Obiectul cercetării integrează sistemul supus cercetării experimentale cu mulțimea mijloacelor de încercare (testare) și măsurare necesare evaluării stării, comportamentului și evoluției sistemului respectiv.

Funcțiile de răspuns definesc și evaluează cantitativ comportamentul și tendințele de evoluție ale sistemului ce se constituie obiect al cercetării, în condițiile date [114].

Pentru ca o mărime concretă (fizică) sau abstractă să poată fi acceptată ca funcție de răspuns, ea trebuie să satisfacă următoarele cerințe [94]:

- să caracterizeze cuprinzător, multilateral, esența sau eficiența obiectului cercetării;
- să poată fi exprimată cantitativ, prin asocierea unui număr pentru toate stările obiectului supus experimentării (mulțimea valorilor funcției de răspuns reprezintă domeniul său de definiție);

- să aibă un caracter univoc;
- să aibă o semnificație fizică clară, cât mai simplă și mai ușor de calculat din punct de vedere matematic;
- să poată fi determinată cu precizie cât mai mare, superioară erorii experimentului.

Factorii de influență sau variabilele independente reprezintă modalități și mijloace de influențare a comportamentului obiectului cercetării, corespunzător obiectivelor urmărite prin experimentul efectuat.

Pentru ca o mulțime de mărimi fizice să poată fi acceptată ca factor de influență, trebuie satisfăcute următoarele cerințe [94]:

- să fie independente, adică să poată fi comandate la orice nivel al domeniului de existență, independent de nivelele celorlalți factori din sistem;
- să fie compatibile, adică să permită realizarea oricărei combinații a nivelelor factorilor, în condițiile funcționării normale a obiectului cercetării;
- să fie controlabile, adică să poată fi măsurate, reglate și menținute la nivelele programate existente;
- să exercite o influență directă și univocă asupra stării și comportamentului obiectului cercetării.

Fiecare factor are un domeniu de existență determinat, care poate fi continuu sau discret. Întrucât la planificarea experimentării se operează cu nivele discrete ale factorilor, atunci când domeniile de existență ale acestora sunt continui, se vor selecta din acestea submulțimi de nivele discrete adecvate obiectivelor cercetării.

Prezintă o importanță hotărâtoare pentru realizarea obiectivelor cercetării luarea în considerare a tuturor factorilor care influențează comportarea obiectului cercetării. De regulă atunci când numărul factorilor este mai mare sau egal cu cinci, din considerente de limitare rațională a volumului și costului experimentului, se recurge la selectarea preliminară a factorilor semnificativi pentru sistemul considerat.

Structura experimentului este definită prin numărul și condițiile de desfășurare a încercărilor necesare și suficiente pentru realizarea obiectivelor cercetării.

În elaborarea structurii unui experiment trebuie avute în vedere următoarele [94,115]:

- în cadrul unei încercări, fiecare factor poate lua una și numai una din mulțimea valorilor discrete disponibile în domeniul său de existență;
- mulțimea determinată de nivele ale factorilor definește una din stările posibile ale obiectului cercetării și materializează posibilitatea efectuării unei încercări;
- mulțimea combinațiilor posibile ale nivelelor factorilor de influență determină mulțimea stărilor obiectului cercetării și deci volumul experimentării;
- realizarea obiectivelor cercetării în situația în care experimentul nu este controlabil în mod absolut și rezultatele sale nu sunt perfect reproductibile, obligă adeseori la replicarea încercărilor, adică la repetarea acestora prin readucerea obiectului cercetării în condițiile inițiale;
- definirea completă a structurii unui experiment impune precizarea succesiunii de efectuare a încercărilor programate;
- pentru sistemele tehnice, la care numărul factorilor de influență și a nivelelor de variație este în mod natural mare, se pune problema stabilirii unei strategii a experimentului, care să permită minimizarea numărului de încercări și implicit a costurilor cercetării.

I.3.4. Modelarea matematică

I.3.4.1. Conceptele de model, modelare. Clasificarea modelelor

Modelul matematic al unui sistem este un ansamblu de relații matematice, ecuații și inecuații, ce caracterizează și descriu interdependența dintre parametrii constructivi și funcționali ai sistemului. Prezența inecuațiilor în model se datorează unor restricții cu caracter fizico-chimic, tehnologic sau constructiv [64-66,100].

Elaborarea unui model corect și eficient al unui sistem original reprezintă o sinteză a ceea ce se cunoaște despre acel sistem. Paradoxal este faptul că, pentru a modela corect un fenomen, este necesară cunoașterea cât mai cuprinzătoare a acestuia, ceea ce este în opoziție cu nevoia de-al cerceta. De asemenea, modelul trebuie să fie adecvat scopului propus. Astfel, un model excesiv de complicat, care își propune să aibă în vedere toate aspectele și detaliile posibile ale fenomenului original, poate deveni costisitor, greoi sau chiar inoperant, iar un model simplist, prea sumar, poate fi incorect, ca urmare a neglijării unor aspecte importante ale sistemului investigat [116-120].

Modelarea reprezintă activitatea de elaborare propriu – zisă a modelului unui sistem sursă, activitățile desfășurate în acest sens fiind materializate și prin [95,103,121]:

- Tehnici și proceduri de căutare și analiză;
- Tehnici de simulare;
- Tehnici și proceduri complementare.

Etapete prin care se realizează modelarea, la modul clasic, în sens restrâns sunt, în general, următoarele [95,117]:

- construirea modelului pe baza:
 - ↗ analizei preliminare a sistemului sursă în vederea evidențierii parametrilor relevanți și a legăturilor funcționale dintre ei;
 - ↗ stabilirea unei structuri a modelului;
 - ↗ stabilirea valorilor parametrilor definitorii ai modelului.
- analiza modelului prin simulare;
- compararea rezultatelor analizei cu datele de comportare a sistemului sursă în condiții echivalente;
- corectarea modelului, în sensul apropierii comportamentului de cel al sistemului sursă.

În figura I.11 este prezentată schema logică de desfășurare a modelării unui proces [122]:

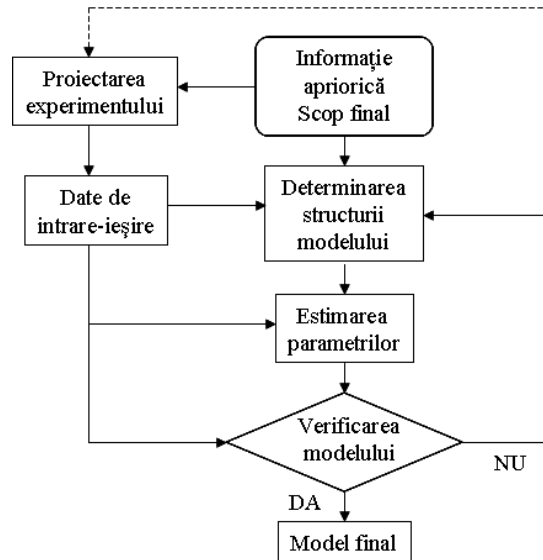


Figura I.11. Schema logică de desfășurare a modelării unui proces

Modelarea matematică este utilă în toate fazele de dezvoltare ale unei tehnologii, ea aducând cu sine o serie de avantaje certe:

- aprofundarea cunoașterii și înțelegerii procesului (trebuie luate în considerare secvențe complexe cauză-efect, interdependențele dintre variabile);
- proiectarea optimă a instalațiilor (dimensionarea utilajelor și evaluări ale parametrilor pe baza datelor obținute pe instalații pilot, studiul efectelor modificărilor în dimensiuni, structura optimă a fluxului tehnologic, etc.);
- optimizarea exploatării instalațiilor în funcțiune;
- controlul optimal al proceselor;
- operare optimă, etc.

Modelul matematic este o reprezentare a aspectelor esențiale (dintr-un anumit punct de vedere) ale unui sistem existent sau ale unui sistem ce urmează a fi construit. În construcția modelului se adoptă, în general, o linie de compromis între cerințele legate de o descriere riguroasă a procesului (ecuații complexe) și posibilitățile de simulare numerică.

Nu este necesar ca modelul să constituie o descriere extrem de amănunțită a mecanismelor reale din sistem. El trebuie să aibă gradul de complexitate minim cerut de scopul pentru care a fost construit [64,100].

În ceea ce privește clasificarea modelelor matematice, există mai multe criterii utilizabile:

- forma ecuațiilor (liniare-neliniare, parametri concentrați-parametri distribuiți);
- gradul de cunoaștere ai parametrilor modelului (determinate - când fiecărui parametru sau variabile independente i se poate atribui o valoare bine definită; stohastice – parametri sau variabile ale procesului au valori care se pot exprima doar probabilistic) [100].

Din punct de vedere al modului de deducere al relațiilor dintre variabile, se deosebesc următoarele tipuri de modele [100,123-126]:

- *modele analitice* bazate pe cunoașterea legilor fizicii și chimiei care guvernează starea și evoluția sistemului studiat. La determinarea acestor tipuri de modele se pornește de la adoptarea unor ipoteze, logic justificate, prin care se particularizează și se simplifică sistemul analizat. În continuare, se scriu ecuațiile diferențiale, care descriu fenomenologia proceselor de transformare specifice sistemului, după care se integrează aceste ecuații pentru câteva cazuri particulare idealizate, considerate ca stări limită. Verificarea experimentală a modelelor propuse este foarte importantă;
- *modele statice* (numite și empirice sau experimentale) bazate pe corelarea datelor experimentale. În cazul modelării empirice, se renunță în mod deliberat la analiza detaliată a fenomenelor care au loc în sistem și a interacțiunii dintre ele, urmărindu-se exclusiv stabilirea, pe principiile statistice matematice și analizei regresionale, a legăturii dintre variabilele de ieșire și variabilele independente ale sistemului într-o formă matematică cât mai simplă (cel mai des, polinomială), adaptabilă calcului automat și utilizabilă nemijlocit în aplicații practice. Domeniul de valabilitate al acestor modele se rezumă la domeniul în care au fost modificate variabilele;
- *modele analitico-experimentale* (mixte) deducerea modelului se realizează mixt: pe baza relațiilor dintre variabile se stabilește structura modelului, iar prin prelucrarea statistică a datelor experimentale se obțin coeficienții din ecuații [127-129].

Experiența acumulată arată că eficiența de ansamblu a modelării analitice scade, iar a modelării experimentale crește pe măsură ce complexitatea și caracterul difuz al sistemelor analizate se accentuează [115]. De aici, rezultă importanța cercetărilor experimentale în inginerie și implicit în perfecționarea sistemelor tehnologice.

Determinarea analitică a parametrilor este în general foarte dificilă, în consecință parametrii vor fi estimați utilizând date experimentale. Într-o astfel de abordare, modelarea analitică furnizează informații apriorice procedurii de modelare experimentală. Etapa efectivă de modelare a procesului este cea experimentală.

Figura I.12 relevă corelarea dintre cunoștințele analitice și cele obținute pe bază de experiment în elaborarea modelului matematic [95,100,130].

Pe baza legilor fizico-chimice care guvernează fenomenul sau procesul, se stabilește structura modelului (forma ecuațiilor care descriu relațiile dintre variabilele procesului). În cazul în care structura este prea complexă pentru scopul pentru care a fost construit modelul, se trece la liniarizarea și reducerea ecuațiilor cu derivate parțiale. O astfel de necesitate poate să apară în cazul conducerii procesului cu calculatorul: dacă se utilizează un model prea complex, calculatorul ar pierde prea mult timp cu soluționarea ecuațiilor, soluția fiind obținută prea târziu, în proces putând avea loc între timp alte evoluții.

Liniarizarea se poate face prin dezvoltarea ecuațiilor în serie Taylor-Lagrange în jurul punctului de funcționare normală. Reducerea se poate realiza prin utilizarea unor ecuații de bilanț pe zone, de exemplu ale unui utilaj (în lungul coordonatei axiale), fiecare ecuație cu derivate parțiale fiind transformată într-un sistem de ecuații diferențiale ordinare.

Coeficienții ecuațiilor se vor determina prin prelucrarea datelor obținute experimental. Datele experimentale trebuiesc supuse mai întâi unui proces de validare în vederea eliminării seturilor care au fost afectate de erori (determinarea bilanțurilor de materiale și termice – în cazul în care este vorba de regim staționar, teste statice). Pe baza structurii stabilite pentru ecuațiile modelului și pe baza datelor experimentale validate, se trece la determinarea parametrilor modelului: prin estimare se urmărește ca diferența între valorile mărimilor de ieșire în cazul procesului și modelului să fie cât mai mică.

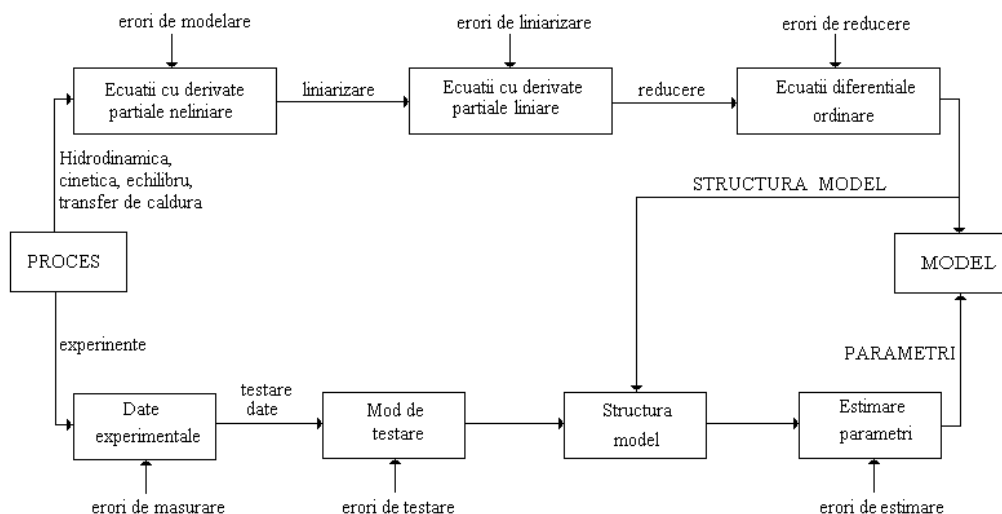


Figura I.12. Schema logică referitoare la corelarea cunoștințelor teoretice și experimentale în scopul elaborării modelului matematic

Se folosesc criteriile de eroare cum ar fi eroarea medie pătratică. Un astfel de model este valabil doar în limitele în care au fost modificați parametrii.

Modelarea matematică a proceselor chimice presupune următoarele etape mai importante [113]:

1. Colectarea, analiza și interpretarea datelor experimentale.
2. Formularea legilor empirice care descriu procesul.
3. Elaborarea modelului matematic.
4. Testarea modelului matematic.
5. Utilizarea modelului obținut.

Problemele care se pun în *prima etapă* țin mai ales de domeniul statisticii. O strategie de analiză a fenomenului sau a procesului cuprinde formularea problemei, a obiectivelor și criteriilor de apreciere.

A *doua etapă* a procesului de modelare urmărește de fapt obținerea unui rezumat convenabil prezentat al cercetării experimentale. Această etapă presupune determinarea preliminară a relațiilor între elemente, analiza variabilelor, etc.

Cea mai esențială *etapă este a treia* care constă în elaborarea propriu-zisă a modelului matematic. Analiza unui anumit tip de model depinde de profunzimea cunoașterii sistemului studiat, de obiectivele propuse, de mijloacele de calcul și de instalațiile avute la dispoziție.

În *etapa a patra* se realizează testarea și validarea modelului. Valoarea unui model este dată de măsura în care predicțiile sale concordă cu realitatea. Dar stabilirea adecvanței unui

model la realitate este deosebit de complexă. Încă din etapele de elaborare a modelului este necesar să se mențină un echilibru rațional între precizia cerută modelului și cea a informațiilor primare de care se dispune. Se caută ca rezultatul modelului să aibă gradul de precizie al datelor care se introduc în model. La nivelul de cunoaștere atins astăzi în studiul sistemelor există posibilitatea dezvoltării mult mai riguroase decât precizia datelor care se utilizează și care provin din experiențe sau din formule aproximative.

Modelul ridică de multe ori probleme interesante din punct de vedere strict matematic, dar lipsite de semnificație pentru procesul concret studiat. Orice model conține un anumit număr de parametri ce trebuie estimați pentru a compara predicțiile cu altele empirice. Este important ca parametrii modelelor să fie studiați în condiții apropiate de cele existente în natură sau în sistemele reale. Precizia cu care trebuie determinați parametrii depinde și de influența lor în model. Dacă un model conține parametri care nu pot fi estimați, el trebuie modificat astfel încât să devină verificabil [113].

A *cincea etapă* se referă la utilizarea modelelor obținute pentru progresul științific și tehnologic. Dincolo de simpla confirmare a modelului se pune problema utilizării pentru descoperirea unor aspecte încă necunoscute ale procesului studiat.

I.3.4.2. Modele statistice

În contextul continuu evolutiv al cercetării statistice se remarcă un aspect general. Acesta se referă la faptul că rezultatele fundamentale ale statisticii își găsesc aplicații aproape universale. Limbajul statisticii devine în prezent familiar oricărui cercetător, indiferent de domeniul specific al activității sale. Explicația acestui fenomen rezidă în faptul că în procesul de matematizare al științelor, statistica matematică, ca ramură a matematicii, prezintă cea mai mare pondere [131 - 134].

Modelul statistic al unui proces înlocuiește un model ipotetic, real (adevărat). Acesta ar putea fi obținut numai prin efectuarea unui număr infinit de experiențe. Dar statistica matematică este știința care urmărește explicarea fenomenelor de masă dintr-un număr relativ redus de observații. Limitând experiențele la numai o selecție din întreaga populație, problema devine una de inducție de la parte la întreg, metodă de inferență statică. Ea folosește deci metode inductive de cercetare, plecând de la particular la general. Deoarece modelul adevărat nu poate fi atins, se preferă să se găsească două limite, una inferioară-alta superioară, în care să se încadreze răspunsul exact. De aceea se afirmă că limitele încadrează

răspunsul exact cu probabilitatea respectivă care poate fi deliberat aleasă. Limitele respective definesc intervalul de încredere [135].

Firește, concluziile obținute prin inducție statistică nu sunt legități absolut sigure, însă gradul de incertitudine se poate calcula. Cunoscând gradul de incertitudine al concluziilor obținute, metoda statistică de cercetare poate fi considerată o metodă matematică exactă [136-138].

Deci, cercetarea statistică pornește de la observarea unităților colectivității statistice după diferite caracteristici, materializată în strângerea datelor de bază și se continuă cu prelucrări și analize succesive care legitimează concluziile statistice. Aplicarea ecuațiilor statistice asupra rezultatelor experimentale obținute, permite definirea legilor statistice. Aceste legi acționează numai la nivelul colectivității, exprimând comportamentul ansamblului de unități și nu a fiecărei unități în parte [139].

Elaborarea experimentală a modelului matematic se impune fie când fenomenul sau procesul este insuficient cunoscut, fie când el este prea complex și se dorește un model mai simplu, bazat pe prelucrarea datelor experimentale [100,140].

Zadeh [141], definește identificarea ca fiind determinarea, pe baza unor seturi de valori ale mărimilor de intrare și a celor de ieșire, a încadrării unui sistem într-o clasă de sisteme față de care acesta este echivalent.

Elemente matematice ale modelării statistice

Elaborarea modelelor statistice se bazează pe corelarea statistică a datelor experimentale. Valabilitatea acestor modele este limitată de domeniul în care au fost modificate variabilele. Funcția de eroare, E depinde de mărimile de ieșire ale procesului și modelului (y și respective y_m) [96,97,142-145]:

$$E = E(y, y_m) \tag{I.9}$$

În general, etapele din metodologia de elaborare a modelului sunt următoarele:

- stabilirea structurii modelului;
- organizarea și realizarea experimentelor pe instalația reală;
- interpretarea și prelucrarea rezultatelor;

- deducerea formei finale a ecuațiilor modelului și calculul coeficienților din ecuații (parametrii modelului);
- verificarea modelului.

În cazul în care cunoștințele disponibile despre proces nu permit stabilirea structurii modelului, această operație se face în cadrul etapei de deducere a modelului. Informații cu privire la structură pot fi obținute prin examinarea unui model analitic al procesului.

În continuare se va aborda problematica modelării statistice în regim staționar recurgând la următoarele etape [100]:

1. *Inventarierea variabilelor.*
2. *Alegerea formei modelului.*
3. *Obținerea și testarea datelor.*
4. *Determinarea coeficienților modelului.*
5. *Testarea și aprecierea calității modelului.*

1. *Inventarierea variabilelor*

Întrucât variabilele ne semnificative se elimină de la sine în cazul analizei de regresie, este recomandabilă o oarecare larghețe în stabilirea lor. Creșterea numărului de variabile face necesară, pentru același nivel de încredere în model, creșterea numărului de date experimentale. Cel mai sigur mod de a nu greși este examinarea unui model bazat pe ecuații de conservare [66].

2. *Alegerea formei modelului*

În cazul elaborării unui model matematic pentru regim staționar, forma de bază a modelului este cea a unui sistem de ecuații algebrice.

Obișnuit, stabilirea numărului de ecuații se face pe baza împărțirii variabilelor în dependente (de ieșire) și independente (de intrare). Această împărțire este adesea o chestiune de experiență și de bun simț tehnic. Împărțirea se poate face și pe baza unui model dedus analitic [125].

Dacă u_1, u_2, \dots, u_m sunt variabile independente (de intrare) și y_1, \dots, y_k sunt variabile dependente (de ieșire), pentru forma relațiilor de tipul:

$$y_j = f_j(u_1, u_2, \dots, u_m); \quad j=1, \dots, k \quad (\text{I.10})$$

nu se pot indica reguli fixe (aceste relații constituie modelul matematic).

În cazul în care există o singură variabilă independentă, reprezentarea grafică a datelor experimentale poate să sugereze o anumită formă a ecuației.

Stabilirea formei ecuațiilor se mai poate face și prin analiza dimensională. În mod arbitrar, se poate alege pentru exprimarea dependenței o formă polinomială:

$$y(u_1, u_2, \dots, u_m) = a_0 + a_1 \cdot u_1 + \dots + a_m \cdot u_m + a_{11} \cdot u_1^2 + a_{12} \cdot u_1 \cdot u_2 + \dots + a_{1m} \cdot u_1 \cdot u_m + \dots + a_{mm} \cdot u_m^2 + \dots \quad (\text{I.11})$$

Alegerea unei forme de tipul ecuației (I.11) este justificată de faptul că, în principiu, ea corespunde unei dezvoltări în serie trunchiată (de exemplu serie Taylor) a dependenței reale $y(u_1, u_2, \dots, u_m)$ [100].

Avantajul principal al formei (I.11) îl constituie liniaritatea în raport cu coeficienții modelului ($a_1, \dots, a_m, a_{11}, \dots, a_{1m}, \dots, a_{mm}$).

3. Obținerea și testarea datelor

Experimentele trebuie să se desfășoare astfel încât [100]:

- Numărul datelor experimentale să fie suficient de mare pentru a putea determina coeficienții modelului;
- Experimentele să fie astfel distribuite încât să acopere în mod uniform domeniul de variație al variabilelor;
- Precizia determinărilor să fie corespunzătoare cerințelor impuse modelului.

Testarea și interpretarea datelor experimentale poate include aspecte referitoare la testarea reproductibilității datelor, verificarea omogenității dispersiilor și a normalității distribuțiilor, respectarea ecuațiilor de conservare (bilanț de materiale, termic) în cadrul fiecărui experiment, reconcilierea ce poate implica corectarea datelor preluate din instalație minimizând erorile în raport cu clasa de precizie a sistemelor de măsurare și evaluarea valorilor mărimilor nemăsurate [141].

4. Determinarea coeficienților modelului

Utilizarea analizei de regresie în inginerie urmărește prelucrarea datelor experimentale în vederea determinării valorilor parametrilor unor modele matematice bazate pe relații de

aproximare. Modelele matematice obținute prin aplicarea analizei de regresie sunt denumite ecuații de regresie [146,147]. Ecuațiile de regresie obținute sunt supuse ulterior analizei statistice în scopul verificării – semnificației coeficienților și a adecvanței ecuației de regresie.

În continuare sunt prezentate metode de determinare a coeficienților modelului:

Estimatorul celor mai mici pătrate (metoda celor mai mici pătrate)

Aplicarea estimatorului celor mai mici pătrate impune variabilelor de intrare și celor de ieșire o serie de condiții (regim staționar, mărimile de intrare nu sunt variabile aleatoare și sunt reciproc independente, iar cele de ieșire sunt variabile aleatoare de repartiție normală și cu dispersie constantă) a căror îndeplinire trebuie testată. O utilizare corectă a metodei celor mai mici pătrate implică de asemenea o repartizare uniformă a valorilor variabilelor independente în domeniul lor de definiție și un număr însemnat de date experimentale [148-150].

Există următoarele tipuri de analiză de regresie:

a) Analiza de regresie cu o singură variabilă independentă – cazul dependenței liniare

Pentru un proces cu o intrare u și cu o ieșire y , informații preliminare (fie un model analitic, fie reprezentarea grafică a datelor experimentale) au dus la concluzia că dependența dintre y și u este liniară [146,147,151-153]:

$$y = a_0 + a_1 \cdot u \quad (\text{I.12})$$

Se presupune că măsurând concomitent intrarea și ieșirea s-a obținut următorul set de date: $(u_1, \hat{y}_1), \dots, (u_n, \hat{y}_n)$.

Conform metodei celor mai mici pătrate, suma pătratelor abaterii valorilor măsurate \hat{y}_i de la valorile y_i calculate pe baza relației (I.12) trebuie să fie minimă:

$$\begin{aligned} F(a_0, a_1) &= [\hat{y}_1 - (a_0 + a_1 \cdot u_1)]^2 + \dots + [\hat{y}_n - (a_0 + a_1 \cdot u_n)]^2 = \\ &= \sum_{i=1}^n [\hat{y}_i - (a_0 + a_1 \cdot u_i)]^2 = \min. \end{aligned} \quad (\text{I.13})$$

Estimarea coeficienților se realizează punând condiția de minim pentru funcția F : derivatele parțiale în raport cu coeficienții a_0, a_1 se egalează cu zero.

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(a_0, a_1)}{\partial(a_0)} &= -2 \cdot \left[n \cdot a_0 + a_1 \cdot \sum_{i=1}^n u_i - \sum_{i=1}^n \hat{y}_i \right] = 0 \\ \frac{\partial F(a_0, a_1)}{\partial(a_1)} &= -2 \cdot \left[a_0 \cdot \sum_{i=1}^n u_i + a_1 \cdot \sum_{i=1}^n u_i^2 - \sum_{i=1}^n u_i \cdot \hat{y}_i \right] = 0 \end{aligned} \quad (I.14)$$

Prin rezolvarea relației (I.15) se obțin coeficienții a_0 și a_1 :

$$\begin{bmatrix} n & \sum u_i \\ \sum u_i & \sum u_i^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum \hat{y}_i \\ \sum u_i \cdot \hat{y}_i \end{bmatrix} \quad (I.15)$$

b) Analiza de regresie cu o singură variabilă independentă – cazul dependenței neliniare

Aici se pot întâlni două situații:

- dependența nu este liniară, dar este liniarizabilă.

$$y = k \cdot e^{a \cdot u} \quad (I.16)$$

Prin logaritmare, relația (I.16) devine liniară, iar coeficienții se obțin prin rezolvarea sistemului (I.15), unde $a_0 = \ln(k)$, iar $a_1 = a$.

- dependența dintre y și u este liniarizabilă.

$$y = a_0 + a_1 \cdot u + a_2 \cdot u^2 \quad (I.17)$$

Pentru calculul coeficienților modelului se poate aplica tot metoda celor mai mici pătrate:

$$F(a_0, a_1, a_2) = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2 = \sum_{i=1}^n \left[\hat{y}_i - (a_0 + a_1 \cdot u_i + a_2 \cdot u_i^2) \right]^2 = \min. \quad (I.18)$$

Egalând cu zero derivatele parțiale în raport cu coeficienții a_0 , a_1 și a_2 după aranjarea termenilor, se obține sistemul matricial (I.19) a cărui rezolvare conduce la obținerea coeficienților modelului a_0 , a_1 și a_2 :

$$\begin{bmatrix} n & \sum u_i & \sum u_i^2 \\ \sum u_i & \sum u_i^2 & \sum u_i^3 \\ \sum u_i^2 & \sum u_i^3 & \sum u_i^4 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum \hat{y}_i \\ \sum u_i \cdot \hat{y}_i \\ \sum u_i^2 \cdot \hat{y}_i \end{bmatrix} \quad (I.19)$$

c) *Analiza de regresie multiplă*

Cazul cel mai generat al modelării statistice este cazul procesului cu mai multe intrări u_1, \dots, u_m și o singură ieșire y . Problema determinării modelului pentru procesele cu mai multe intrări și am multe ieșiri se reduce la acest caz (fiecare ieșire se exprimă în funcție de mărimile de intrare) [151].

Dacă ecuația:

$$y = a_0 + a_1 \cdot u_1 + \dots + a_m \cdot u_m \quad (I.20)$$

este forma modelului matematic (o ieșire și m intrări), determinarea coeficienților a_0, \dots, a_m se efectuează minimizând suma abaterilor pătratice ale valorilor măsurate ale ieșirii \hat{y}_i față de cele calculate pe baza relației (I.21):

$$F(a_0, \dots, a_m) = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2 = \min \quad (I.21)$$

Dacă U este matricea valorilor măsurate ale variabilelor de intrare și Y este vectorul valorilor măsurate ale variabilei de ieșire:

$$U = \begin{bmatrix} 1 & u_{11} & u_{21} & \dots & u_{m1} \\ 1 & u_{12} & u_{22} & \dots & u_{m2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & u_{1n} & u_{2n} & \dots & u_{mn} \end{bmatrix}; \quad Y = \begin{bmatrix} \hat{y}_1 \\ \hat{y}_2 \\ \dots \\ \hat{y}_n \end{bmatrix} \quad (I.22)$$

atunci vectorul parametrilor modelului se calculează pe baza relației:

$$A = (U^T \cdot U)^{-1} \cdot U^T \cdot Y \quad (I.23)$$

O utilizare corectă a estimatorului celor mai mici pătrate implică o repartizare uniformă a valorilor variabilelor independente în domeniul lor de definiție și un număr însemnat de date experimentale.

În cazul în care structura modelului este neliniară în raport cu parametri, punând din nou condiția de minim a sumei abaterilor pătratice ale valorilor măsurate față de cele calculate pe baza ecuației de regresie, se obține un sistem de ecuații algebrice neliniare. Rezolvarea unor astfel de sisteme este posibilă numeric utilizând tehnici specifice [154,155]: algoritmul Newton-Raphson, algoritmul Broyden, etc.

Estimatorul generalizat al celor mai mici pătrate. Alți estimatori

Între premisele care stau la baza estimatorului celor mai mici pătrate este și aceea că dispersia este constantă (eroarea în determinarea variabilei dependente nu depinde de valoarea ei absolută) [100,156,157].

Dacă dispersia lui y depinde de valoarea sa absolută, pentru a lua în considerare acest lucru, se poate introduce o mărime w care să cuantifice ‘importanța’ punctelor luate în calcul. Cu cât dispersia măsurătorilor este mai mare, cu atât ‘importanța’ sa trebuie să fie mai mică. Pentru calculul parametrilor modelului, în cazul unui sistem liniar monovariabil, trebuie minimizată funcția:

$$F(a_0, a_1) = \sum_{i=1}^n [\hat{y}_i - (a_0 + a_1 \cdot u_i)]^2 \cdot w_i = \min. \quad (I.24)$$

Se ajunge astfel la estimatorul generalizat al celor mai mici pătrate.

În cazul regresiei multiple, valoarea parametrilor modelului se obține din următoarea ecuație matriceală (W este matricea ‘importanțelor’):

$$A = [U^T \cdot W \cdot U]^{-1} \cdot U^T \cdot W \cdot Y \quad (I.25)$$

Estimatorul celor mai mici pătrate recursive este un estimator secvențial: vectorul parametrilor modelului se obține ca o combinație liniară între estimația anterioară și un termen de corecție care depinde de eroarea dintre ultima măsurătoare și valoarea estimată a acesteia (se pornește fie cu un sfert de valori de start, fie primele seturi de date sunt utilizate pentru a obține vectorul start – de exemplu cu ajutorul estimatorului generalizat al celor mai mici pătrate – după care estimarea decurge secvențial) [156,157].

Alți estimatori, cum ar fi cel al verosimilității maxime și Bayes, impun definirea densității de probabilitate a lui y condiționată de parametri modelului și respectiv densitatea de probabilitate a parametrilor înșiși.

Testarea calității modelului matematic

După calcularea parametrilor modelului, este necesar să se efectueze o comparație între prezicerile modelului și datele furnizate de procesul real.

Adecvanța globală a modelului reprezintă capacitatea modelului identificat (cu structură precizată și parametri identificați) de a reprezenta datele experimentale cu o suficientă precizie în raport cu precizia (eroarea) experimentală [158].

Dacă modelul este adecvat, el poate fi acceptat cu condiția să nu poată fi simplificat, de pildă prin eliminarea unor termeni sau variabile (este necesară testarea semnificației coeficienților).

Drept indicatori ai adecvanței modelului se pot folosi:

a. Testul F (Fischer)

În limbajul statisticii matematice, testul F sau criteriul F arată că pe baza unui număr mic de observații trebuie comparate dispersiile, S_e , a două probe.

Criteriul Fischer, F_C se calculează cu expresia $F_C = \frac{s_{e,max}^2}{s_{e,min}^2}$, dintre cea mai mare

(maximă) și cea mai mică (minimă) dispersie. În funcție de gradele de libertate v_1 și v_2 ale celor două teste, în cazul unui nivel de încredere $P = 95 \%$, din tabele din literatura de specialitate se află valoarea criteriului Fischer (F_T).

Se compară criteriul Fischer calculat, F_C cu criteriul Fischer tabelat, F_T . Dacă:

- $F_C < F_T$ – dispersiile sunt omogene, nu diferă semnificativ;
- $F_C > F_T$ – dispersiile sunt neomogene, se consideră că dispersia maximă corespunde unui test eronat și aceasta se reface. Se testează dispersia imediat inferioară celei maxime ș.a.m.d., până se obține $F_C < F_T$ [136].

Testul Fischer se utilizează și pentru modele matematice cu o singură variabilă dependentă (y) și mai multe independente (x), dacă eroarea experimentală (considerată constantă) este necunoscută, dar evaluabilă din n_e experiențe replicare [159]:

$$\sigma^2 \approx E(s_e^2); \quad s_e^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_e} (y_i - \bar{y})^2}{n_e - 1} \quad (I.26)$$

unde:

E – reprezintă media variabilei repartizate static;

s_e^2 - dispersiile valorilor variabilelor față de mediile lor aritmetice.

b. Dispersia de adecvanță σ^2 :

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{icalc})^2}{n - m - 1} \quad (I.27)$$

c. *Deviația standard (deviația medie pătratică):*

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{\text{icalc}})^2}{n - m - 1}} \quad (\text{I.28})$$

d. *Indicatorul preciziei modelului, R^2 :*

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{\text{icalc}} - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2} \quad (\text{I.29})$$

e. *Coeficientul de corelare multiplă*

Coeficientul de corelare multiplă reprezintă o măsură a capacității ‘globale’ a modelului de a reprezenta datele experimentale, chiar dacă pe porțiuni modelul este mai puțin adecvat.

Coeficientul de corelare multiplă trebuie să fie mai mare de 90%, fiind recomandabilă utilizarea numai împreună cu alte teste de adecvanță pentru model și calitatea estimatului:

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{\text{icalc}})^2}{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}} \quad (\text{I.30})$$

unde:

n – numărul de seturi de date (determinări);

y – variabila dependentă,

y_{icalc} – valoarea rezultată pentru y pe baza ecuației de regresie;

\hat{y}_i - valoarea experimentală;

\bar{y} - valoarea medie.

Dacă modelul nu este adecvat, se pot lua următoarele decizii:

- care nu implică schimbarea formei modelului (completarea datelor experimentale, modificarea intervalului de variație al factorilor, etc.);
- care implică schimbarea formei modelului și reluări ale determinărilor experimentale.

Calitatea unui model este exprimată, în primul rând, de fidelitatea cu care modelul reproduce comportamentul cunoscut al sistemului modelat. Comportamentul modelului este relevant prin funcționare, deci în cadrul operațiilor conexe modelării, care țin de simulare [95,160,161].

Fidelitatea depinde de următoarele [95]:

- corectitudinea cu care s-a efectuat aprecierea a ceea ce este esențialul, relevant pentru scopul urmărit;
- procedeele de construire a modelului;
- calitatea și cantitatea cunoștințelor disponibile care au putut fi și utilizate.

Cele de mai sus se pot constitui în criterii de fidelitate, cu ajutorul cărora pot fi diferențiate calitativ modelele unui sistem sursă. Calitatea unui model mai este determinată și de alte aspecte: simplitate, inteligibilitate, costul, etc [94].

I.3.5. Simularea

Modelarea și simularea constituie un complex de activități asociate în construirea modelelor sistemelor reale și simularea lor cu ajutorul calculatorului electronic. Astfel, în procesul de simulare sunt implicate trei elemente importante, și anume [93,162]:

- sistemul real;
- modelul;
- calculatorul.

În figura I.13 [162] este ilustrată schema logică generală a simulării:

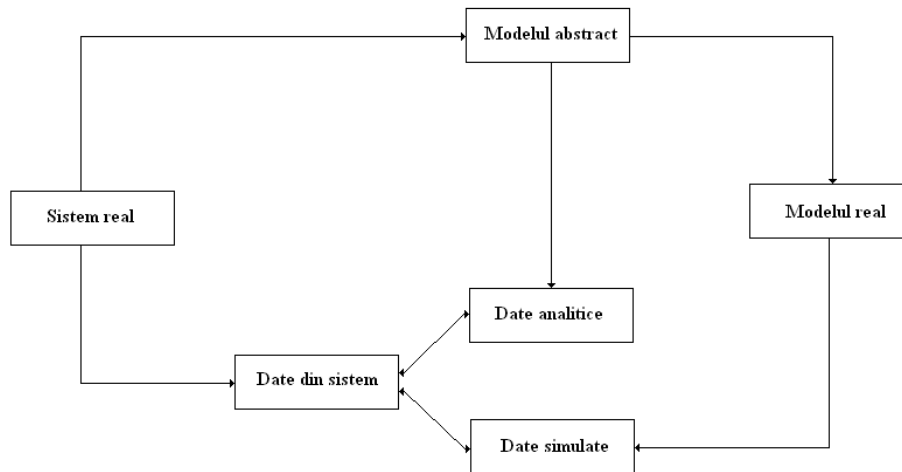


Figura I.13. Schema logică generală a simulării

Simularea poate fi definită ca fiind o tehnică de realizare a experimentelor, reprezentarea unui proces fizic sau doar conceptual, cu ajutorul calculatorului numeric, ce implică realizarea unor modele matematice logice ce descriu comportarea sistemului real sau a unor componente ale sale, cu scopul precis de a obține informații în ceea ce privește comportarea lui [162-164]. Procesul de simulare, ca și alte metode ale cercetării operaționale, presupune parcurgerea următoarelor faze [93]:

- *Formularea problemei* – de cele mai multe ori se confundă cu formularea obiectivului atașat unei descrieri a condițiilor de funcționare a procesului studiat;
- *Construirea modelului* – indentificarea relațiilor dintre parametrii definatori ai procesului și exprimarea obiectivului în funcție de acești parametri;
- *Determinarea clasei modelului și validarea acestuia;*
- Căutarea unor *soluții* care să satisfacă restricțiile funcționale reprezentate în model și care să conducă la calitatea cerută funcției obiectiv;
- *Implementarea soluției* determinate ca satisfăcătoare.

Avantajele simulării constau în faptul că se pot face experiențe pe un model ce este o reprezentare simbolică a sistemului. Tocmai de aceea simularea se remarcă, și este de preferat utilizarea ei, datorită faptului că experimentarea unor variante de decizie direct pe sistemul real nu este cea mai potrivită cale de a încerca eficacitatea acestor variante, din mai multe

motive, printre care durata și costul experimentării ce pot atinge valori mari. Sistemele reale nu pot fi studiate în mod direct, fie din cauza dificultăților de evaluare calitativă sau cantitativă a fenomenelor, fie din cauza complexității acestora.

Consecințele unor experimente reale, fără aplicarea simulării, pot fi cu totul necunoscute. Intervenția directă asupra sistemului experimental poate avea rezultate nesatisfăcătoare dacă varianta încercată nu a fost prea inspirată, revenirile și anihilarea acestor rezultate fiind de cele mai multe ori imposibile sau foarte costisitoare. Sub presiune timpului se pot încerca diferite căi de acțiune fără ca aceasta să nu modifice însuși problema ce trebuie rezolvată, prin ireversibilitatea unor transformări în sistemul studiat [93,94].

Toate acestea sunt argumente pentru folosirea modelelor în pregătirea deciziilor, alegând pentru fiecare caz în parte tipul adecvat de model.

Datorită simulării este posibilă obținerea unor detalii despre sistemele studiate, a unor adevărate instantanee privind comportarea la diferite momente și în variate condiții în care utilizatorul consideră modelul, bineînțeles ținându-se cont de cadrul experimental pentru care a fost dedus modelul matematic. Trebuie subliniat faptul că, în general, simularea nu oferă soluția optimă pentru problema de decizie, ci doar tabloul rezultatelor ce se vor obține ca urmare a variantelor utilizate [94].

Dacă *modelarea matematică* ne conduce la modele al căror studiu poate fi făcut analitic, permițând în aceste condiții determinarea cu destulă exactitate a variantei de decizie ce trebuie utilizată, *simularea* oferă o imagine ce reprezintă prelungirea în spațiu și timp a desfășurării unui proces ale cărui coordonate definatorii se consideră cunoscute cel puțin statistic din trecut și care se presupune a funcționa cel mai adesea în regim regulat sau staționar, adică fără modificări consistente ale caracteristicilor de bază [93,162].

În concluzie, *simularea* trebuie înțeleasă ca o imitare a comportării sistemului real, reprezentat prin modelul său, obiectul simulării fiind asigurarea că mijlocul de calcul reproduce cu fidelitate comportamentul indus de model. Trebuie adăugat și faptul că multe dintre tehnicile folosite la validarea modelelor sunt de asemenea utilizate și la verificarea simulărilor [95,160].

I.4. Măsurarea și erorile de măsurare

I.4.1. Importanța și scopul teoriei erorilor de măsurare

Problema aproximărilor, erorilor și deci a preciziei legate de calculul numeric a prezentat dintotdeauna o importanță deosebită în inginerie, știință și matematica aplicată. O recunoaștere a acestui fapt este și aceea că toate lucrările de bază din domeniile amintite acordă atenția cuvenită preciziei calculelor.

Activitatea concretă a omului nu poate fi imaginată fără soluționarea de probleme, presupunând aspecte de aproximare, de erori și de precizie. Toate aceste aspecte au câștigat în importanță o dată cu dezvoltarea și utilizarea calculatorului în toate domeniile de activitate umană.

Fără a neglija importanța soluțiilor analitice oferite de matematică, cele mai multe probleme de inginerie în general, și în particular cele de inginerie chimică, nu cunosc decât soluții numerice. În activitatea concretă de calcul al soluțiilor numerice utilizatorul tehnicii de calcul moderne este obligat să țină seama de problemele privitoare la aproximare și erori, de influența acestora asupra preciziei rezultatelor obținute [94,146].

Informațiile care constituie baza concretă de date necesară rezolvării unor probleme provin din observațiile de măsurare efectuate asupra unor mărimi cu care se lucrează frecvent. Calitatea informațiilor obținute din măsurători este funcție directă de volumul observațiilor și precizia aparatelor și instrumentelor de măsurat. Se impune așadar, ca pornind de la scopul pentru care sunt efectuate măsurătorile să se stabilească valorile corespunzătoare ca mărime și ca precizie, luând însă în considerare aspectul economic referitor la volumul observațiilor, necesar și suficient, care se impune. Teoria erorilor de măsurare sau teoria prelucrării măsurătorilor intervine cu succes și rezolvă favorabil aceste aspect [165].

Dacă o mărime se măsoară de mai multe ori, de fiecare dată se obține o altă valoare chiar dacă măsurătorile se desfășoară în aceleași condiții de către același operator și cu instrumente de mare precizie. Cauza acestor nepotriviri de valori se datorește erorilor care afectează întotdeauna o măsurătoare, făcând ca valoarea adevărată a mărimii măsurate să nu poată fi cunoscută niciodată.

Practic neputând fi determinată valoarea adevărată a mărimii măsurate se determină o valoare apropiată de cea adevărată într-un grad mai mare sau mai mic funcție de scopul pentru care se execută măsurătorile. Apropierea mărimii determinate față de valoarea adevărată a acesteia caracterizează precizia determinării. Ca urmare, prelucrarea

măsurătorilor efectuate asupra unei mărimi urmărește obținerea celei mai bune valori a acesteia și a diferenței minime între valoarea determinată și valoarea adevărată.

Găsirea unei soluții optime pentru o operație de măsurare nu este o problemă simplă deoarece trebuie luate în considerare o serie de factori. Cel mai important este însă criteriul dat de eroarea de măsurare care determină cerințele economice și tehnice puse în fața instrumentului de măsurare. Deoarece eroarea de măsurare de obicei nu se impune ca o cerință minimal ci are mai multe caracterul unui criteriu de calitate care exprimă utilizabilitatea unui rezultat se poate formula regula de bază a tehnicii de măsurătorilor: *Nu trebuie măsurat atât de exact cât este posibil, ci cât este necesar.*, cu alte cuvinte, cerințele de precizie puse în fața unei probleme de măsurare sunt determinate atât de considerente tehnice cât și de considerente economice [166,167].

I.4.2. Considerații generale privind procesul de măsurare

Măsurarea este prin excelență o activitate umană. În sensul cel mai general prin măsurare se caută obținerea unei informații de un caracter deosebit – informația de măsurare de la obiectul, fenomenul sau procesul investigat [166].

Măsurarea este operația de evaluare cantitativă a unei mărimi pe cale experimentală, prin compararea directă sau indirectă cu o mărime de aceeași natură ce reprezintă un reper dintr-o scară [63,94].

Cu alte cuvinte, mărimii de măsurat M , îi corespunde un multiplu M_m al unității de măsură U [63,162].

$$M = M_m \cdot U \quad (I.31)$$

Ecuția (I.31) reprezintă ecuația fundamentală a măsurării.

Prin mărime se înțelege o anumită proprietate, caracteristică sau atribut al unui material, fenomen sau proces, care este bine definit și care poate varia cantitativ.

Mărimea de măsurat este un parametru fizic care poate fi evaluat prin măsurare, comparare sau reperare, exprimându-se întotdeauna sub formă numerică.

Unitatea de măsură este mărimea care servește ca măsură de bază pentru toți parametrii de același fel. Materializarea fizică a unității de măsură este etalonul.

O mărime poate fi considerată principal măsurabilă dacă sunt îndeplinite următoarele două premise fundamentale [166]:

- mărimea să fie observabilă (condiție necesară);
- pentru mărimea respectivă poate fi construită o scală de măsurare (condiție suficientă).

O mărime principal măsurabilă devine practic măsurabilă dacă pentru aceasta a fost construită o scală adecvată de măsurare și au fost create condițiile necesare realizării practice a observabilității, ceea ce în cazul măsurătorilor instrumentale înseamnă existența unor traductoare capabile să preleveze un semnal purtător al informației de măsurare.

Pentru a putea efectua măsurarea cele două premise fundamentale devin:

- mărimea de măsurat trebuie să fie definită univoc; ea trebuie să constituie o mulțime ordonabilă, adică o mulțime în care să se poată defini relațiile de egal, mai mic și mai mare, între elementele ei;
- unitatea de măsură trebuie să fie stabilită printr-o convenție, astfel încât să poată fi determinată cu precizie, reprodusă și păstrată cu ușurință [166].

În conformitate cu cele de mai sus, considerând măsurandul o mulțime de definiție, finită sau infinită, $\{M\}$ ale cărui elemente $M_j \in \{M\}$ corespund stărilor posibile în care se poate găsi caracteristica ce constituie obiectul măsurării, se poate introduce următorul model matematic al procesului de măsurare. Dacă $\{Y\}$ este o mulțime de numere reale care permite ca prin intermediul unor proceduri speciale – proceduri de scalare – să se evidențieze una sau mai multe funcții de scalare (f), având proprietatea că fiecărui element $M_j \in \{M\}$ să îi pună în corespondență un anumit $Y_j \in \{Y\}$, atunci procesul propriu-zis de măsurare constă în identificarea corespondentului M_j prin funcția f . Informația de măsurare este deci un tip specific de informație, conținând rezultatul identificării unui măsurand prin intermediul unei funcții scalare adecvate [94,166].

Se poate afirma că rolul tehnicii măsurărilor nu se rezumă doar la obținerea unor informații cantitative cu privire la procesele examinate, ci are un rol important și în procesul cunoașterii propriu-zise, contribuind la stabilirea unor legități exprimate sub formă matematică.

Procesul de măsurare definit conform relației (I.31) se poate reprezenta în mod idealizat printr-o schemă bloc (figura I.14) din care rezultă că neglijând influențele parazite, valoarea măsurată sau rezultatul măsurării este influențat doar de măsurand și etalon.

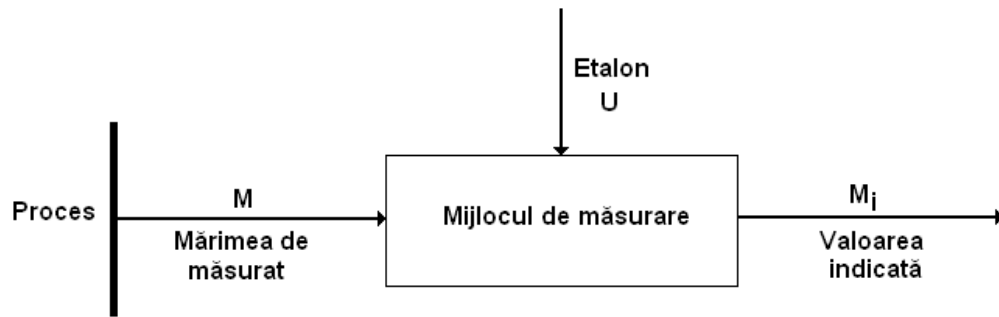


Figura I.14. Schema bloc pentru operația de măsurare ideală

În figura I.15 este reprezentată schema bloc a unui sistem de măsurare real [168].

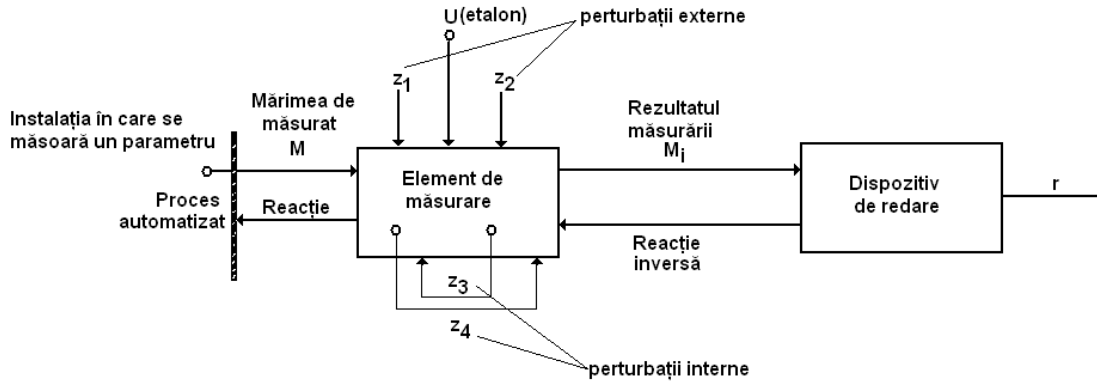


Figura I.15. Schema bloc pentru operația de măsurare real

Informația despre mărimea de măsurat, caracteristică unui proces oarecare este prelucrată în instalația de măsurare și redată de dispozitivul de indicare.

Stabilirea corespondenței dintre valoarea măsurandului și unitatea de măsură se face cu ajutorul unui mijloc de măsurare, care poate fi definit ca fiind un mijloc tehnic pentru obținerea, prelucrarea, transmiterea și stoparea unor informații de măsurare, permițând obținerea unei informații dependente de mărimea de măsurat, accesibilă simțurilor noastre sau compatibilă cu anumite sisteme de prelucrare a datelor [68].

Instrumentul de măsurare cuprinde totalitatea elementelor conectate în cadrul lanțului de măsurare (traductoare, amplificatoare, calculatoare, etc.) cât și un dispozitiv de redare (indicare) a rezultatului măsurării. În cel mai simplu caz un instrument de măsurare se reduce la un aparat de măsurare sau o măsură (etalonul) care materializează unitatea de măsură a unei mărimi.

Un sistem de măsurare reprezintă o succesiune de mijloace tehnice cu ajutorul cărora se face operația de măsurare. Schematic un sistem de măsurare real cuprinde elementele prezentate în figura I.16 [162].

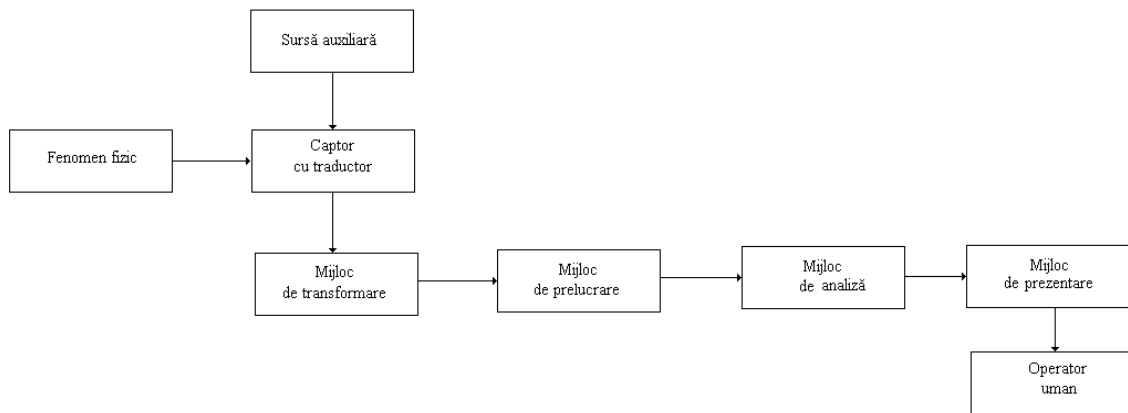


Figura I.16. Schema unui sistem de măsurare

Dintre toate sistemele de măsurare s-au impus lanțurile de măsurare electrice, la care transmiterea, prelucrarea, analiza și prezentarea semnalului se face pe cale electrică.

Cele mai evolute sisteme de măsurare sunt sistemele computerizate pentru achiziții de date.

Spre deosebire de sistemele de măsurare clasice, care prelucrează pe întreg parcursul lanțului de măsurare semnalul primit de la traductoare sub formă analogică, sistemele de măsurare computerizate realizează, la un moment dat, transformarea semnalului reprezentând valoarea mărimii măsurate, dintr-o formă analogică într-una digitală. După această transformare toate prelucrările asupra sistemului respectiv sunt de fapt prelucrări numerice, realizate într-un sistem de calcul pe bază de microprocesor [162].

Sistemele computerizate pentru achiziția de date s-au impus datorită avantajelor pe care le prezintă [162,169]:

- păstrarea preciziei semnalului pe parcursul prelucrării sale în lanțul de măsurare (caracteristică sistemelor digitale față de cele numerice);
- eliminarea greșelilor de citire analogică datorată condițiilor specifice de iluminare, contrast, etc.
- micșorarea erorii de citire în regim dinamic;
- în transmiterea semnalelor numerice se evită apariția unor erori suplimentare;

- posibilitatea stocării și prelucrării mult mai facile și mai complexe a rezultatelor experimentale;
- flexibilitatea și portabilitatea sporite, prin reconfigurarea sistemelor computerizate în funcție de tipul semnalelor provenite de la traductoare.

După modul de prezentare al măsurătorilor care se efectuează pentru a deduce valorile mărimilor ce interesează, se pot distinge trei feluri de măsurători [94,167]:

- măsurători directe – fiecare din măsurători reprezintă valoarea mărimii măsurate;
- măsurători indirecte – fiecare din măsurătorile făcute contribuie la determinarea mai multor mărimi care nu se măsoară în mod direct; acestea sunt legate de mărimile măsurate direct prin relații matematice;
- măsurători condiționate – reprezintă un caz particular de măsurători directe, și anume când mărimile măsurate direct nu sunt mărimi independente, ci sunt legate prin anumite relații de condiție.

În raport cu condițiile în care sunt executate, măsurătorile pot fi de două tipuri [167]:

- măsurători de aceeași precizie – când, de exemplu, în cazul măsurătorilor directe, acestea s-au efectuat cu aceleași instrumente, în același mod, etc., astfel încât li se acordă la toate aceeași încredere;
- măsurători de precizii diferite - când, de exemplu, în cazul măsurătorilor directe, acestea s-au efectuat cu instrumente diferite, sau aplicat metode de lucru, etc., aceasta presupune să nu li se poată acorda la toate aceeași încredere, ci din contră, să se considere că unele sunt mai precise decât altele.

I.4.3. Caracteristicile mijloacelor de măsurare

Mijloacele de măsurare prezintă următoarele caracteristici [168]:

- statice;
- metrologice;
- tehnice;
- dinamice.

Caracteristicile statice sunt [166,168]:

- domeniul de măsurare;
- limita de supraîncărcare;
- limita de siguranță;
- constanta sistemului de măsurare;
- caracteristica statică de etalonare.

Domeniul de măsurare este domeniul de valori ale mărimii de măsurat pentru care erorile de măsură sunt reglementate prin norme legale individuale.

Limita de supraîncărcare este valoarea maximă a mărimii de măsurat pentru care după revenirea în limitele domeniului de măsurare nu se modifică caracteristicile statice sau dinamice ale elementului de măsurare [149].

Limita de siguranță este valoarea maximă admisibilă a mărimii de măsurat la care poate fi expus elementul de măsurare fără a fi distrus, cu toate că apar modificări ireversibile ale caracteristicii statice a acestuia [149].

Constanta de măsurare este raportul dintre valoarea mărimii de măsurat și valoarea citită pe scala aparatului. Valoarea mărimii măsurate se obține înmulțind indicația obținută cu constanta de măsurare. În practică pot să apară două, trei, scale pentru domenii diferite de valori ale aceluiași parametru.

Caracteristica statică este dependența redată grafic, matematic sau tabular dintre indicația aparatului și mărimea măsurată.

Caracteristicile metrologice sunt [168]:

- precizia;
- justețea;
- fidelitatea;
- sensibilitatea;
- pragul de sensibilitate;
- domeniul de histereză.

Precizia reflectă gradul de exactitate al rezultatelor măsurărilor. Cea mai utilizată formă de exprimare a preciziei este cea ca un raport între valoarea erorii maxime și valoarea domeniului de măsurare. Acest raport se numește eroarea de bază relativă și se exprimă în procente. Clasa de precizie reprezintă de fapt mărimea erorii de bază relativă iar precizia

erorii de bază relativă exprimată procentual. Elementele de măsurare ale căror erori maxime tolerate sunt exprimate în erori absolute sunt repartizate în clase de precizie cărora le sunt atribuite numere de ordine. Cele mai mari numere desemnează elementele de măsurare ale căror erori maxime tolerate sunt cele mai mari.

Justețea este proprietatea de a da rezultate apropiate de valoarea adevărată a mărimii de măsurat [149].

Fidelitatea se referă la proprietatea unui element de măsurare de a avea variații cât mai mici ale rezultatului la variația repetată a aceleiași mărimi în condiții identice de măsurare [149].

Sensibilitatea este proprietatea de a percepe și a reda variații cât mai mici ale mărimii de măsurat. În cadrul elementelor de măsurare cu caracteristica statică liniară, sensibilitatea este chiar panta caracteristicii statice care este egală cu raportul dintre variația indicației scalei dispozitivului de redare și variația corespunzătoare a mărimii de măsurare M .

Pragul de sensibilitate se definește ca cea mai mică valoare a mărimii de măsurat M pentru care se obține o variație sesizabilă la indicația dispozitivului de redare [149].

Domeniul de histereză este definiția maximă a valorilor indicației dispozitivului de redare care se obține pentru aceleași valori a mărimii de măsurat M , dacă la această valoare se ajunge printr-o variație lentă crescătoare sau descrescătoare a mărimii de măsurat M .

Caracteristicile tehnice sunt determinate de principiul de funcționare, formă, gabarit și modul în care influențează măsurarea factorii perturbanți.

Aceste caracteristici sunt [168]:

- stabilitatea;
- inerția;
- generalitatea;
- fiabilitatea.

Stabilitatea constă în menținerea caracteristicilor metrologice în timp, indiferent de condițiile externe.

Inerția reflectă modul în care elementul de măsurare răspunde în timp la variația mărimii de măsurat.

Generalitatea este caracteristica unui element de măsurare de a putea fi înlocuit în determinări similare cu echipamente de același fel cu aceleași caracteristici metrologice și tehnice.

Fiabilitatea este proprietatea care se exprimă prin probabilitatea ca un mijloc de măsurare să-și îndeplinească funcția impusă în anumite condiții prescrise în cursul unei perioade de timp date.

Cei mai importanți parametri ce caracterizează fiabilitatea și care trebuie precizați pentru un mijloc de măsurare sunt:

- durata de viață: durata de timp din momentul în care aparatul iese din fabrică până la uzura totală;
- număr de porniri;
- timpul de reparare: timpul total afectat reparațiilor în durata de viață;
- durata de bună funcționare exprimată prin suma timpilor de bună funcționare;
- mentenabilitatea – exprimată prin probabilitatea ca un element de măsurare să poată fi supravegheat, întreținut, reparat într-o anumită perioadă de timp;
- disponibilitatea exprimată prin probabilitatea ca un element de măsurare să fie în stare de funcționare în orice moment în intervalul dintre operațiile de întreținere planificate.

Caracteristicile dinamice sunt reflectate prin răspunsurile la semnal tip a elementelor de măsurare. Cel mai des este utilizat răspunsul la semnal treaptă. Cel mai important indicator ce caracterizează proprietățile dinamice este constanta de timp T care este obligatoriu să fie inserată în orice prospect în care este prezentat elementul de măsurare. Această constantă T reflectă întârzierea transmiterii informației în interiorul instalației de măsurare de la locul în care se află montat elementul sensibil la scala dispozitivului de redare.

Dacă în structura elementului de măsurare există și elemente de reglare de întârziere pură, acestea trebuie să se specifice, având ca și caracteristică dinamică timpul mort, T_m .

I.4.4. Clasificarea și definirea erorilor

Eroarea poate fi definită ca fiind diferența dintre o valoare reală oarecare și rezultatul găsit pentru aceasta prin calcul sau măsurare (experimental) [170].

Eroarea absolută este diferența dintre valoarea adevărată a unei mărimi și valoarea obținută prin măsurare sau calcul, iar valoarea erorii relative este dată de raportul dintre eroarea absolută și valoarea adevărată [170].

În ansamblu, în funcție de cauzele care le generează, erorile se pot clasifica astfel:

- erori instrumentale;
- erori de metodă;
- erori datorate operatorului uman.

Din punct de vedere al dependenței lor față de măsurand, erorile se pot clasifica în:

- erori aditive, care nu depind de valoarea măsurandului;
- erori multiplicative a căror mărime depinde de valoarea măsurandului.

Erorile instrumentale sunt date de ansamblul erorilor de măsurare datorate mijloacelor tehnice prin intermediul cărora se obțin informațiile de măsurare.

Erorile de metodă se datorează imperfecțiunii metodelor utilizate pentru obținerea informației de măsurare.

Erorile datorate operatorului uman efector al măsurării și/sau adresant al informației de măsurare depind de calitățile și condiția psiho-fizică a acestuia și în mod deosebit de atenție, deprinderi specifice, acuitate senzorială în privința recepției semnalelor care poartă informația de măsurare, precum și aptitudinea de a efectua interpolări vizuale.

Erorile instrumentale se pot clasifica la rândul lor în:

- erori statice;
- erori dinamice.

Erorile statice rezultă la un regim staționar constant al măsurandului. Regimul staționar al măsurandului corespunde situației în care derivatele acestuia în raport cu timpul sunt egale cu zero. Ele se datorează modificării caracteristicii de convertire a mijlocului de măsurare sau funcționării după o caracteristică de convertire nominală diferită de cea reală.

Erorile dinamice apar la un regim variabil al măsurandului și au cauze multiple. Sunt determinate atât de caracteristicile mijloacelor și metodelor de măsurare utilizate cât și de natura variației măsurandului. Astfel forțe masice, sistemele de amortizare, capacitățile calorice a părților componente a aparatului mecanice, condensatorii și rezistențele ohmice sunt câteva surse de erori dinamice.

Dacă o instalație de măsurare trebuie să măsoare o mărime variabilă în timp există întotdeauna o eroare dinamică deoarece semnalul de ieșire urmărește inexact variația semnalului de intrare [166]. Aceste erori sunt mai mari dacă în componența instalației de măsurare intră elemente de reglare cu timp mort. Din această categorie fac parte analizoarele de gaze și lichide care trebuiesc montate la o anumită distanță de utilaj sau instalație,

conducele de legătură sunt elemente de întârziere pură ce introduc timpii morți în comportarea dinamică a acestor echipamente.

Din punct de vedere al formei de manifestare și al cauzelor care le produc, erorile statice se pot grupa în trei tipuri de erori:

- erori sistematice;
- erori întâmplătoare sau aleatoare;
- erori grosolane.

Erorile sistematice sunt determinate de factori care acționează în același mod la o repetare a măsurărilor, rămân constante în condiții identice de operare [170]. Acestea apar în mod sistematic în timpul operației de măsurare și se clasifică în două clase: după sursa de apariție și după aspectul analitic. Erorile sistematice au o acțiune unilateral și deosebit de periculoasă prin efectul lor cumulative asupra operației de măsurare, motiv pentru care trebuie eliminate.

Erorile întâmplătoare sau aleatoare sunt determinate de factori care acționează aleatoriu de la o măsurare la alta, chiar dacă măsurătorile sunt efectuate practic în condiții identice. Acestea se datorează modificării condițiilor exterioare sau acțiunii unor mărimi de perturbație exterioare accidentale. Caracteristica principală a acestor erori constă în faptul că acestea diferă între ele atât ca mărime cât și ca semn, fără a rezulta din înșiruirea datelor vreo regulă sistematică de ordonare [170]. Aceste erori se repartizează după legi statistice ca de exemplu curba lui Gauss. În marea majoritate a situațiilor mărimea adevărată a erorii întâmplătoare rămâne necunoscută deoarece rămâne necunoscută valoarea adevărată a mărimii măsurate.

Erorile grosolane intervin atunci când se manifestă neglijențe fie în realizarea condițiilor de măsurare, fie în aplicarea corectă a metodelor de măsurare [170]. Aceste erori sunt momentane și foarte ușor de descoperit deoarece sunt incomparabil mai mari decât erorile întâmplătoare.

Erorile sistematice și cele întâmplătoare determină exactitatea, respectiv precizia măsurărilor.

Se poate spune despre o serie de măsurători repetate că este exactă dacă diferența dintre media aritmetică a măsurărilor și valoarea reală este cât mai mică posibil [170].

O serie de măsurători repetate este precisă dacă diferențele dintre valorile găsite și metoda aritmetică sunt cât mai mici posibile (grupare strânsă, reproductibilitate bună) [170].

Având în vedere modul de definire al diverselor erori prezentate mai sus, se remarcă principalele caracteristici ale erorilor de măsurare:

- se poate deduce prin calcul cunoscând cauzelor lor;
- se pot elimina numai prin schimbarea principiului de măsurare;
- nu se pot observa sau elimina prin schimbarea aparatului de măsurat cu altul de același tip, prin schimbarea operatorului sau repetarea măsurătorilor;
- pentru măsurări în condiții identice au o mărime constantă și același semn.

I.4.5. Estimarea valorii adevărate a unei mărimi măsurate

Pentru determinarea calitativă a uneia sau mai multor mărimi pe cale experimentală, se efectuează un număr finit de măsurări cu o suficientă precizie, menținând aceleași condiții de măsurare.

Prin măsurarea repetată a unei mărimi M se obține un șir de valori M_1, M_2, \dots, M_m , fiecare din ele diferind de valoarea adevărată M_A printr-o eroare necunoscută e_x . Se pune problema de a determina valoarea adevărată cu o eroare cât mai mică.

Rezultatul corect al unei măsurări se poate obține aplicând rezultatului brut al măsurării o corecție egală cu eroarea determinabilă luată cu semn schimbat [156]. Astfel valoarea adevărată a mărimii măsurate se poate exprima conform relației (I.32) [162, 167].

$$M_A = M_n \pm e_x; \quad n = 1, m \quad (\text{I.32})$$

Studiul global al erorilor aleatorii se bazează pe metode ale statisticii matematice. Astfel, parametrii statistici cei mai importanți sunt:

- media aritmetică:

$$\bar{M}_a = \frac{1}{m} \sum_{n=1}^m M_n \quad (\text{I.33})$$

- media geometrică:

$$\bar{M}_g = (M_1 \cdot M_2 \cdot \dots \cdot M_m)^{\frac{1}{m}} \quad (\text{I.34})$$

- media pătratică:

$$\bar{M}_p = \sqrt{\frac{(M_1^2 + M_2^2 + \dots + M_m^2)}{m}} \quad (\text{I.35})$$

Pentru stabilirea celei mai probabile valori a mărimii măsurate, care estimează valoarea adevărată, trebuie să fie cunoscută repartiția rezultatelor măsurării, respective repartiția frecvențelor erorilor aleatorii.

În funcție de tipul fenomenului studiat și de ipotezele făcute s-au obținut diferite forme ale legilor de repartiție: repartiție normală, binomială, Poisson, etc. Dintre acestea cea mai utilizată este legea repartiției normale deoarece corespunde repartiției mărimilor măsurate într-un număr foarte mare de cazuri, iar în anumite condiții alte legi de repartiție se aproximează cu cea normală. Totodată are avantajul că este simplă, conținând o singură variabilă [162].

Conform teoriei erorilor de măsurare, precizia de măsurare a unei mărimi poate fi evaluată prin mai mulți indicatori, denumiți indici ai preciziei de măsurare [162,171]:

- eroare standard:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^m (M_n - \bar{M}_n)^2}{m - 1}} \quad (\text{I.36})$$

- eroarea probabilă: $\varepsilon = 0,6745 \cdot \sigma$ (I.37)

- eroarea medie absolută: $\delta = 0,7979 \cdot \sigma$ (I.38)

- măsura preciziei: $h = 0,7071 (1/\sigma)$ (I.39)

În mod curent se folosește eroarea standard, denumită și eroare medie pătratică, pătratul acesteia reprezentând dispersia erorilor. Curba repartiției în acest caz este situată întotdeauna deasupra abscisei. În plus, ea este și simetrică față de axa ordonatelor, dacă repartiția normală este și normată, adică $\bar{M}_a = 0$ și $\sigma = 1$.

Cunoașterea erorii standard permite determinarea câmpului de împărțire a mărimilor experimentale φ , care este 6σ , și în care sunt cuprinse peste 99 % din valorile mărimii măsurate experimental [162].

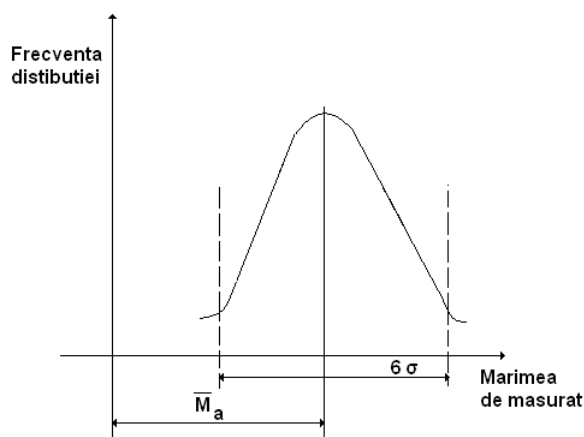


Figura I.17. Câmpul de împrăștiere a mărimilor a căror medie este \bar{M}_a

Cea mai bună valoare pentru o mărime pentru care s-a obținut prin măsurători un șir de valori este condiționată de minimul sumei pătratelor erorilor, luate față de o mărime de referință care este tocmai cea căutată. O justificare teoretică a acestui criteriu se deduce prin considerarea rezultatelor obținute în aplicarea teoriei probabilităților la calculul erorilor de măsurare [94].

Fie m mărimi independente X: X₁, X₂,..., X_m pentru care se obțin valorile M₁, M₂,..., M_m. Dacă aceste mărimi ar fi valori exacte pe care le căutăm, am avea:

$$M_1= X_1; M_2= X_2; M_m= X_m$$

cea ce evident nu se realizează în practică deoarece determinarea valorilor M_n (n= 1, 2,..., m) sunt inevitabil afectate de erori. Presupunând eliminat erorile sistematice și greșelile, și mărgininu-ne numai la erorile întâmplătoare, problema care se pune este determinarea celei mai probabile valori M_n, pentru care erorile medii pătratice să fie cât mai mici.

Adeseori, în practică, este incomod și chiar imposibil determinarea directă a valorilor M_n; se determină experimental doar niște funcții de acestea , astfel încât avem de-a face cu determinări indirecte. Fie, așadar,

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi_1 = f_1 (M_1, M_2, \dots, M_m) \\ \xi_2 = f_2 (M_1, M_2, \dots, M_m) \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \xi_i = f_i (M_1, M_2, \dots, M_m) \end{array} \right. \quad (I.40)$$

un număr de i mărimi ξ determinate direct. Problema care se pune este ca și din aceste date (I.40) să se deducă cele mai bune valori pentru mărimile M_n. Se observă că întotdeauna i > m, deoarece există probabilitatea să se mărească numărul de măsurători, i, în scopul de a obține, conform principiului metodei, cele mai bune rezultate.

De obicei se admite că alte condiții suplimentare care ar urma să satisfacă necunoscutele M_n, nu există.

Dacă valorile ξ_j (j= 1, 2, ..., i) ar fi perfect riguroase, sistemul (I.40) ar fi compatibil și rezolvabil în raport cu necunoscutele Mn; în acest caz ecuațiile suplimentare în număr de (i - m) ar fi simple consecințe ale celorlalte m, iar operațiile de măsurare s-ar reduce la atâtea necunoscute câte necunoscute sunt, ceea ce nu se poate reliza în practică, cu oricâtă pricepere s-ar efectua determinările experimentale. De aceea, sistemul (I.40) se înlocuiește cu așa numitul sistem al ecuațiilor erorilor:

impune așadar elaborarea unei condiții mai puțin restrictive pentru găsirea unei valori minime a lui H, care să asigure cele mai probabile valori pentru variabilele M_n .

Dacă în expresia lui H se înlocuiesc toți ϵ_j prin valorile date de sistemul (I.41) se poate considera această sumă ca funcție de variabilele M_n .

Făcând această substituție se obține pentru (I.44) expresia (I.45).

$$H(M_1, M_2, \dots, M_m) = \sum_{j=1}^i p_j \{f_j(M_1, M_2, \dots, M_m) - \xi_j\}^2 \quad (1.45)$$

Din analiza matematică se știe că valorile minime sau maxime ale funcției (I.45) sunt soluțiile sistemului obținut prin egalarea cu zero a derivatelor parțiale ale lui H în raport cu variabilele M_n . Cum nu poate fi vorba de un maxim, care este evident obținut pentru $\epsilon_j = +\infty$, se poate determina cu siguranță un minim efectiv. Așadar, această condiție se poate exprima prin sistemul de ecuații:

$$\begin{cases} \frac{\partial H}{\partial M_1} = 0 \\ \frac{\partial H}{\partial M_2} = 0 \\ \frac{\partial H}{\partial M_m} = 0 \end{cases} \quad (1.46)$$

Se observă că numărul ecuațiilor (I.46) deduse din (I.41), respectiv (I.45), este exact egal cu numărul m al necunoscutelor; ele ne permit deci determinarea prin calcul a valorilor M_1, M_2, \dots, M_m .

Sistemul valorilor adoptate pentru variabilele M_n , considerând valorile ca fiind cele mai probabile, este sistemul care face minimă suma pătratelor erorilor directe (I.41) ale măsurătorilor, înmulțite respectiv cu ponderile acestor determinări experimentale. Aceasta constituie principiul metodei celor mai mici pătrate, justificat prin considerații teroretice asupra distribuției normale [167].

PARTEA II. STUDII EXPERIMENTALE

Studiile experimentale precum și interpretarea rezultatelor obținute au fost realizate în cadrul laboratoarelor de analize fizico-chimice și microbiologice din cadrul firmei Gemanalysis – Nicosia, Cipru, și în cadrul laboratorului de Automatizarea Proceselor Chimice din Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului - Universitatea POLITEHNICA din Timișoara.

Acestea au fost efectuate pentru probe de apă distribuite prin sisteme publice de alimentare și probe de apă subterane (surse necentralizate - fântâni) din România și din Cipru.

II.1. Obiectivele studiilor experimentale

În partea experimentală s-au efectuat cercetări în următoarele direcții:

- Realizarea standului de etalonare a principalelor instrumente folosite în cadrul acestei lucrări și testarea capacităților de funcționare;
- Studii privind validarea unor metode de determinare a anionilor și a cationilor din ape potabile prin cromatografia ionică de înaltă performanță (HPIC): studiul comportării statice; elaborarea modelelor matematice experimentale pentru caracterizarea funcționării cromatografului ionic - HPIC; validarea modelelor matematice elaborate prin calculul indicatorilor de adecvanță; simularea comportării la transfer cu ajutorul materialelor de referință certificate; validarea simulării prin calculul indicatorilor de adecvanță; calculul limitei de detecție, calculul limitei de cuantificare, evaluarea preciziei în condiții de repetabilitate și reproductibilitate, aplicare metodelor matematice de calcul al erorilor de măsurare; legea repartiției normale și stabilirea limitelor de control.
- Studii privind validarea unor metode de determinare a pH-ului și a conductivității electrice: evaluarea preciziei în condiții de repetabilitate și reproductibilitate; aplicare metodelor matematice de calcul al erorilor de măsurare; legea repartiției normale și stabilirea limitelor de control.

- Determinarea indicatorilor fizico-chimici și microbiologici ai apei potabile distribuită prin sisteme publice de alimentare din România și Cipru.
- Studiu comparativ al calității apelor freatice din România și Cipru utilizând modelele matematice predictive.
- Validarea modelelor matematice elaborate prin calculul indicatorilor de adecvanță.
- Elaborarea profilului hidrochimic pentru apele subterane studiate din România și Cipru.

II.2. Validarea și evaluarea statistică a performanțelor funcționării instrumentelor și a metodelor de analiză

În vederea obținerii unor rezultate acurate și precise este necesar ca echipamentele și metodele de analiză utilizate să satisfacă cerințele impuse de către standardul internațional de calitate ISO 17025:2005. Validarea și evaluarea statistică a performanțelor funcționării instrumentelor și a metodelor de analiză reprezintă certitudinea faptului că determinările experimentale din cadrul lucrării s-au efectuat în condiții perfecte obținând rezultate precise și valide.

II.2.1. Materiale, aparatură și metode experimentale

II.2.1.1. Analiza parametrilor fizico-chimici folosiți în caracterizarea apelor studiate

Măsurarea pH-ului și a conductivității electrice



Figura II.1. SevenMulti meter, Mettler Toledo

Principiul metodei

pH-ul este o măsură a activității ionilor de hidrogen și indică alcalinitatea sau aciditatea probei de apă pe o scară de la 0 la 14. O probă neutră are valoarea 7, valori mai mici de 7 indică o probă acidă, iar valori mai mari de 7 indică o probă alcalină. pH poate fi măsurat prin determinarea potențialului

electric dintre electrodul de sticlă și electrozii de referință folosind aparate standardizate.

Scara este logaritmică, de aceea o probă a cărei pH are valoare 5 este de zece ori mai acidă decât o probă a cărei valoare de pH este 6. Cu cât valoarea pH-ului este mai mică, cu atât este proba este mai acidă.

pH-ul apei potabile trebuie să fie între 6,5 și 8,5; preferabil între 7,0 și 8,0. pH-ul este măsurat fie cu ajutorul unui pH - metru calibrat (Mettler Toledo – figura II.1), sau utilizând hârtia indicator [172-175].

Mod de lucru

Măsurarea pH-ului și a conductivității s-a realizat la temperatura de 25°C cu pH-metru SevenMulti, Mettler Toledo și a unei celule electrochimice: Electrode InLab 730 (pentru

determinarea conductivității electrice) și Electod InLab 413 (pentru determinarea pH-ului). Pentru aceeași probă măsurătorile s-au realizat în duplicat, diferența dintre cele două măsurători fiind mai mică decât 0,1 unități de pH.

Conductivitatea indică conținutul de substanțe minerale anorganice din apa potabilă. Conductivitatea apei (conductivitatea specifică) depinde foarte mult de temperatură și este o măsură a capacității apei de a conduce curentul electric. Ea este legată de cantitatea de substanțe dizolvate în apă, dar, cu toate acestea, nu oferă o indicație asupra tipului de minerale prezente. Modificarea conductivității de-a lungul timpului poate indica schimbarea calității apei care duce la schimbarea valorii, rezultate aproximative, de exemplu, salinitatea (conținutul în săruri al unei soluții). Este important de remarcat faptul că înțelegerea acestei tehnici de măsurare și a variabilelor care afectează acuratețea instrumentului ajută la dezvoltarea procedurilor de asigurare a calității muncii [176,177].

Măsurarea conținutului de elemente minerale cu ajutorul cromatografiei ionice de înaltă performanță - HPIC

Principiul metodei

În apă substanțele anorganice sunt prezente în concentrații mult mai mari decât cele organice. Multe din aceste substanțe apar ca urmare a condițiilor naturale, compoziția chimică pentru o apă dată variind cu natura rocilor cu care a fost în contact. Oricum însă, există numeroși componenți anorganici prezenți, de obicei, în concentrații mici, care trebuie tratați ca poluanți și analizați din punct de vedere al efectului lor asupra calității apei și al sănătății [178].

Separarea prin schimb ionic

Utilizarea cromatografiei ionice a apărut datorită necesităților de a analiza amestecurile de anioni, cationi sau compuși polari – lucru dificil sau imposibil de realizat eficient prin celelalte variante ale cromatografiei de lichide. Această variantă a cromatografiei de lichide de înaltă presiune se bazează pe utilizarea coloanelor cu schimbători de ioni respectiv a materialelor rezistente la agresivitatea acizilor, bazelor sau sărurilor – substanțe a căror soluții apoase servesc drept eluenți [47,179].

Schimbătorii de ioni sunt materiale solide – derivați ai unor polimeri reticulați (poroși), obținuți prin legarea de catenele hidrocarbonate, ramificate, ale unor grupe funcționale așa cum sunt reprezentate schematic în figura II.2.

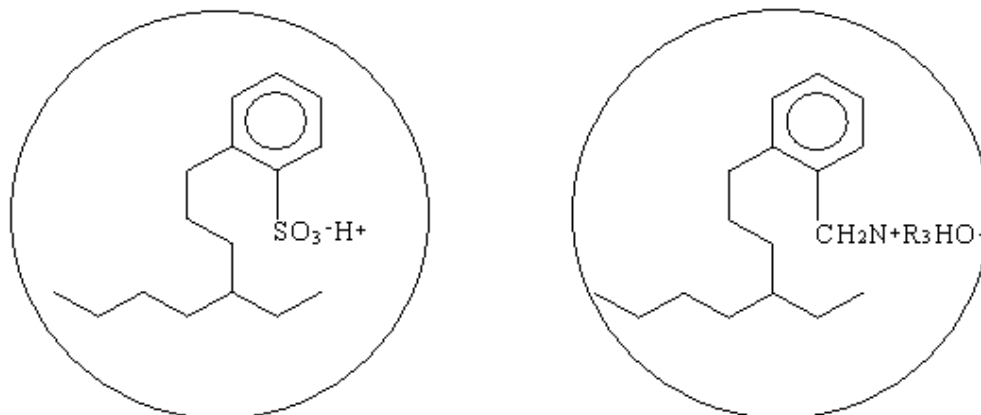
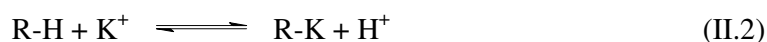
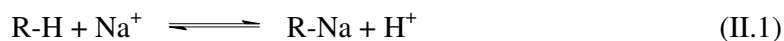


Figura II.2. Principalele tipuri de rășini schimbătoare de ioni

Granulele de rășină se solvatează cu apă tinzând spre un volum limită maxim. Prin spațiile dintre catenele unui cationit pot pătrunde prin difuziune în fază lichidă doar molecule neutre sau cationi, anionii fiind excluși. Pătrunderea în granule a ionilor de semn contrar este îngreunată și de un alt efect, numit efectul *Donnan de membrană*, care apare pe suprafața granulei și provoacă o selectivitate a acesteia la pătrunderea ionului, în funcție de dimensiunile acestuia. Mai există și un al treilea mecanism util în cazul substanțelor neionice sau a celor ionice dar cu gruparea ionică identică și cu geometria moleculei diferită – difuzia prin granule. Analog stau lucrurile într-un anionit, cu deosebirea că de astă dată sunt excluși cationii.

Dacă pe o coloană umplută cu un cationit (figura II.2 stânga) se introduce un amestec de doi ioni, de exemplu cel format de sodiu și potasiu, aceștia vor fi fixați pe rășină, eliberând o cantitate echivalentă de ioni hidroniu. Fenomenul chimic care are loc se poate scrie:



Pompând un eluent prin coloană, de exemplu o soluție diluată de acid clorhidric, ionii H^+ din acid, fiind în concentrație mai mare, vor deplasa ionii fixați, prin echilibre ionice similare spre o porțiune inferioară, iar aceștia se vor putea fixa din nou pe alte centre de schimb din coloană [47,179]:

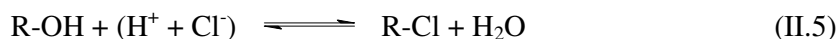


Procesul se repetă, ionii migrând de sus în jos prin coloană. Deoarece grupările funcționale – SO_3^- au o afinitate ceva mai mare pentru ionii de potasiu decât față de cei de sodiu, primul grup de ioni (sau prima zonă) care va ieși din coloană va fi cel format din ionii de sodiu și abia după un timp va ieși grupul conținând ionii de potasiu. Astfel se realizează separarea celor doi ioni. Similar stau lucrurile cu amestecuri mai complicate, uneori fiind necesare coloane mai lungi. Întrucât cu cât diametrul granulelor este mai mare zonele sunt mai largi și, totodată, separarea mai de durată, iar granulele se deformează mecanic, în timp mai ușor, ulterior rășina a fost aplicată sub formă de peliculă subțire pe un miez de sticlă sferică, eficacitatea separării și fiabilitatea coloanelor crescând foarte mult.

Fazele mobile în IC sunt simple – soluții apoase diluate de acizi sau baze și doar când este necesar, se mai adaugă o concentrație mică de metanol pentru a se facilita dizolvarea moleculelor puțin ionizate în apă. Pentru separarea cationilor se utilizează ca faze staționare cationiți (schimbători de cationi) și drept eluenți, soluții de acizi, iar pentru separarea bazelor se folosesc anioniți (schimbători de anioni) și ca eluenți soluții de baze, de exemplu, o soluție de hidrogenocarbonat de sodiu. Structura acestora este de cele mai multe ori diferită de a schimbătorilor de ioni obișnuiți (figura II.2) și va fi tratată mai detaliat în continuare [47,179].

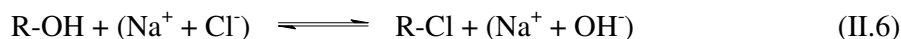
Detecția [47]

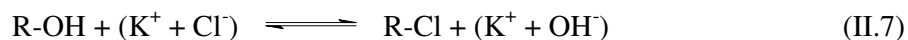
La părăsirea coloanei ionii nu pot fi detectați suficient de sensibil, conductometric, în mod direct, deoarece au concentrații coborâte și sunt conținuți în eluentul format dintr-un electrolit – cu o concentrație comparabilă sau chiar mai mare. De aceea s-a recurs la supresorul ionic. Acesta a fost realizat pentru prima dată de un grup de cercetători americani, în 1975 (H.Small și colab.), iar inițial a constatat dintr-o coloană – supresor, plasată în continuarea celei de separare, cu rolul de a transforma eluentul (un acid sau o bază tare) în apă. De exemplu, pentru eluentul amintit anterior – acidul clorhidric- coloana supresor este umplută cu o rășină schimbătoare de anioni, având o capacitate de schimb mare (figura II.2 dreapta) cu o formulă generală: R-OH. Părăsind coloana de separare eluentul, conținând acid clorhidric diluat, va pătrunde în coloana supresor unde se va petrece reacția:



prin care acidul utilizat drept eluent se transformă în apă – un electrolit.

Între timp, sărurile se transformă în hidroxizii corespunzători:





Apa fiind practic neionizată va permite detecția sensibilă a hidroxizilor – total ionizați - ce au apărut din zonele formate inițial din cele două săruri.

Schema unui cromatograf ionic este reprezentată în figura II.3 a, iar în figura II.3 b este redată distribuția concentrațiilor speciilor ionice la ieșirea din prima coloană, în punctul A (figura II.3 a). Pe aceeași figură este reprezentată conductanța și la ieșirea din supresorul ionic, în punctul B [47].

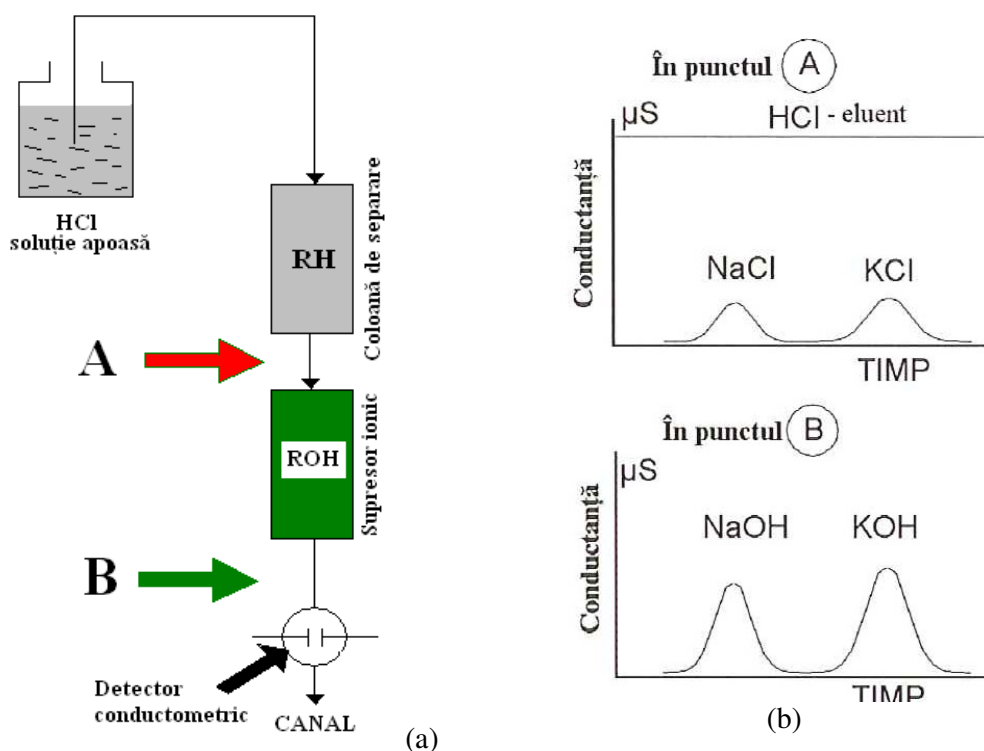
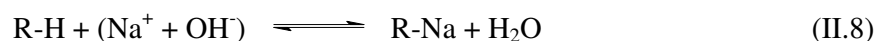


Figura II.3 Schema de principiu a cromatografiei ionice (a) și a modelului de acțiune a supresorului ionic (b)

În cadrul acestei scheme RH-ul reprezintă coloana de separare, iar ROH, coloana supresor.

Semnalul (în μS adică micro-Siemens) este cel care ar fi dat de către un detector conductometric dacă ar fi plasat în punctele A, respectiv B. Deoarece și eluentul este format din ioni care conduc curentul, înainte de supresor semnalul va fi mai slab. Deci, cea de a doua cromatogramă (figura II.3b) este chiar semnalul detectorului din IC.

Dacă se urmărește separarea a doi anioni, de exemplu Cl^- și Br^- , eluentul ar putea fi, nu un acid ci o bază diluată. În cazul acesta separarea se va realiza pe coloane de anioniți și eluentul ar fi de exemplu NaOH, la ieșirea din coloana de separare avem în eluentul folosit zonele separate ale sărurilor anionilor supuși analizei, adică NaCl și NaBr. Supresorul utilizat în acest caz va fi format dintr-o rășină de forma R-H în exces pe care se va petrece reacția:



În afară de detectorul conductometric se mai pot utiliza și alte tipuri de detectori cum ar fi amperometrici sau voltametrici [47].

Supresorul electrochimic [47,179]

Supresorul electrochimic din cromatogramele ionice recente, a înlocuit mica coloană cu schimbători de ioni cu membrane schimbătoare (figura II.4) având compoziție și în plus, schimbul ionic este accelerat prin electrodiализă. În acest fel s-a mărit viteza procesului și s-a micșorat volumul mort. Mai mult, a crescut durata de funcționare a detectorului. De exemplu în figura II.4 se prezintă schematic principiul de funcționare a unui astfel de supresor electrolytic pentru cazul ieșirii din coloană a oricăror anioni, notați cu X pentru simplitate.

Eluentul care a ieșit din coloana de separare trece prin spațiul îngust dintre două membrane. După transformarea eluentului în apă în interiorul supresorului electrolytic, soluția intră în detector iar ulterior alimentează spațiul dintre membrane și cei doi electrozi: unul, pozitiv (+), respectiv celălalt, negativ (-).

În figura II.4 este redată schema amplasamentului supresorului electrochimic la ieșirea din coloana de separare:

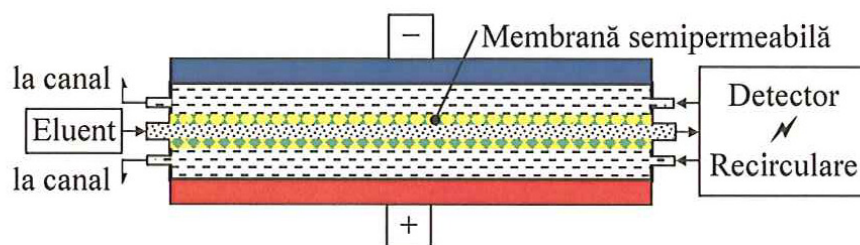


Figura II.4 Amplasamentului supresorului electrochimic la ieșirea din coloana de separare

Fenomenul de electroodializă este redat mai detaliat în figura II.5.

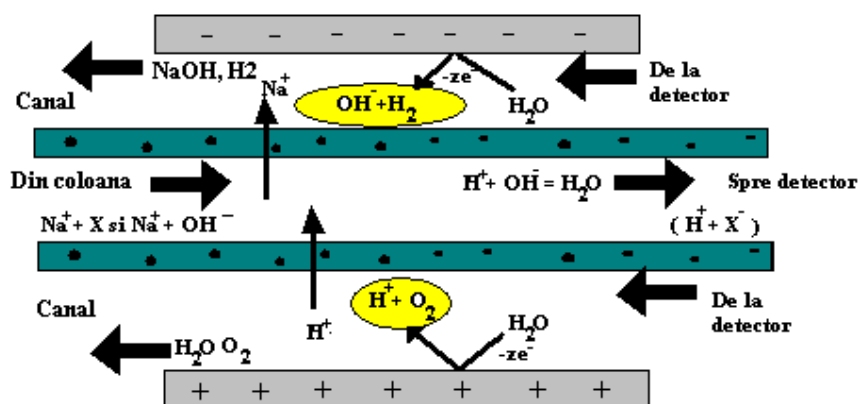


Figura II.5. Principiul supresorului electrochimic bazat pe membrane schimbătoare de ioni în IC

Se poate observa cum membrana schimbătoare de cationi, R-H, permite transferul cationilor H^+ (dinspre polul +) și Na^+ (spre polul -) dar nu permite transferul anionului X^- datorită efectului Donnan. Tot datorită acestui efect nu traversează membrana nici ionul OH^- .

În detector intră, în cazul separării unui amestec de anioni X^- , respectiv Y^- , doar acizii HX respectiv HY total disociați în apă. În consecință în detectorul conductometric, din cauza lipsei de conducție a apei pure, raportul semnal/zgomot este mult îmbunătățit.

Una din cele mai importante aplicații este analiza speciilor anorganice, cum ar fi analiza cationilor și anionilor din ape, soluții sau fluide biologice dar și pentru analiza unor poluanți (cum ar fi ionul de NH_4^+ din apele naturale). Alte aplicații imediate sunt analiza băilor de galvanizare sau a lichidelor de natură apoasă conținând săruri: sucuri de fructe, fluide industriale, alimente, etc. Metoda permite și analiza unor specii organice polare cum ar fi acizii sau aminele.

Determinările experimentale, din cadrul acestei lucrări, în vederea obținerii concentrației elementelor minerale s-au efectuat cu ajutorul sistemului Ion-Cromatograf DIONEX ICS-3000 (figura II.6).

Sistemul ion cromatograf Dionex ICS – 3000 este compus din următoarele componente: 1 - compartimentul pompelor; 2 – compartimentul generatorului de eluent; 3 – compartimentul detectoarelor; 4 – sistemul de prelevare automată a probelor; detector de conductivitate pentru anioni; Supresor tip ASRS 300- 4 mm pentru anioni; Precoloană (AG18) și coloană cromatografică (AS18) pentru anioni; detector de conductivitate pentru cationi; Supresor tip CSRS 300- 4 mm pentru cationi; Precoloană (CG12A) și coloană

cromatografică pentru cationi (CS12A); calculator, soft pentru operarea sistemului Chromeleon 6,80 [179].



Figura II.6. Sistem IC - DIONEX - 3000

Datorită sensibilității ridicate a sistemului, probele de apă analizate trebuie filtrate înainte de a fi injectate, iar acest lucru s-a efectuat cu ajutorul unor filtre de $0,2 \mu\text{m}$ (figura II.7).



Figura II.7. Filtre $0,2 \mu\text{m}$

II.2.1.2. Analiza parametrilor microbiologici folosiți în caracterizarea apelor studiate

Metoda filtrării prin membrană, medii de cultură și sisteme de filtrare folosite în analiza microbiologică

Testele microbiologice joacă un rol important în câștigarea încrederii asupra calității apei.

Cerințele pentru metoda practică a testului microbiologic sunt cele care permit determinări cantitative și reproductibile a urmelor de contaminare și care poate fi efectuată eficient și economic în condiții obișnuite. Aceste cerințe sunt îndeplinite optim prin metoda filtrării prin membrană.

Principiul acestei metode este bazat pe concentrația microorganismelor de la probe relativ mari de pe suprafața membranei filtrului și culturi ale acestor microorganisme pe un mediu nutrient sau un mediu de cultură agar.

O membrană de filtru cu mărimea porilor potrivită este plasată pe suportul unui filtru de 0,45μm, iar proba de analizat este filtrată. În timpul procesului, microorganismele din proba de analizat sunt reținute pe suprafața filtrului prin acțiunea de selecție a membranei filtrante. Inhibitorii de creștere pot fi îndepărtați prin spălarea suportului cu apă distilată după filtrare. După această etapă, membrana filtrantă este plasată pe un mediu de cultură și incubată. Schimbul de produse nutritive și metabolice are loc printr-un sistem poros al filtrului membrană. Coloniile, care s-au dezvoltat pe suprafața membranei filtrante în timpul incubării sunt numărate și raportate la volumul probei [91,180,181].

Avantaje:

- comparativ cu metoda directă, pot fi analizate volume considerabil mai mari de probă;
- efectul de concentrare crește precizia determinării microbiologice;
- membrana filtrantă cu coloniile dezvoltate poate fi păstrată ca o dovadă permanentă a testului;
- coloniile vizibile pot fi raportate direct la volumul probei. Se pot da rezultate cantitative.

Mediul de cultură [91,180,181]

Microorganismele pot fi detectate prin metode diferite. Metodele care implică tehnici de cultură și microscopie sunt folosite pentru determinarea microorganismelor, în timp ce

tehnicele biochimice și serologice sunt aplicate cu mare ușurință pentru diferențierea microorganismelor.

Pentru determinarea microorganismelor în culturi sunt necesare medii de cultură lichide sau solide. Microorganismele se concentrează prin dezvoltarea în/sau pe aceste medii de cultură. Determinarea cantitativă este posibilă pentru culturile pe medii solide și lichide, coloniile dezvoltate individual pot fi analizate și numărate pe suprafața mediului.

Pentru determinarea microorganismelor se pot folosi următoarele medii de cultură:

- *Seturi de discuri nutriente*

Seturi de discuri nutriente îmbunătățesc metoda filtrării prin membrană. Ele standardizează procedurile testului microbiologic, făcându-le mult mai eficiente. Simplifică munca de laborator.

- *Discuri absorbante care urmează a fi umezite cu medii de cultură.*

Discurile absorbante subțiri de 1,4 mm sunt umezite cu un mediu de cultură lichid potrivit întâi ca membrana filtrantă să fie pusă pe ele. Ele sunt pasteurizate în tuburi din plastic, care se potrivesc pe dispozitivul de distribuție și sunt disponibile în două diametre:

- 47 mm: aproximativ 3,0 mL capacitate de absorbție;
- 50 mm: aproximativ 3,5 mL capacitate de absorbție.

Mediul de cultură agar pentru utilizare în metoda filtrării cu membrană. Mediile de cultură agar, în formă finală pentru utilizare, sunt folosite în multe teste microbiologice în combinație cu metoda filtrării prin membrană, precum procesarea microbiologică și controlul calității alimentelor, băuturilor și în industria farmaceutică, inclusiv alte sectoare industriale. Ele joacă un rol foarte important în medicină, în special pentru testele de diagnosticare.

Sisteme de filtrare [91]

Filtrele cu vacuum și suport sau cu diferite ramificații cu vacuum, toate fabricate din oțel inoxidabil sunt cele mai potrivite pentru testele microbiologice obișnuite deoarece ele pot fi trecute prin flacăra după filtrarea unei probe, evitându-se astfel contaminarea altor probe cu microorganisme. Construcția lor include robineți de oțel inoxidabil care permit controlul simplu al vacuumului și în special, clame de închidere rapidă pentru montarea și îndepărtarea cu ușurință a pâlniilor de oțel inoxidabil (figura II.8).



Figura II.8. Sistem de filtrare pe membrană

Pentru a obține rezultate relevante în controlul microbiologic, este necesară respectarea unor condiții de lucru care să asigure eliminarea de microorganisme străine, care influențează negativ rezultatele.

Se va lucra într-un spațiu lipsit de curenți de aer. Înainte de începerea analizelor locul de muncă va fi stropit sau șters cu soluție dezinfectantă (alcool 70%).

Aparatele de filtrare, pensete și foarfecele vor fi sterilizate înainte de utilizate printr-o metodă uzuală (flambare sau prin fierbere).

Identificarea Escherichia Coli și a numărului de Bacterii Colifome [85,182,183]

Mod de incubare 18-22 ore la $36\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Mediul de cultură folosit - Colilert pudră.

Mod de lucru

Se toarnă 100 mL probă de analizat într-o sticlă sterilă peste care se adaugă un mediu deshidratat (Colilert pudră) (figura II.9). Se omogenizează conținutul prin agitare.



Figura II.9. Adăugare reactiv



Figura II.10. Adăugare probă în plicul
Quanty Tray

După ce pudra este dizolvată, proba care conține acest mediu este pusă într-un plic de capacitate 100 mL (Quanty Tray) divizat în 51 de poziții (figura II.10).

Acest plic este sigilat termic utilizând un dispozitiv de sigilare de tip Quanty Tray Heat Sealer prezentat în figura II.11.



Figura II.11. Dispozitiv de sigilare - Quanty Tray Heat Sealer



Figura II.12. Evaluare rezultate

Prezența coliformilor totali (bacterii coliforme) este marcată prin culoarea galbenă a pozițiilor de pe plicul Quanty Tray, iar culoarea galbenă cu fluorescență indică prezența Escherichia Coli (figura II.12).

Determinarea enterococilor intestinali

Filtrare, incubație și enumerare [86,183-189]

Enumerarea enterococilor intestinali se bazează pe filtrarea unui volum de eșantion de apă printr-un filtru cu membrană cu o dimensiune a porilor de 0,45 μm , suficientă pentru menținerea bacteriilor. Filtru este plasat pe un mediu solid selectiv care conține azidă de sodiu (pentru a suprima creșterea bacteriilor gram-negative) și 2,3,5-clorură de trifenylnitrozolium, un colorant incolor, care se reduce la formazon roșu. Coloniile crescute sunt de culoare roșie, maro sau de culoare roz, ele fiind prezente fie în centrul coloniei fie peste tot.

Confirmare [86-88,183-190]

În cazul în care coloniile tipice sunt observate, un pas de confirmare este necesar (figura II.14), prin transferul membranei cu ajutorul unei pensete sterile, cu toate coloniile, pe un mediu agar bilă-aesculin- azidă, preîncălzit la 44 °C. Enterococi intestinali hidrolizează

aesculina de pe acest mediu în 2h. Produsul final, 6,7-dihydroxycoumarin, se combină cu ionul de fier (III) pentru a da o tentă de culoare neagră, care difuzează în mediu.

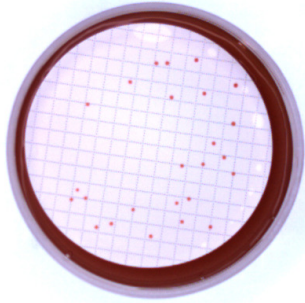


Figura II.13. Prezumție - enterococi

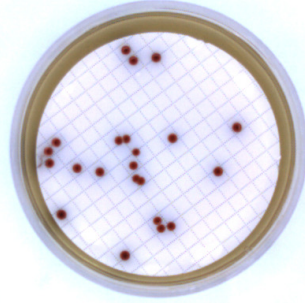


Figura II.14. Confirmare enterococi

Analiza pentru numărul total de bacterii aerobe

Se pipetează 1 mL probă de analizat și se depune în cutia Petri de 9 cm diametru peste care se adaugă 10 mL din mediu de cultură topit și răcit la 45°C. Se omogenizează conținutul prin agitare.

Mediul folosit: Standard Agar (SM 4131-K - Merck-Chemicals Reagents 2009)

Incubare: se realizează la 37°C timp de 48 ± 2 ore.

II.2.2. Aspecte generale privind validarea unor metode analitice

Validarea unei metode analitice, este procesul prin care se stabilește prin studii de laborator, dacă aceea metodă îndeplinește condițiile pentru aplicațiile analitice pentru care a fost pusă la punct. Validarea este așadar, o etapă importantă în determinarea reproductibilității și siguranței metodei, deoarece poate confirma dacă metoda este potrivită pentru a fi utilizată pentru un anumit sistem [191-193].

Procesul de validare al unei metode analitice este un proces destul de complex care constă în parcurgerea a două etape principale:

- elaborarea și/sau dezvoltarea metodei analitice;
- caracterizarea metodei analitice.

Parametrii care fac obiectivul validării sunt: exactitate (acuratețe); fidelitate (precizie); limita de detecție; limita de cuantificare; incertitudinea măsurării.

În cadrul acestui paragraf sunt prezentate valorile calculate ale indicatorilor statistici ce caracterizează incertitudinea rezultatelor măsurătorilor efectuate [191,192].

Precizia caracterizează gradul de concordanță al rezultatelor analitice între ele, la aplicarea repetată a metodei de analiză pe aceeași probă omogenă sau eșantion pregătit pentru analiză în condiții identice.

Precizia arată cât de aproape se află valorile măsurate una față de alta pentru un număr de măsurători în aceleași condiții [191].

Normele elaborate de ICH (International Conference of Harmonization) definesc precizia ca fiind formată din 2 componente: repetabilitatea și reproductibilitatea.

Repetabilitatea: rezultatele independente sunt obținute folosind aceeași procedură, pe probe identice, în același laborator, de către același operator, utilizând același echipament într-un interval scurt de timp (aceeași zi). Repetabilitatea analizei (precizia intra-probă) se studiază utilizând un minim de nouă determinări acoperind domeniul specific de concentrație (de exemplu trei determinări la trei valori ale concentrației), sau un minim de șase determinări la o valoare de 100 % din concentrația soluției ce urmează a fi testată [191].

Reproductibilitatea: rezultatele independente sunt obținute folosind aceeași procedură, pe probe identice, în zile diferite [191].

Evaluarea preciziei în condiții de repetabilitate și reproductibilitate este descrisă cu ajutorul ecuațiilor II.9 - II.17.

- Valoarea mediei aritmetice a unei probe pentru un număr de n rezultate (\bar{x}):

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (\text{II.9})$$

- Deviația standard în condiții de repetabilitate/reproductibilitate (σ_r, σ_R):

- Condiții de repetabilitate:

$$\sigma_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (\text{II.10})$$

- Condiții de reproductibilitate:

$$\sigma_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (\text{II.11})$$

- Deviația standard a mediei (eroarea standard a mediei) $S_{\bar{x}}$:

- Condiții de repetabilitate:

$$S_{\bar{x}} = \frac{\sigma_r}{\sqrt{n}} \quad (\text{II.12})$$

- Condiții de reproductibilitate:

$$S_{\bar{x}} = \frac{\sigma_R}{\sqrt{n}} \quad (\text{II.13})$$

- Deviația standard relativă (RSD):

- Condiții de repetabilitate:

$$RSD(\%) = \frac{\sigma_r}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (\text{II.14})$$

- Condiții de reproductibilitate:

$$RSD(\%) = \frac{\sigma_R}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (\text{II.15})$$

- Limita de repetabilitate (r), pentru 95% interval de încredere:

- Condiții de repetabilitate:

$$r = t_{\alpha} \cdot \sqrt{2} \cdot \sigma_r \quad (\text{II.16})$$

- Condiții de reproductibilitate:

$$R = t_{\infty} \cdot \sqrt{2} \cdot \sigma_R \quad (\text{II.17})$$

Limita de detecție (LD) reprezintă cantitatea minimă dintr-un anumit component ce se poate pune în evidență, față de proba martor, cu o anumită limită de încredere [191].

Limita de cuantificare (LQ) reprezintă cantitatea minimă dintr-un anumit component identificat ce se poate cuantifica cu certitudine. Limita de cuantificare (LQ) se calculează prin multiplicare a limitei de detecție (LD) cu un factor de trei [191,192].

Incertitudinea unui rezultat este produsul tuturor componentelor incertitudinii care contribuie separat la calculul incertitudinii generale și care ține cont de orice efect sistematic în metoda de analiză. Incertitudinea măsurătorii, este o caracteristică inerentă a rezultatului măsurării. Pentru a adăuga o valoare la incertitudinea măsurătorilor este necesar de a depista exact sursa incertitudinii. Contribuțiile separate trebuie combinate pentru a oferi valoarea incertitudinii extinse [191,192].

Incertitudinea standard compusă $u_c(y)$ reprezintă incertitudine standard a rezultatului unei măsurări atunci când rezultatul acelei măsurări este obținut din valorile unui număr de alte mărimi, egală cu rădăcina pătrată pozitivă a unei sume de termeni, termenii respectivi fiind variantele sau covariantele acestor mărimi, conform modului în care rezultatul măsurării variază în funcție de schimbarea acestor mărimi.

$$u_c(\%) = \sqrt{u(R_w)^2 + (U_{bias})^2} \quad (\text{II.18})$$

unde:

$u(R_w)$ – reproductibilitatea (%);

U_{bias} – incertitudinea bias (%).

Pentru a estima incertitudinea U_{bias} a metodei utilizate trebuie calculate două componente:

- 1) Elementul bias (eroare sistematică) care reprezintă diferența dintre % valoarea certificată și % valoarea nominală;
- 2) Incertitudinea materialului de referință, $u(C_{ref})$.

În cazul în care se utilizează un singur material de referință, U_{bias} poate fi calculat cu ajutorul relației:

$$U_{bias}(\%) = \sqrt{(bias)^2 + \left(\frac{S_{bias}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(C_{ref})^2} \quad (\text{II.19})$$

unde:

bias - diferența dintre media valorilor măsurate dintr-o serie de valori cu n rezultate și valoarea certificată.

$u(C_{ref})$ - incertitudinea materialului de referință.

$$bias(\%) = \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} \cdot 100 \quad (II.20)$$

unde:

\bar{x} – valoarea mediei aritmetice a unei probe cu n rezultate, analizată în condiții de reproductibilitate;

μ – valoarea certificată a materialului de referință.

Calculul incertitudinii materialului de referință $u(C_{ref})$ cu un interval de încredere de 95% se face cu ajutorul formulei:

$$u(C_{ref}) = \frac{c}{\mu} \cdot 100 \quad (II.21)$$

unde:

c – intervalul de încredere a materialului de referință;

μ – valoarea certificată a materialului de referință.

Cu toate că $u_c(y)$ poate fi folosit universal pentru exprimarea incertitudinii unui rezultat de măsurare, în anumite aplicații comerciale, industriale și de reglementare precum și în domeniul sănătății și securității este deseori nevoie să se dispună de un indicator al incertitudinii ce oferă un interval – în jurul rezultatului măsurării – care este de așteptat să cuprindă o mare parte a distribuției valorilor ce pot fi rezonabil atribuite măsurandului. Această măsură adițională a incertitudinii este denumită **incertitudine extinsă** și se notează cu U [191,192].

Incetitudinea extinsă U se obține înmulțind incertitudinea standard compusă $u_c(y)$ cu un factor de acoperire k:

$$U = u_c(y) \cdot k \quad (II.22)$$

Factorul de acoperire reprezintă factorul numeric folosit ca un multiplicator, al incertitudinii standard compuse în vederea obținerii incertitudinii extinse.

Astfel, rezultatul unei măsurări se exprimă convenabil ca $Y = y \pm U$, ceea ce se interpretează astfel: cea mai bună estimare a măsurandului Y este y , iar intervalul definit de $y - U$ și $y + U$ este un interval care este de așteptat să cuprindă o mare parte a distribuției valorilor ce pot fi rezonabil atribuite lui Y . Un asemenea interval este exprimat ca $y-U \leq Y \leq y+U$. De câte ori este posibil, nivelul de încredere p asociat cu intervalul definit de U trebuie estimat și raportat.

Valoarea factorului de acoperire k este ales pe baza nivelului de încredere dorit pentru intervalul de la $y - U$ la $y + U$. În general, k va fi cuprins în intervalul de la 2 la 3. Totuși, pentru aplicații speciale, factorul de acoperire poate fi în afara acestui interval. În mod ideal, ar fi de dorit să se poată alege o asemenea valoare a factorului de acoperire care să conducă la un interval $Y = y \pm U = y \pm k u_c(y)$ asociat cu un nivel de încredere bine definit, p , de exemplu 95 % sau 99% sau, ceea ce de fapt este același lucru, pentru o valoare dată a lui k să se poată declara fără echivoc nivelul de încredere asociat cu acel interval. Tabelul II.1 oferă corespondența dintre factorul de acoperire și nivelul de încredere [191,192]:

Tabel II.1. Corespondență între factorul de acoperire și nivelul de încredere

Nivel de încredere p (%)	Factor de acoperire, k
68,27	1
90	1,645
95	1,960
95,45	2
99	2,576
99,73	3

Legea repartiției normale – repartiția Gauss- Laplace

O variabilă aleatoare, concentrația, urmează legea de repartiție normală dacă are densitatea de forma [94]:

$$f(C; \bar{C}, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(C-\bar{C})^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{II.23})$$

Repartiția admite ca parametrii valoarea medie \bar{C} , care determină localizarea acesteia pe axă, și eroarea standard σ , care determină forma curbei. Cu cât σ este mai mic, cu atât clopotul lui Gauss este mai ascuțit (concentrarea este mai mare).

Verificarea ipotezei normalității distribuției a fost făcută calitativ și a constat din următoarele verificări [94]:

- se constată dacă repartiția are un singur maxim (C_{\max});
- se calculează valoarea mediei valorilor mărimii măsurate (\bar{C});
- se determină valoarea mediană (x_{me}), care este valoarea variabilei ce împarte aria de sub curba densității de repartiție în două părți egale;
- se calculează moda experimentală (x_{mo}), care reprezintă valoarea variabilei pentru care densitatea de repartiție are un maxim, deci valoarea variabilei cu cea mai mare probabilitate de apariție.

Dacă repartiția este normală trebuie ca valoarea medianei și a modei să nu difere semnificativ de valoarea mediei.

În cazul repartițiilor simetrice media, mediana și moda, coincid, aspect prezentat în figura II.15. La repartițiile asimetrice se pot întâlni cazurile când media < mediana < moda și moda < mediana < media (figura II.16) [149].

Valoarea medianei experimentale a fost calculată ordonând crescător șirul de valori al concentrației pentru fiecare material de referință analizat și aplicând formula corespunzătoare cazului când volumul eșantionului este un număr n impar [149]:

$$x_{me} = C_{(n+1)/2} \quad (II.24)$$

Moda experimentală a fost calculată cu relația (II.25).

$$x_{mo} = \bar{C} + 3 \cdot (x_{me} - \bar{C}) \quad (II.25)$$

În figura II.15, notațiile C_{inf} și C_{sup} reprezintă limita inferioară și limita superioară a intervalului ce delimitează câmpul de împrăștiere φ al valorilor C determinate experimental:

$$C_{inf} = \bar{C} - \frac{\varphi}{2} \quad (II.26)$$

$$C_{sup} = \bar{C} + \frac{\varphi}{2} \quad (II.27)$$

Acest interval reprezintă intervalul de incertitudine al rezultatului măsurării singulare și se determină pentru o anumită siguranță statistică, peste 99% din valorile mărimii măsurate experimental încadrându-se în acest interval [149].

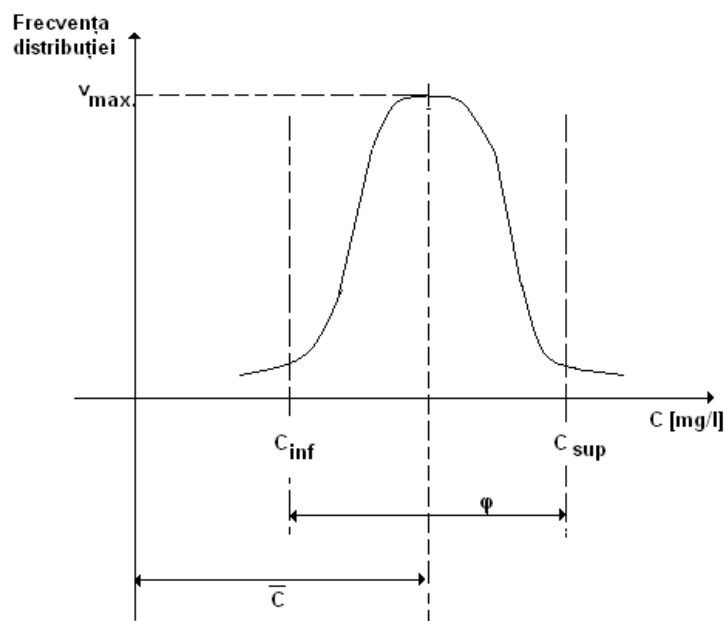


Figura II.15 . Câmpul de împrăștiere al valorilor mărimii măsurate (repartiție simetrică)

Pentru caracterizarea seriilor de distribuție unidimensionale și unimodale este necesară cunoașterea gradului de oblicitate, de îndepărtare a acestor distribuții de la simetrie, aspect denumit asimetrie.

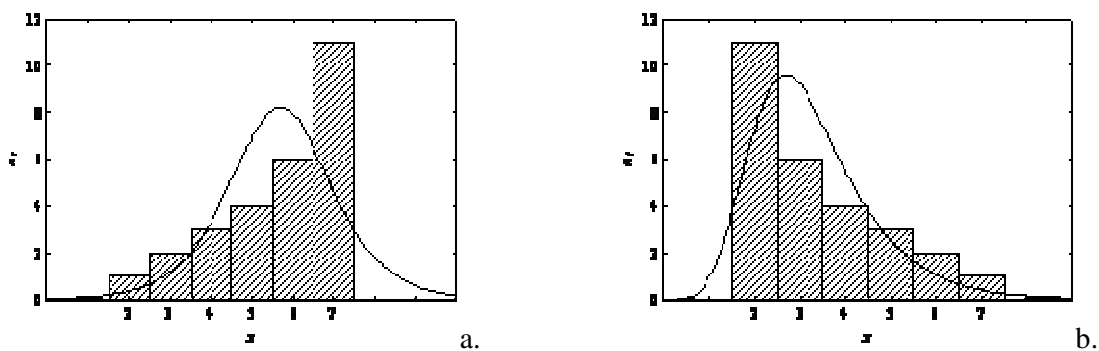


Figura II.16. Distribuții asimetrice

a. Asimetrie negativă

b. Asimetrie pozitivă

Pentru măsurarea asimetriei se folosește cel mai des coeficientul de asimetrie Pearson definit de ecuația (II.28) [194].

$$C_{as}^P = \frac{\bar{C} - x_{mo}}{\sigma} \quad (II.28)$$

unde: x_{mo} - modulul; σ - abaterea medie pătratică; \bar{C} - media aritmetică a concentrațiilor.

Dacă $C_{as}^P < 0$ repartiția prezintă o asimetrie negativă; dacă $C_{as}^P = 0$ repartiția este simetrică; dacă $C_{as}^P > 0$ repartiția prezintă o asimetrie pozitivă.

În cadrul acestui subcapitol sunt prezentate următoarele:

- Studii privind validarea unei metode de determinare a anionilor din ape potabile prin cromatografia ionică de înaltă performanță - HPIC;
- Studii privind validarea unei metode de determinare a cationilor din ape potabile prin cromatografia ionică de înaltă performanță - HPIC;
- Studii privind validarea unei metode de determinare a pH-ului;
- Studii privind validarea unei metode de determinare a conductivității electrice.

În cadrul procesului de validare toate soluțiile au fost preparate cu apă ultrapură (figura II.17) și s-au folosit materiale de referință certificate.



Figura II.17. Purificator apă

II.2.2.1. Studii privind validarea unei metode de determinare a anionilor din ape potabile prin cromatografia ionică de înaltă performanță - HPIC

Determinările experimentale în vederea validării unei metode de determinare a anionilor din ape potabile utilizând cromatografia ionică de înaltă performanță – HPIC, au fost efectuate în cadrul laboratorului de analize fizico-chimice Gemanalysis, utilizând trei materiale de referință certificate MR1, MR2 și MR3.

În cadrul cercetărilor efectuate principalele obiectivele urmărite au fost:

- ☒ Caracterizarea comportării statice – anioni;
 - ☒ Calculul limitei de detecție (LD);
 - ☒ Calculul limitei de cuantificare (LQ);
 - ☒ Precizie și acuratețe: evaluarea precizie în condiții de repetabilitate și reproductibilitate;
 - ☒ Calculul incertitudinii standard compusă, $u_c(y)$;
 - ☒ Calculul incertitudinii erorii sistematice, U_{bias} ;
 - ☒ Calculul incertitudinii materialului de referință;
 - ☒ Calculul incertitudinii extinse, U .
- Legea repartiției normale – repartiția Gauss - Laplace și stabilirea limitelor diagramelor de control;
 - Verificarea ipotezei distribuției normale utilizând diagramele de control.

Caracterizarea comportării statice – anioni

Calibrarea metodei constituie factorul major de care depinde acuratețea rezultatelor finale obținute. Soluțiile de calibrare utilizate au fost preparate din materiale de referință certificate (Inorganic Ventures) ale căror concentrație și interval de încredere sunt prezentate în tabelul II.2.

Tabel II.2. Intervalul de încredere și concentrația materialelor de referință

Nr. Crt.	Anioni	Concentrația, [mg/L]	Interval de încredere	Lot
1.	Cloruri	1002	3	A2-HOX02048
2.	Sulfați	1000	3	B2-SOX01080
3.	Nitrați	997	2	A2-CL01081

În cazul sistemului ion cromatograf de înaltă performanță, determinările experimentale în vederea caracterizării comportării statice (curba de calibrare) s-au efectuat măsurând pentru diferite concentrații, C, ale anionilor (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) semnalul de ieșire, aria, A.

În tabelele II.3, II.4 și II.5 sunt prezentate rezultatele experimentale obținute în cazul celor trei anioni studiați (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-).

Tabel II.3. Rezultate experimentale – caracteristică statică ion cromatograf- Cl^-

C, [mg/L]	0,09	0,25	0,51	1,20	2,40	4,87	9,71	20,07	39,92	49,29	59,53	70,43
A, [$\mu\text{S}\cdot\text{min}$]	0,03	0,08	0,16	0,39	0,77	1,56	3,12	6,45	12,82	15,83	19,12	22,62

Tabel II.4. Rezultate experimentale – caracteristică statică ion cromatograf- SO_4^{2-}

C, [mg/L]	0,08	0,21	0,44	1,17	2,37	4,79	9,67	19,98	39,60	49,31	59,76	71
A, [$\mu\text{S}\cdot\text{min}$]	0,02	0,05	0,11	0,28	0,57	1,15	2,32	4,80	9,51	11,85	14,35	17,05

Tabel II.5. Rezultate experimentale – caracteristică statică ion cromatograf- NO_3^-

C, [mg/L]	0,08	0,22	0,42	1,16	2,35	4,74	9,67	20,36	40,48	49,74	60,48	69,85
A, [$\mu\text{S}\cdot\text{min}$]	0,01	0,04	0,08	0,21	0,42	0,84	1,71	3,60	7,16	8,79	10,69	12,35

În figura II.18 sunt redate caracteristicile statice ale sistemului ion cromatograf de înaltă performanță.

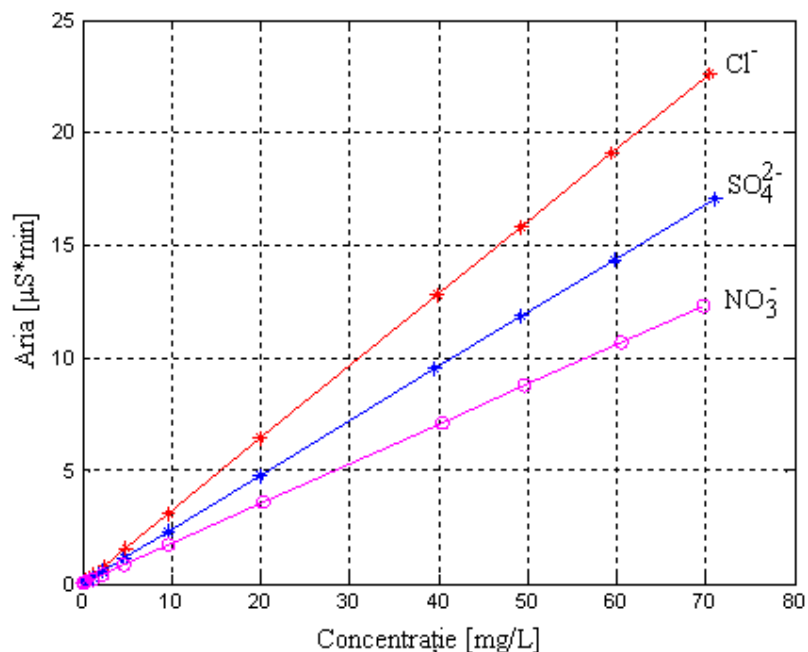


Figura II.18. Comportarea statică a sistemului ion cromatograf de înaltă performanță (HPIC)
– cazul anionilor

Pe baza datelor obținute în urma determinărilor experimentale efectuate, în tabelul II.6 sunt redați parametrii principali ce caracterizează comportarea statică a sistemului ion cromatograf în cazul anionilor (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-). Aceste coordonate împreună cu calculul limitei de detecție și al limitei de cuantificare reprezintă cadrul experimental exploatat.

Tabel II.6. Parametrii principali ce descriu cadru experimental exploatat la studiul
comportării statice a sistemului IC - anioni

Nr.Crt.	Anioni	Aria, [µS·cm]	Concentrație, [mg/L] Domeniul
1.	Cloruri	0,03 – 22,62	0,09 – 70,43
2.	Sulfați	0,02 – 17,05	0,08 – 71,00
3.	Nitrați	0,01 – 12,35	0,08 – 69,85

Cadrul experimental prezentat în tabelul II.6 poate fi definit ca fiind setul de circumstanțe limitate în domeniul cărora sistemul real va fi observat și înțeles cu scopul de a se executa modelarea matematică și simularea numerică.

În urma prelucrării datelor experimentale obținute se observă liniaritatea caracteristicilor statice în domeniul de concentrație exploatat.

Ecuția generală care descrie comportarea statică a sistemului este o ecuație de forma:

$$y = a + b \cdot x \quad (\text{II.29})$$

unde:

y - semnalul de ieșire, aria, [$\mu\text{S} \cdot \text{min}$];

x – concentrația anionului analizat, [mg/L].

În tabelul II.7 sunt prezentate modelele matematice experimentale ce caracterizează comportarea statică a sistemului ion cromatograf pentru cazul celor trei anioni studiați. Coeficienții modelelor matematice au fost calculați prin metoda celor mai mici pătrate.

O proprietate foarte importantă a estimațiilor calculate cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate constă în independența acestora față de tipul repartiției rezultatelor sau erorilor de măsurare [94].

Aceste modele matematice sunt pe deplin valide doar dacă reproduc cu fidelitate comportamentul sistemului real pentru cadrul experimental pentru care au fost definite, utilitatea lor fiind predicția asupra funcționării în condițiile impuse de cadrul experimental.

Aplicarea acestora unui cadru experimental extins poate genera erori de predicție, erori care sunt direct proporționale cu extinderea cadrului experimental. Aceasta datorită faptului că aceste modele admit elemente cu valori aleatoare în descrierea matematică, ieșirea modelului nefiind o valoare exactă ci o probabilitate (probabilitatea asociată cu numărul de valori observate ale variabilei de ieșire) [94].

Tabel II.7. Ecuțiile matematice ce descriu comportarea statică a sistemului ion cromatograf de înaltă performanță – cazul anionilor

Nr.Crt.	Anioni	Modelul matematic
1.	Cloruri	$\text{Aria} = - 5 \cdot 10^{-5} + 0,321 \cdot \text{Concentrația}$
2.	Sulfați	$\text{Aria} = 2 \cdot 10^{-5} + 0,240 \cdot \text{Concentrația}$
3.	Nitrați	$\text{Aria} = - 4 \cdot 10^{-5} + 0,177 \cdot \text{Concentrația}$

Pentru a verifica modelele matematice obținute și prezentate anterior, pe baza valorilor experimentale obținute pentru parametrul x, respectiv a concentrației anionilor, se calculează

pentru fiecare, valoarea parametrului asociat variabilei y. Aceste date se compară cu cele obținute experimental.

În tabelul II.8 sunt prezentați indicatorii de adecvanță (dispersia σ^2 , deviația standard σ , coeficientul de corelație R) calculați pentru modelele matematice ce descriu comportarea statică a sistemului ion cromatograf de înaltă performanță (anioni), prezentate în tabelul II.7.

Indicatorii de adecvanță calculați pentru modelele matematice ce descriu comportarea statică a sistemului ion cromatograf de înaltă performanță arată o bună corelare între datele obținute experimental și cele obținute pe baza ecuațiilor matematice ce descriu dependența dintre parametrii.

Tabel II.8. Indicatorii de adecvanță pentru ecuațiile sistemului ion cromatograf –anioni

Nr.Crt.	Anioni	Dispersia, σ^2	Deviația standard, σ	Coeficientul de corelație, R
1.	Cloruri	$5,77 \cdot 10^{-5}$	$0,229 \cdot 10^{-2}$	0,999
2.	Sulfați	$4,61 \cdot 10^{-5}$	$0,205 \cdot 10^{-2}$	0,999
3.	Nitrați	$0,274 \cdot 10^{-5}$	$0,049 \cdot 10^{-2}$	0,999

Corelațiile prezentate în figurile II.19 - II.21 evidențiază, de asemenea, precizia modelelor matematice generate, prin dispunerea simetrică a rezultatelor experimentale cu cele obținute pe baza modelului matematic.

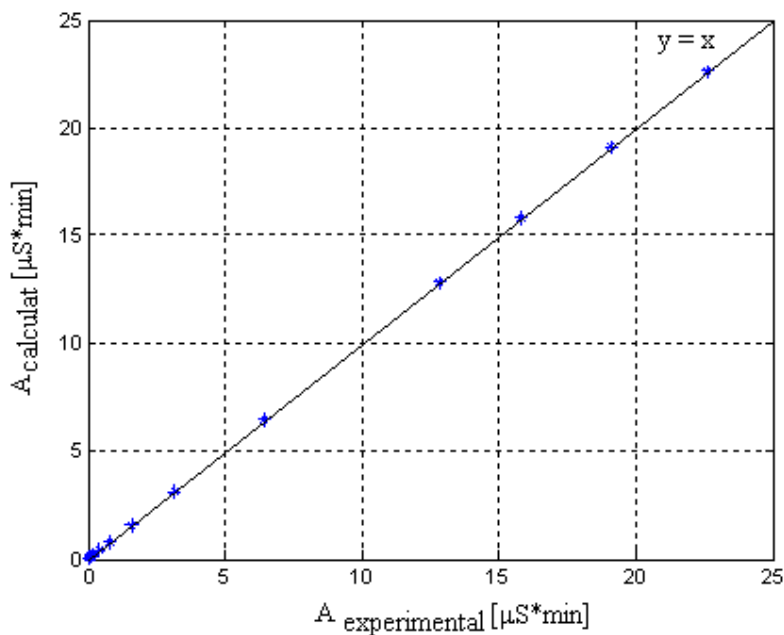


Figura II.19. Corelarea dintre rezultatele experimentale și cele obținute pe baza ecuației (II.29) – pentru ionul – Cl⁻

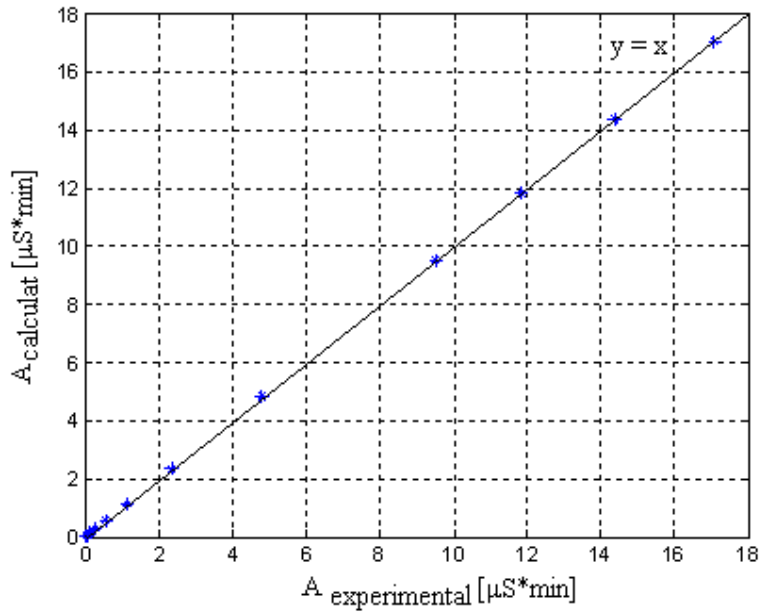


Figura II.20. Corelarea dintre rezultatele experimentale și cele obținute pe baza ecuației (II.29) – pentru ionul – SO_4^{2-}

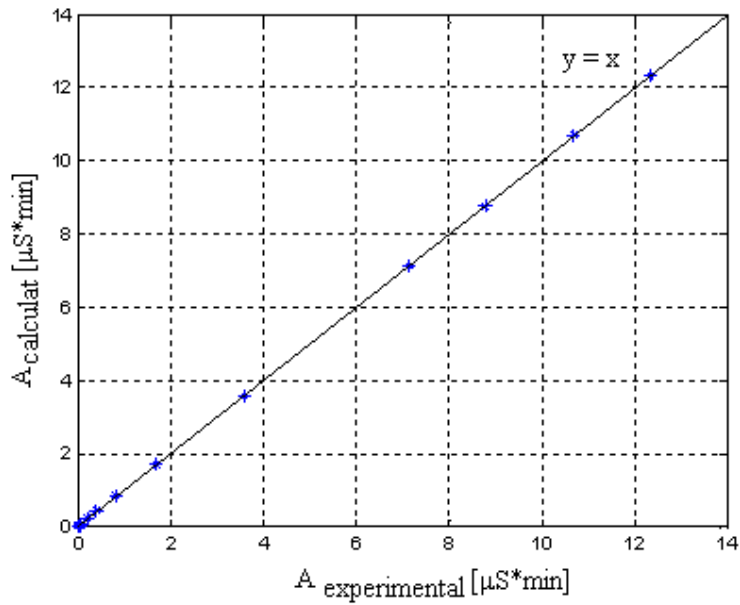


Figura II.21. Corelarea dintre rezultatele experimentale și cele obținute pe baza ecuației (II.29) – pentru ionul- NO_3^-

Conform teoriei modelării, putem considera ecuația (II.29) ca fiind un model concentrat, o simplificare a modelului de bază al sistemelor ion cromatografice de înaltă performanță, obiectivul simplificării fiind găsirea celui mai eficient model a cărui comportare să se apropie de comportarea reală a sistemului.

Astfel, procesul de simulare cu modelul concentrat poate fi considerat și ca o verificare a comportării sistemului.

În cazul sistemului ion cromatograf de înaltă performanță (cazul anionilor Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-), simularea comportării statice s-a realizat cu ajutorul ecuației (II.29), ținându-se cont de informațiile furnizate de cadrul experimental exploatat.

Pentru simularea comportării statice a sistemului ion cromatograf de înaltă performanță s-au folosit trei materiale de referință certificate MR1, MR2 și MR3 (tabel II.11).

În figura II.22 este prezentată comportarea statică a sistemului ion cromatograf de înaltă performanță obținută prin simulare în mediul de programare Matlab 6.5.

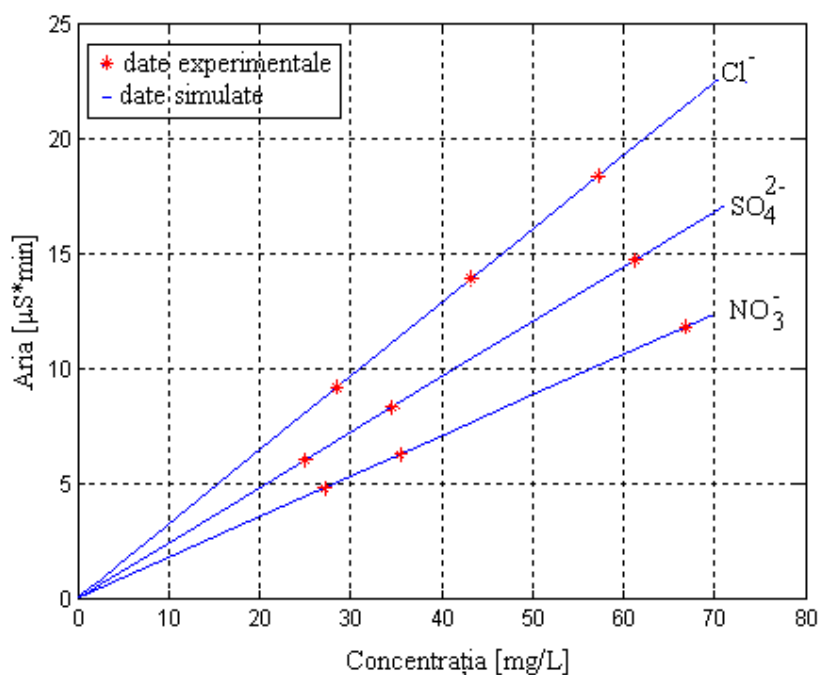


Figura II.22. Simularea comportării statice a sistemului ion cromatograf de înaltă performanță - anioni

Pentru validarea simulărilor au fost calculați următorii indicatori de adecvanță: dispersia de adecvanță σ^2 , deviația standard σ , indicatorul preciziei modelului R^2 și coeficientul de corelație R . Valorile acestora sunt prezentate în tabelul II.9.

Tabel II.9. Indicatorii de adecvanță pentru materialele de referință certificate – cazul anionilor

Anioni	Dispersia σ^2	Deviația standard, σ	Coefficientul de corelație, R	Precizia modelului, R^2
Cl ⁻	$0,148 \cdot 10^{-3}$	0,012	0,999	0,998
SO ₄ ²⁻	$0,114 \cdot 10^{-3}$	0,011	0,999	0,998
NO ₃ ⁻	$0,006 \cdot 10^{-3}$	0,002	1	1

În urma calculului indicatorilor de adecvanță se observă valoarea maximă a indicatorului preciziei R^2 pentru cazul ionului NO₃⁻. În cazul ionului de Cl⁻ și cel de SO₄²⁻ valorile indicatorului de precizie depășesc valoarea de 0,995.

Calculul limitei de detecție (LD) și al limitei de cuantificare (LQ) - anioni

În cazul sistemului ion cromatograf de înaltă performanță, determinările experimentale în vederea calculului limitei de detecție s-au efectuat utilizând un standard de concentrație cunoscută (0,1 mg/L) [195]. În tabelul II.10 sunt prezentate rezultatele obținute în urma determinărilor experimentale efectuate în aceeași zi.

Tabel II.10. Rezultate experimentale – calculul LD și LQ precum și indicatorii de adecvanță

Nr.Crt.	Cl ⁻ , [mg/L]	SO ₄ ²⁻ , [mg/L]	NO ₃ ⁻ , [mg/L]
1	0,096	0,079	0,085
2	0,091	0,077	0,077
3	0,087	0,077	0,076
4	0,085	0,076	0,076
5	0,086	0,076	0,076
6	0,086	0,076	0,076
7	0,086	0,076	0,076
8	0,085	0,076	0,074
9	0,087	0,077	0,075
10	0,085	0,076	0,075
Deviația standard, σ	0,004	0,0009	0,003
Limita de detecție, LD	0,01	0,003	0,0009
Limita de cuantificare, LQ	0,04	0,01	0,03

În urma calculului deviației standard, a limitei de detecție (LD), respectiv a limitei de cuantificare (LQ) cantitatea minimă ce se poate cuantifica cu certitudine pentru fiecare anion în parte este o valoare mai mică decât cel mai mic standard folosit la construcția curbei de calibrare – comportare statică (Cl^- 0,04 mg/L, SO_4^{2-} 0,01 mg/L, NO_3^- 0,03 mg/L).

Evaluarea preciziei în condiții de repetabilitate

Evaluarea preciziei în condiții de repetabilitate s-a efectuat cu materiale de referință certificate MR1, MR2, MR3 ale căror valori precum și intervalele de încredere sunt prezentate în tabelul II.11.

Tabel II.11. Intervalul de încredere și concentrația materialelor de referință

Material de referință	Valoare certificată, [mg/L]			Interval de încredere			Nivel de încredere
	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	
MR1	29,1	35	35,6	0,2	0,3	0,2	95 %
MR2	43,9	25,4	27,2	0,4	0,2	0,2	95 %
MR3	58	62,3	66,8	0,5	0,5	0,4	95 %

În cazul evaluării preciziei în condiții de repetabilitate, determinările experimentale s-au efectuat în aceleași condiții pentru cele trei materiale de referință (aceeași zi, același analist). În tabelul II.12 sunt prezentate rezultatele experimentale obținute pentru cele trei materiale de referință utilizate.

Tabel II.12. Rezultatele experimentale - repetabilitate

Material de referință	Cl^- , [mg/L]	SO_4^{2-} , [mg/L]	NO_3^- , [mg/L]
MR1	28,512	34,511	35,539
	28,432	34,508	35,530
	28,463	34,445	35,473
	28,412	34,499	35,523
	28,513	34,505	35,527
	28,433	34,499	35,522
	28,503	34,498	35,523
	28,430	34,499	35,521
	28,508	34,502	35,521
MR2	28,434	34,494	35,504
	43,257	25,003	27,163
	43,239	25,010	27,171
	43,207	24,994	27,155
	43,210	24,989	27,147
	43,199	24,984	27,141
	43,241	25,010	27,175
	43,263	25,029	27,195

Material de referință	Cl ⁻ , [mg/L]	SO ₄ ²⁻ , [mg/L]	NO ₃ ⁻ , [mg/L]
MR2	43,264	25,026	27,173
	43,276	25,021	27,188
	43,268	25,032	27,201
MR3	57,184	61,331	66,764
	57,212	61,335	66,762
	57,222	61,355	66,795
	57,240	61,380	66,830
	57,205	61,336	66,789
	57,135	61,260	66,711
	57,160	61,288	66,717
	57,149	61,254	66,689
	57,175	61,291	66,729
	57,160	61,288	66,718

Pe baza datelor obținute în urma determinărilor experimentale efectuate, în tabelul II.13 sunt redați indicatorii principali ce caracterizează evaluarea preciziei în condiții de repetabilitate.

Tabel II.13. Indicatorii principali ce descriu evaluarea preciziei în condiții de repetabilitate

Material de referință	Anioni	Rezultate, n	Valoarea medie, \bar{x}	Abaterea standard, σ_r	Abaterea standard a mediei, $S_{\bar{x}}$	RSD, %	r
MR1	Cl ⁻	10	28,464	0,041	0,013	0,143	0,112
	SO ₄ ²⁻	10	34,496	0,018	0,006	0,054	0,051
	NO ₃ ⁻	10	35,518	0,018	0,006	0,051	0,050
MR2	Cl ⁻	10	43,242	0,028	0,009	0,065	0,077
	SO ₄ ²⁻	10	25,010	0,017	0,005	0,069	0,047
	NO ₃ ⁻	10	27,171	0,020	0,006	0,073	0,055
MR3	Cl ⁻	10	57,184	0,034	0,011	0,060	0,095
	SO ₄ ²⁻	10	61,312	0,042	0,013	0,068	0,115
	NO ₃ ⁻	10	66,751	0,045	0,014	0,067	0,124

Analizând rezultatele obținute în tabelul II.13 se observă că valorile abaterii standard calculată în condiții de repetabilitate prezintă valori mici, sub 2%. De asemenea s-au obținut valori mici pentru repetabilitate, abaterea standard a mediei, intervalul de încredere fiind la un nivel de siguranță de 95%. Din acest punct de vedere se poate afirma că în condiții de repetabilitate precizia metodei de analiză este ridicată.

Evaluarea preciziei în condiții de reproductibilitate

În cazul evaluării preciziei în condiții de reproductibilitate, determinările experimentale s-au efectuat în condiții diferite pentru cele trei materiale de referință (zile diferite). În tabelul II.14 sunt prezentate rezultatele obținute în urma determinărilor experimentale asupra concentrațiilor de anioni a celor trei materiale de referință utilizate.

Tabel II.14. Rezultatele experimentale - reproductibilitate

Nr.Crt.	Material de referință	Cl ⁻ , [mg/L]	SO ₄ ²⁻ , [mg/L]	NO ₃ ⁻ , [mg/L]
1.	MR1	28,512	34,511	35,539
	MR2	43,257	25,003	27,163
	MR3	57,184	61,331	66,764
2.	MR1	28,578	34,595	35,639
	MR2	43,443	25,115	27,310
	MR3	57,393	61,522	67,007
3.	MR1	28,645	34,671	35,708
	MR2	43,552	25,171	27,364
	MR3	57,534	61,665	67,161
4.	MR1	28,087	34,190	35,458
	MR2	43,697	24,960	27,150
	MR3	56,647	60,650	66,580
5.	MR1	28,757	34,675	35,655
	MR2	43,530	25,114	27,248
	MR3	57,634	61,617	66,973
6.	MR1	29,104	34,947	36,082
	MR2	43,709	25,189	27,428
	MR3	57,849	61,772	67,387
7.	MR1	29,047	34,971	36,113
	MR2	43,690	25,196	27,421
	MR3	57,312	61,003	66,732
8.	MR1	28,904	34,813	35,919
	MR2	43,614	25,149	27,385
	MR3	57,685	61,758	67,251
9.	MR1	28,977	34,905	36,036
	MR2	43,714	25,212	27,459
	MR3	57,839	61,894	67,403
10.	MR1	28,632	34,528	35,591
	MR2	43,464	25,101	27,321
	MR3	57,394	61,399	66,879
11.	MR1	28,827	34,761	35,841
	MR2	43,646	25,178	27,412
	MR3	57,611	61,653	67,148

Nr.Crt.	Material de referință	Cl ⁻ , [mg/L]	SO ₄ ²⁻ , [mg/L]	NO ₃ ⁻ , [mg/L]
12.	MR1	28,759	34,693	35,751
	MR2	43,623	25,205	27,398
	MR3	57,286	61,650	67,160
13.	MR1	28,791	34,756	35,821
	MR2	43,708	25,238	27,458
	MR3	57,437	61,776	67,310
14.	MR1	28,903	34,867	35,951
	MR2	43,762	25,248	27,483
	MR3	57,591	61,904	67,443
15.	MR1	28,963	34,929	36,024
	MR2	43,788	25,276	27,504
	MR3	57,714	61,961	67,512
16.	MR1	28,653	34,571	35,641
	MR2	43,580	25,216	27,377
	MR3	57,319	61,465	66,935
17.	MR1	28,809	34,769	35,840
	MR2	43,658	25,249	27,414
	MR3	57,399	61,546	67,056
18.	MR1	28,875	34,844	35,924
	MR2	43,760	25,287	27,489
	MR3	57,699	61,774	67,302
19.	MR1	28,699	34,621	35,716
	MR2	43,508	25,103	27,320
	MR3	57,488	61,572	67,110

Pe baza datelor obținute în urma determinărilor experimentale efectuate, în tabelul II.15 sunt redați indicatorii principali ce caracterizează evaluarea preciziei în condiții de reproductibilitate.

Tabel II.15. Indicatorii principali ce descriu evaluarea preciziei în condiții de reproductibilitate

Material de referință	Anioni	Valoarea medie, \bar{x}	Abaterea standard, σ_r	Abaterea standard a mediei, $S_{\bar{x}}$	RSD, %	R
MR1	Cl ⁻	28,764	0,229	0,052	0,796	0,633
	SO ₄ ²⁻	34,717	0,241	0,055	0,693	0,665
	NO ₃ ⁻	35,803	0,262	0,060	0,734	0,725
MR2	Cl ⁻	43,616	0,248	0,057	0,569	0,685
	SO ₄ ²⁻	25,168	0,141	0,032	0,559	0,389
	NO ₃ ⁻	27,374	0,154	0,035	0,564	0,426
MR3	Cl ⁻	57,474	0,275	0,063	0,479	0,761
	SO ₄ ²⁻	61,574	0,318	0,073	0,517	0,879
	NO ₃ ⁻	67,111	0,331	0,076	0,493	0,914

Rezultatele experimentale obținute și valorile calculate ale indicatorilor statistici în vederea evaluării preciziei în condiții de reproductibilitate dovedesc, că metoda rămâne precisă cu creșterea variabilității analitice și creșterea numărului de măsurări realizate.

Estimarea incertitudinii de măsurare

Pe baza datelor experimentale efectuate în condiții de reproductibilitate, în tabelul II.16 sunt redați indicatorii principali ce caracterizează incertitudinea de măsurare pentru cele trei materiale de referință certificate MR1, MR2, MR3.

Tabel II.16. Indicatorii principali ce descriu incertitudinea de măsurare - anioni

Material de referință	Anioni	$u(C_{ref}), \%$	bias, %	$U_{bias}, \%$	$u(R_w), \%$	$u_c, \%$	U, %
MR1	Cl ⁻	0,351	- 1,153	1,206	0,787	1,440	2,88
	SO ₄ ²⁻	0,437	- 0,853	0,960	0,687	1,181	2,36
	NO ₃ ⁻	0,287	0,495	0,575	0,737	0,935	1,87
MR2	Cl ⁻	0,465	- 0,767	0,899	0,564	1,061	2,12
	SO ₄ ²⁻	0,402	- 0,974	1,054	0,554	1,191	2,38
	NO ₃ ⁻	0,375	0,577	0,689	0,567	0,893	1,79
MR3	Cl ⁻	0,439	- 0,906	1,009	0,474	1,115	2,23
	SO ₄ ²⁻	0,409	- 1,165	1,237	0,510	1,340	2,68
	NO ₃ ⁻	0,305	0,426	0,530	0,495	0,725	1,45

În cazul materialului de referință certificat MR1 cu valoarea ionului de Cl⁻ 29,1 ± 0,2 mg/L, valoarea incertitudinii găsită a fost de ± 0,838. Acesta reprezintă 2,88 % din incertitudinea extinsă cu un factor de acoperire k = 2; care corespunde unui nivel de încredere de 95%.

În cazul materialului de referință certificat MR2 cu valoare de SO₄²⁻ 25,4 ± 0,2 mg/L, valoarea incertitudinii găsită a fost de ± 0,604, iar în cazul materialului de referință MR3 cu valoarea de NO₃⁻ 66,8 ± 0,4 mg/L, valoarea incertitudinii găsită a fost de ± 0,968. Acesta reprezintă 1,45 % din incertitudinea extinsă cu un factor de acoperire k = 2; care corespunde unui nivel de încredere de 95%.

Legea repartiției normale – repartiția Gauss- Laplace și stabilirea limitelor diagramelor de control - anioni

Ca ipoteză simplificatoare s-a admis faptul că repartiția celor trei materiale de referință analizate MR1, MR2 și MR3, urmează legea repartiției normale – repartiția Gauss – Laplace.

În tabelele II.17, II.18 și II.19 sunt prezentați, indicatorii ce caracterizează incertitudinea rezultatului măsurării:

1. eroarea standard (σ);
2. eroarea probabilă (ϵ);
3. eroarea medie absolută (δ);
4. măsura preciziei (h);
5. dispersia erorilor (σ^2);
6. media aritmetică a valorilor mărimii măsurate (\bar{C});
7. câmpul de împrăștiere al valorilor determinate experimental (φ);
8. limitele câmpului de împrăștiere φ ale valorilor concentrațiilor determinate experimental (C_{inf} și C_{sup});
9. valoarea cu frecvența cea mai mare de apariție, $C_{acceptat}$;
10. mediana (x_{me});
11. moda (x_{mo});
12. eroarea relativă (Δ_{rel});
13. coeficientul de asimetrie, C_{as}^P .

Calculul indicatorilor 1-7 a fost efectuat conform celor prezentate în partea I a acestei lucrări (paragraful I.4.5). De asemenea, a fost calculată și eroarea relativă Δ_{rel} , definită ca fiind raportul dintre eroarea standard și valoarea mărimii măsurate. Aceasta se exprimă în fracțiuni din valoarea mărimii măsurate sau în procente, spre deosebire de erorile absolute (eroarea standard, eroarea probabilă, eroarea medie) care se exprimă în aceleași unități de măsură ca și mărimea măsurată.

Conform figurilor II.15 și II.16, valorile parametrilor \bar{C} = CL limita centrală, C_{inf} = LCL limita inferioară, C_{sup} = UCL limita superioară, x_{me} , x_{mo} și C_{max} , se constituie ca repere pentru descrierea calitativă a distribuției valorilor concentrației.

Urmărind indicatorii statistici obținuți pentru toate cele trei materiale de referință analizate și efectuând o comparație între ele, se poate afirma că cel mai semnificativ indicator statistic este σ , datorită faptului că valoarea acestuia intervine în calculul majorității indicatorilor statistici care definesc incertitudinea rezultatului măsurării. S-au obținut următoarele valori medii ale acestuia: 0,251 pentru Cl^- în cazul a celor trei materiale de referință; 0,233 pentru SO_4^{2-} în cazul a celor trei materiale de referință și 0,249 pentru NO_3^- în cazul celor trei materiale de referință. Totodată se constată că nu se evidențiază nici un fel de discrepante între valorile indicatorii statistici calculați.

Tabel II.17. Indicatorii statistici – cazul ionului Cl⁻

Material de referință – caz Cl ⁻	MR1	MR2	MR3
Nr. determinări	19	19	19
C _{acceptat} , [mg/L]	28,791	43,623	57,488
C = CL, [mg/L]	28,764	43,616	57,474
x _{me} , [mg/L]	28,791	43,623	57,488
x _{mo} , [mg/L]	28,843	43,637	57,515
LCL = C _{inf} , [mg/L]	28,078	42,873	56,649
UCL = C _{sup} , [mg/L]	29,451	44,359	58,300
φ, [mg/L]	1,373	1,487	1,651
σ, [mg/L]	0,229	0,248	0,275
ε, [mg/L]	0,154	0,167	0,186
δ, [mg/L]	0,183	0,198	0,220
Δ _{rel}	0,008	0,006	0,005
σ ²	0,052	0,061	0,076
h	3,089	2,854	2,569
C _{as} ^P	- 0,3	- 0,08	- 0,1

În figurile II.23, II.24 și II.25, sunt prezentate distribuțiile normale Gauss – Laplace a ionului de Cl⁻ pentru fiecare material de referință în parte. Aceste distribuții au fost obținute prin simulare în mediul de programare Matlab 6.5.

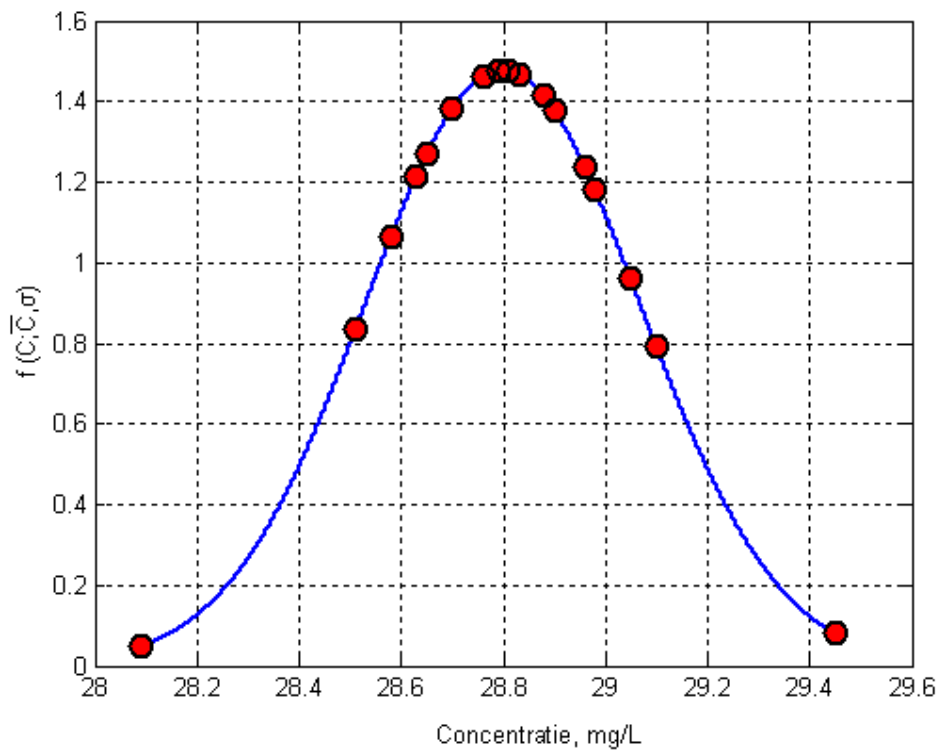


Figura II.23. Distribuția normală a ionului Cl⁻ - material de referință MR1

Analizând figura II.23 se poate observa că, în cazul materialului de referință MR1 pentru analiza ionului de Cl^- se verifică ipoteza normalității distribuției valorilor concentrațiilor C măsurate experimental. Se observă că valoarea medianei 28,791 (x_{me}) se situează între valoarea mediei 28,764 (\bar{C}) și valoarea modei 28,843 (x_{mo}). De asemenea coeficientul de asimetrie obținut (-0,3) dovedește încă o dată faptul că distribuția în cazul ionului de clor, pentru materialul de referință MR1, este o distribuție de tip asimetrică negativă.

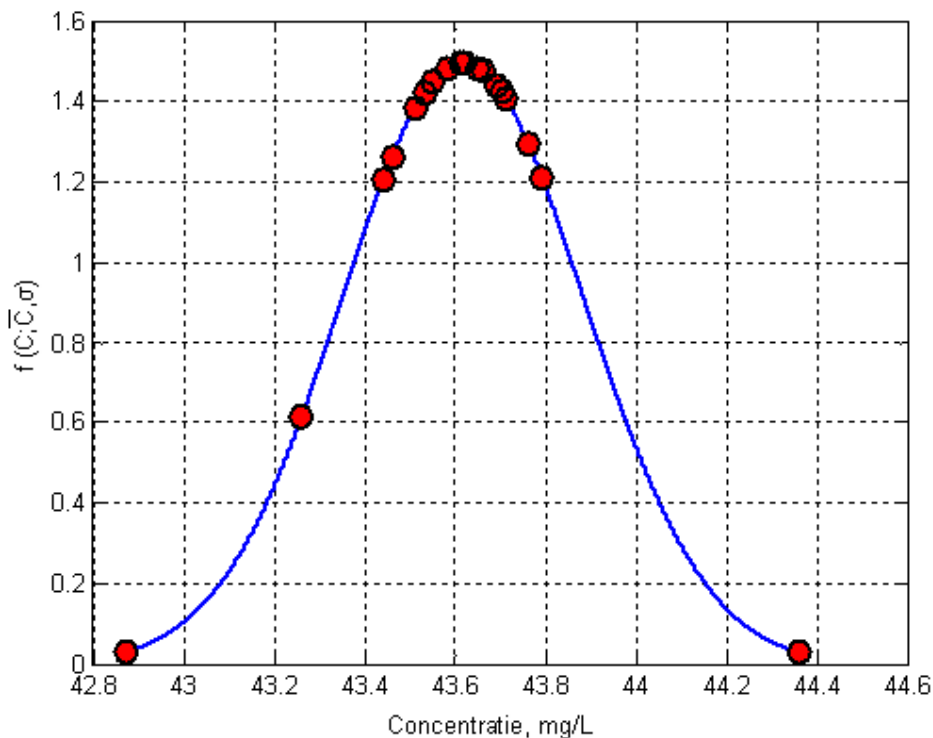


Figura II.24. Distribuția normală a ionului Cl^- - material de referință MR2

Din figura II.24 se observă că, pentru materialul de referință MR2 în cazul analizei ionului de Cl^- se verifică ipoteza normalității distribuției valorilor concentrațiilor C măsurate experimental. Valoarea medianei 43,623 (x_{me}) se situează între valoarea mediei 43,616 (\bar{C}) și valoarea modei 43,637 (x_{mo}), iar coeficientul de asimetrie obținut în cazul materialului de referință MR2 (-0,08) dovedește încă o dată faptul că distribuția în cazul ionului de clor este o distribuție de tip asimetrică negativă.

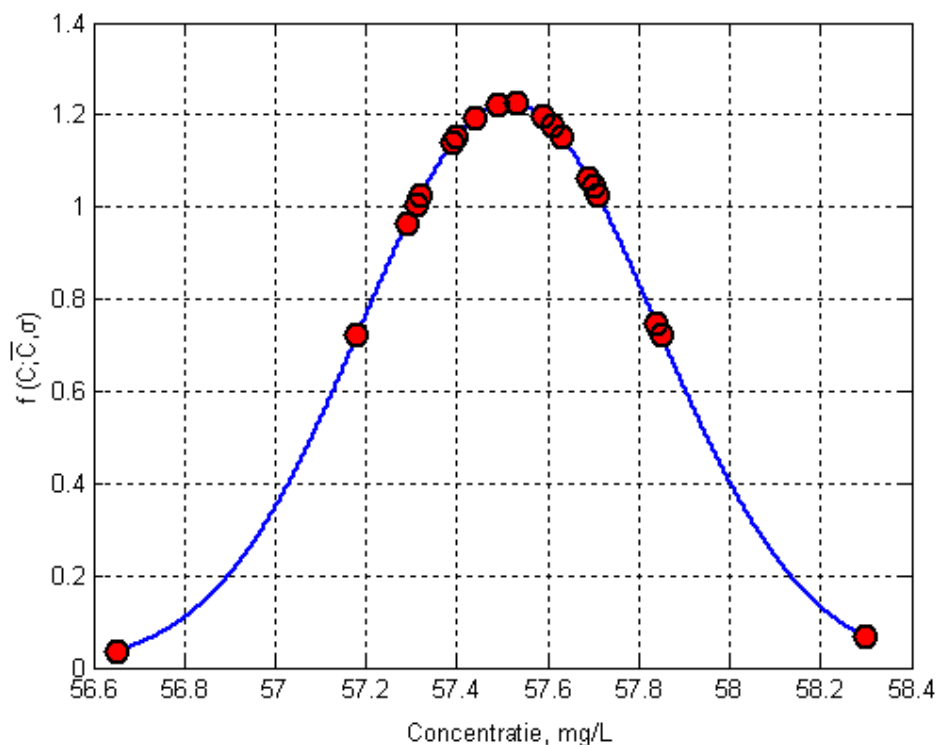


Figura II.25. Distribuția normală a ionului Cl^- - material de referință MR3

În cazul materialului de referință MR3 pentru analiza ionului de Cl^- se verifică ipoteza normalității distribuției normale. Valoarea medianei 57,488 (x_{me}) se situează între valoarea mediei 57,475 (\bar{C}) și valoarea modei 57,515 (x_{mo}). De asemenea coeficientul de asimetrie obținut în cazul materialului de referință MR3 (-0,1) dovedește încă o dată faptul că distribuția în cazul ionului de clor este o distribuție de tip asimetrică negativă.

Faptul că valorile acceptate pentru toate cele trei materiale de referință se situează între media aritmetică și valoarea modei, care reprezintă valoarea cu cea mai mare probabilitate de apariție, se poate afirma că valorile experimentale ale lui C au fost obținute cu suficientă precizie.

Tabel II.18. Indicatorii statistici – cazul ionului SO_4^{2-}

Material de referință – caz SO_4^{2-}	MR1	MR2	MR3
Nr. determinări	19	19	19
C_{acceptat} , [mg/L]	34,756	25,189	61,650
\bar{C} , [mg/L]	34,717	25,168	61,574
x_{me} , [mg/L]	34,756	25,189	61,650
x_{mo} , [mg/L]	34,833	25,231	61,800

Material de referință – caz SO_4^{2-}	MR1	MR2	MR3
C_{inf} , [mg/L]	33,995	24,746	60,620
C_{sup} , [mg/L]	35,438	25,591	62,529
φ , [mg/L]	1,443	0,844	1,909
σ , [mg/L]	0,241	0,141	0,318
ε , [mg/L]	0,162	0,095	0,215
δ , [mg/L]	0,192	0,112	0,254
Δ_{rel}	0,007	0,006	0,005
σ^2	0,058	0,020	0,101
h	2,940	5,026	2,222
C_{as}^{P}	- 0,4	- 0,4	- 0,7

În figurile II.26, II.27 și II.28 sunt prezentate distribuțiile normale Gauss – Laplace a ionului de SO_4^{2-} pentru fiecare material de referință în parte. Aceste distribuții au fost obținute prin simulare în mediul de programare Matlab 6.5.

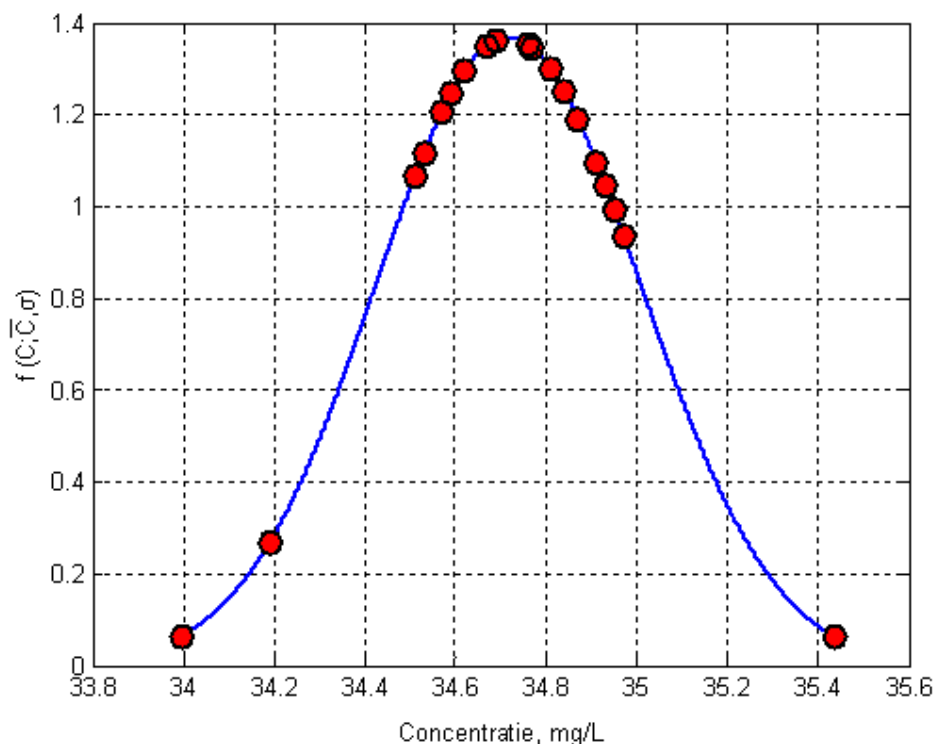


Figura II.26. Distribuția normală a ionului SO_4^{2-} - material de referință MR1

Pentru materialul de referință MR1 pentru analiza anionului SO_4^{2-} se verifică ipoteza normalității distribuției valorilor concentrațiilor C măsurate experimental (figura II.26). Se observă că valoarea medianei 34,756 (x_{me}) se situează între valoarea mediei 34,717 (\bar{C}) și valoarea modei 34,833 (x_{mo}). De asemenea coeficientul de asimetrie obținut în cazul

materialului de referință MR1 (-0,4) dovedește încă o dată faptul că distribuția este o distribuție de tip asimetrică negativă.

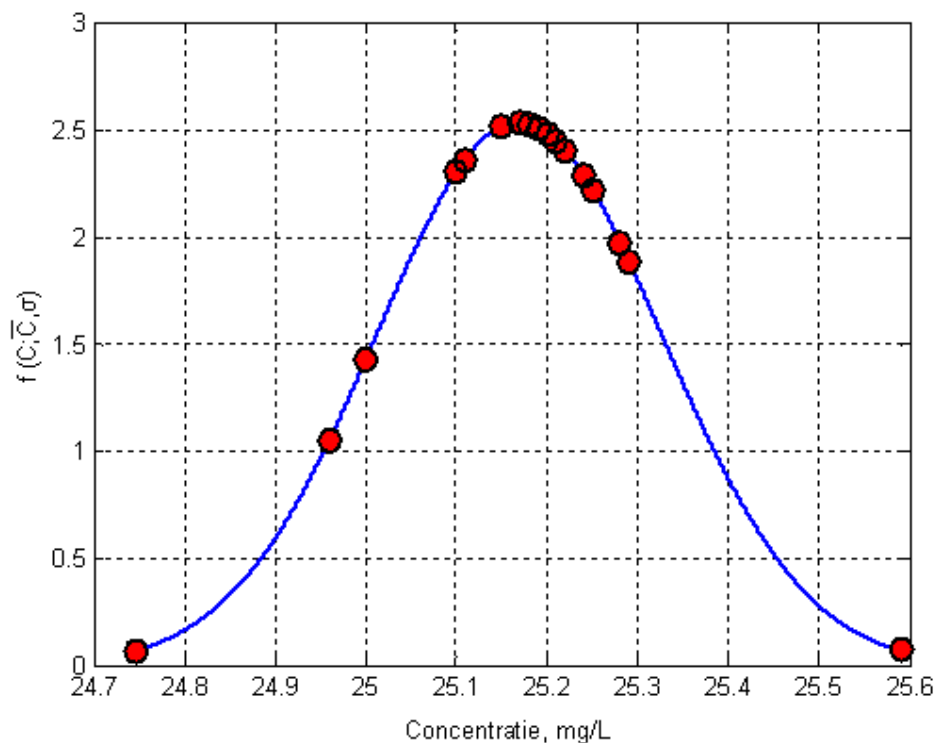


Figura II.27. Distribuția normală a ionului SO_4^{2-} - material de referință MR2

Din figura II.27 se observă că, pentru materialul de referință MR2 pentru analiza SO_4^{2-} se verifică ipoteza normalității distribuției valorilor concentrațiilor C măsurate experimental.

Coeficientul de asimetrie obținut (-0,4) dovedește faptul că distribuția în cazul anionului sulfat este o distribuție de tip asimetrică negativă. Valoarea medianei 25,189 (x_{me}) se situează între valoarea mediei 25,168 (\bar{C}) și valoarea modei 25,231 (x_{mo}).

Analizând figura II.28 se poate observa că, în cazul materialului de referință MR3 pentru analiza SO_4^{2-} se verifică ipoteza normalității distribuției valorilor concentrațiilor C măsurate experimental. Valoarea medianei 61,650 (x_{me}) se situează între valoarea mediei 61,574 (\bar{C}) și valoarea modei 61,800 (x_{mo}). De asemenea coeficientul de asimetrie obținut în cazul materialului de referință MR3 (-0,7) dovedește faptul că distribuția în cazul anionului sulfat este o distribuție de tip asimetrică negativă.

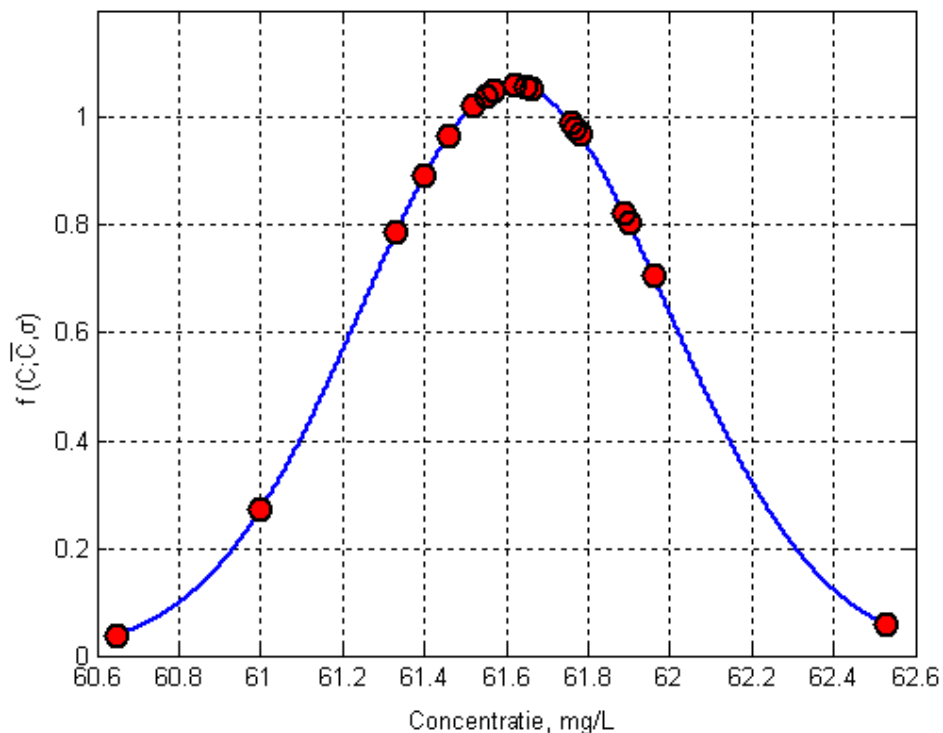


Figura II.28. Distribuția normală a ionului SO_4^{2-} - material de referință MR3

Din calculul indicatorii statistici (tabel II.18) se poate afirma că valorile experimentale ale concentrației (cazul SO_4^{2-}) au fost obținute cu suficientă precizie. Valorile acceptate pentru toate cele trei materiale de referință se situează între media aritmetică și valoarea modei, care reprezintă valoarea cu cea mai mare probabilitate de apariție.

Tabel II.19. Indicatorii statistici – cazul ionului NO_3^-

Material de referință – caz NO_3^-	MR1	MR2	MR3
Nr. determinări	19	19	19
C_{acceptat} , [mg/L]	35,821	27,398	67,148
C^- , [mg/L]	35,803	27,374	67,111
x_{me} , [mg/L]	35,821	27,398	67,148
x_{mo} , [mg/L]	35,858	27,446	67,221
C_{inf} , [mg/L]	35,015	26,911	66,119
C_{sup} , [mg/L]	36,590	27,837	68,103
ϕ , [mg/L]	1,575	0,926	1,984
σ , [mg/L]	0,262	0,154	0,331
ϵ , [mg/L]	0,177	0,104	0,223
δ , [mg/L]	0,209	0,123	0,264
Δ_{rel}	0,007	0,006	0,005

Material de referință – caz NO ₃ ⁻	MR1	MR2	MR3
σ^2	0,069	0,024	0,109
h	2,694	4,581	2,139
C_{as}^p	- 0,2	- 0,7	- 0,3

Distribuțiile normale Gauss – Laplace a anionului NO₃⁻ pentru fiecare material de referință în parte sunt prezentate în figurile II.29, II.30 și II.31. Aceste distribuții au fost obținute prin simulare în mediul de programare Matlab 6.5.

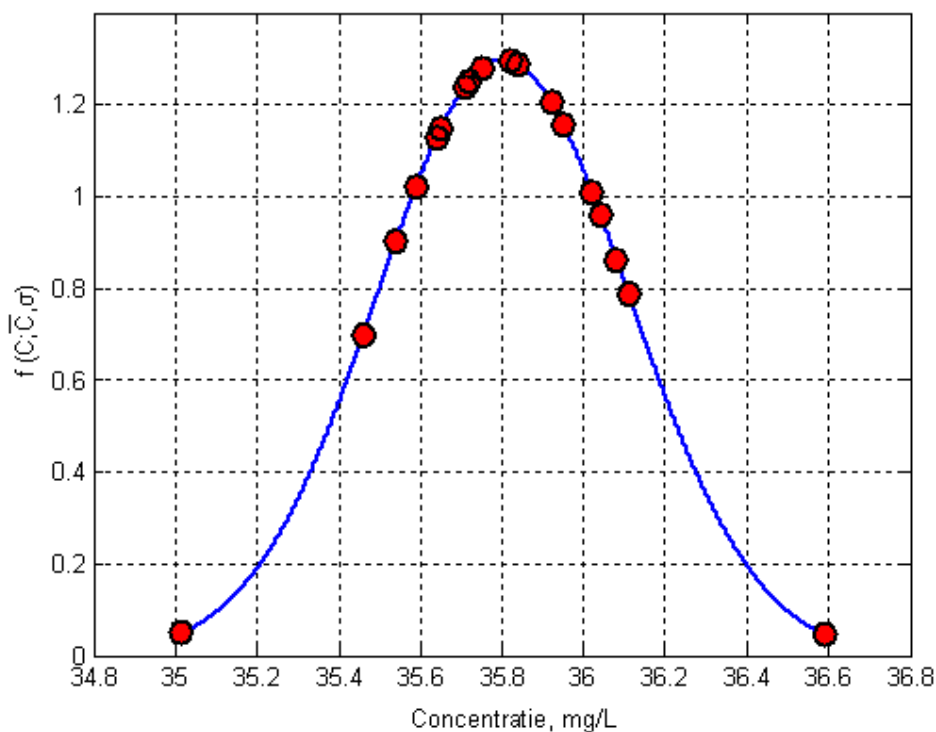


Figura II.29. Distribuția normală a ionului NO₃⁻ - material de referință MR1

În cazul materialului de referință MR1 pentru analiza NO₃⁻ (figura II.29) se verifică ipoteza normalității distribuției valorilor concentrațiilor C măsurate experimental. Coeficientul de asimetrie obținut în cazul materialului de referință analizat (-0,2) dovedește faptul că distribuția în cazul ionului de nitrat este o distribuție de tip asimetrică negativă (valoarea mediei 35,803 (\bar{C}) < valoarea medianei 35,821 (x_{me}) < valoarea modei 35,858 (x_{mo})).

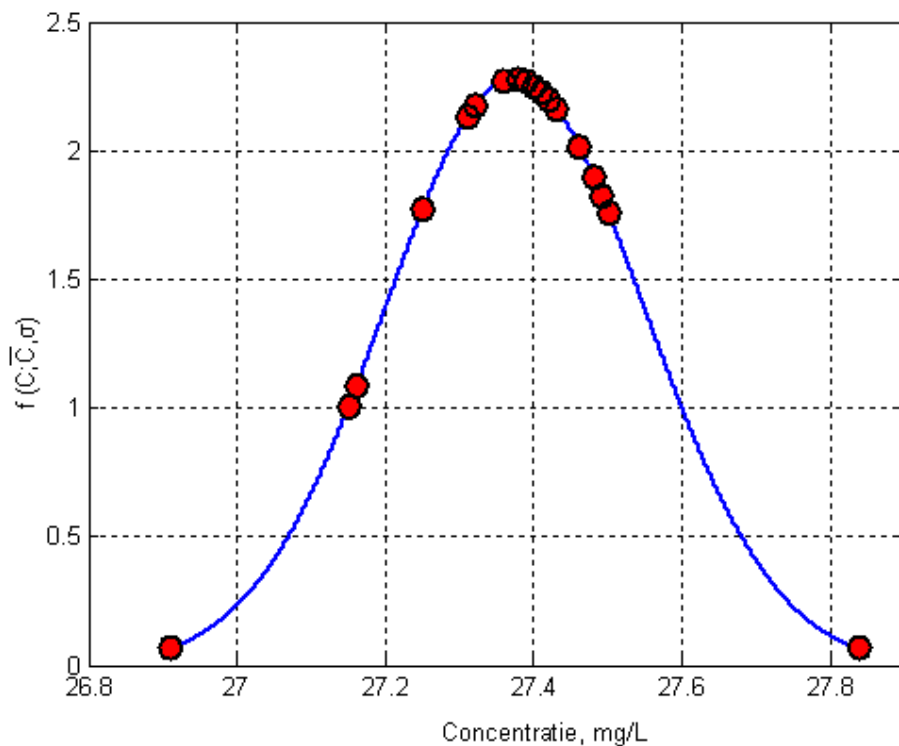


Figura II.30. Distribuția normală a ionului NO_3^- - material de referință MR2

Din figura II.30 se poate observa că, în cazul materialului de referință MR2 pentru analiza NO_3^- se verifică ipoteza normalității distribuției valorilor concentrațiilor C măsurate experimental. Se observă că valoarea mediane $27,398$ (x_{me}) se situează între valoarea mediei $27,374$ (\bar{C}) și valoarea modei $27,446$ (x_{mo}), iar coeficientul de asimetrie obținut în cazul materialului de referință MR2 ($-0,7$) dovedește faptul că distribuția în cazul NO_3^- este o distribuție de tip asimetrică negativă.

În cazul materialului de referință MR3 pentru analiza NO_3^- (figura II.31) valoarea mediane $67,148$ (x_{me}) se situează între valoarea mediei $67,111$ (\bar{C}) și valoarea modei $67,221$ (x_{mo}) (valoarea mediei < valoarea mediane < valoarea modei). De asemenea coeficientul de asimetrie obținut în cazul materialului de referință MR3 ($-0,3$) dovedește faptul că distribuția în cazul NO_3^- este o distribuție de tip asimetrică negativă.

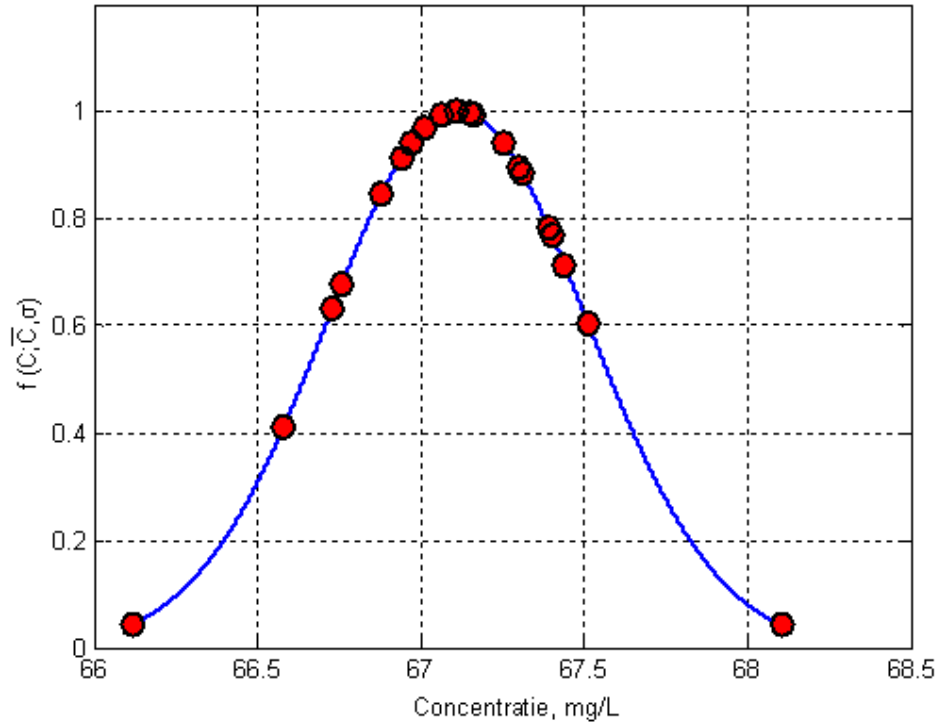


Figura II.31. Distribuția normală a ionului NO_3^- - material de referință MR3

Faptul că valorile acceptate pentru toate cele trei materiale de referință se situează între media aritmetică și valoarea modei, care reprezintă valoarea cu cea mai mare probabilitate de apariție, se poate afirma că valorile experimentale ale lui C au fost obținute cu suficientă precizie.

Verificarea ipotezei distribuției normale utilizând diagramele de control

În orice proces, va exista întotdeauna o anumită rată de variație naturală, care apare indiferent de modul în care a fost proiectat sau implementat acesta sau cât de corect a fost întreținut. Variația este incontrollabilă și este o urmare a diverselor cauze ne semnificative. Aceste variații calitative se numesc *variații aleatoare* și se referă la un *sistem stabil de cauze întâmplătoare*. Când ele sunt mici, se încadrează între anumite limite, și nu cauzează neplăceri consumatorului, deci pot fi tolerate, și se poate spune că procesul este *sub control statistic*. Apar însă și variații calitative, care nu pot fi tolerate, deci trebuie identificate și eliminate. Ele se numesc *variații sistematice* și pot veni de la una sau mai multe cauze posibile. Procesele care operează în prezența lor se spune că sunt *în afara controlului*.

Diferențierea între cele două categorii de variații se face cu ajutorul *diagramelor de control* [196-199].

Diagramele de control pot fi utilizate pentru:

- monitorizarea proceselor în curs de desfășurare, prin identificarea și corectarea problemelor pe măsură ce acestea apar;
- prevederea rezultatelor măsurării efectuate într-un proces.
- verificarea procesului în privința stabilității acestuia (în control statistic).
- analiza tipurilor de variație ale unui proces în funcție de cauzele speciale (evenimente neprevăzute) și cele obișnuite (care fac parte din proces).

Diagrama de control este un grafic utilizat în studiul schimbărilor produse în instrumentul de măsurare în funcție de timp. Informațiile sunt introduse în ordine cronologică. Diagrama de control are mereu o linie centrală CL, ce reprezintă media, o linie superioară pentru limita de control superioară (UCL) și o linie inferioară pentru limita de control inferioară (LCL). Aceste linii sunt determinate de informațiile adunate în timp. Diagramele de control se realizează pentru diferite distribuții întâlnite [196-199]:

- distribuție hipergeometrică;
- distribuție binomială;
- distribuție Poisson;
- distribuție normală - distribuție Gauss- Laplace: este cea mai importantă pentru controlul de calitate; majoritatea măsurătorilor ce oscilează în jurul unei valori centrale, urmează această distribuție;
- distribuție exponențială.

Pentru a verifica limitele diagramelor de control stabilite și prezentate anterior, în cazul distribuției normale, s-au determinat experimental alte valori ale materialelor de referință MR1, MR2 și MR3. Rezultatele experimentale obținute pentru cele trei materiale de referință au fost utilizate la verificarea instrumentației înainte ca probele reale de apă să fie analizate.

În figurile II.32, II.33 și II.34 sunt prezentate diagramele de control obținute în urma determinărilor experimentale, efectuate în zile diferite, a materialelor de referință: MR1 (pentru Cl⁻), MR2 (pentru SO₄²⁻) și MR3 (pentru NO₃⁻).

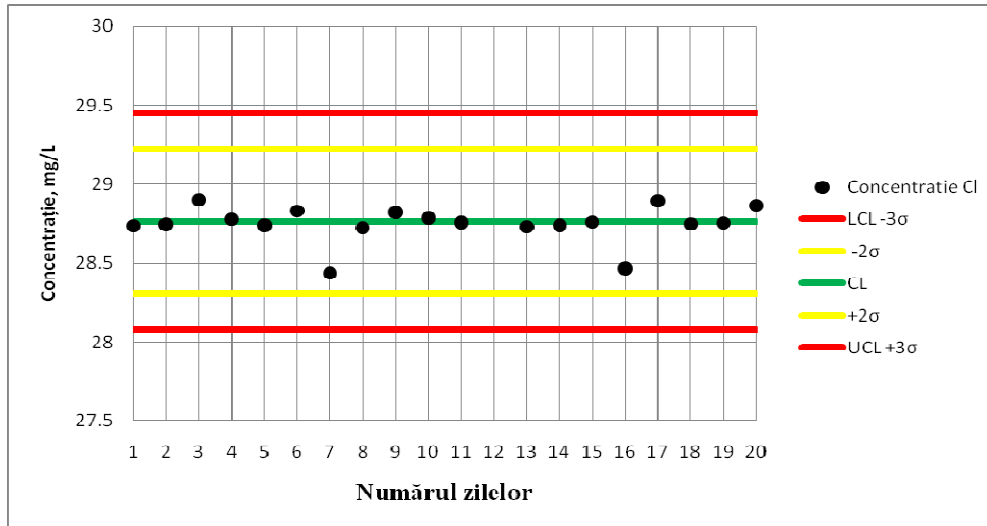


Figura II.32. Diagrama de control în cazul ionului de Cl^- – MR1

În figura II.32 se observă că peste 99% din valorile mărimii măsurate experimental se încadrează între limita inferioară și limita superioară a intervalului ce delimitează câmpul de împrăștiere 6σ .

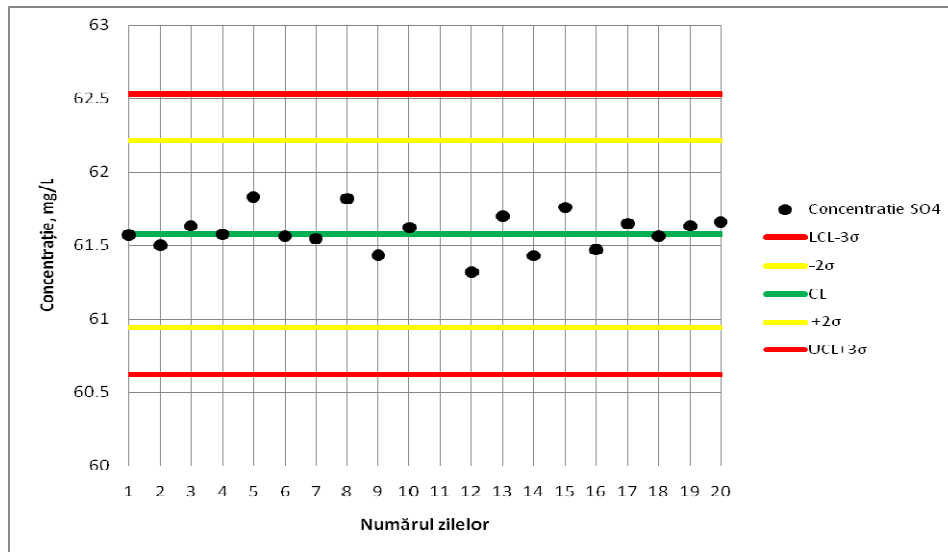


Figura II.33. Diagrama de control în cazul ionului de SO_4^{2-} – MR3

Diagrama de control prezentată în figura II.33 evidențiază, de asemenea, faptul că toate valorile experimentale se încadrează în intervalul de incertitudine în proporție de 99 % .

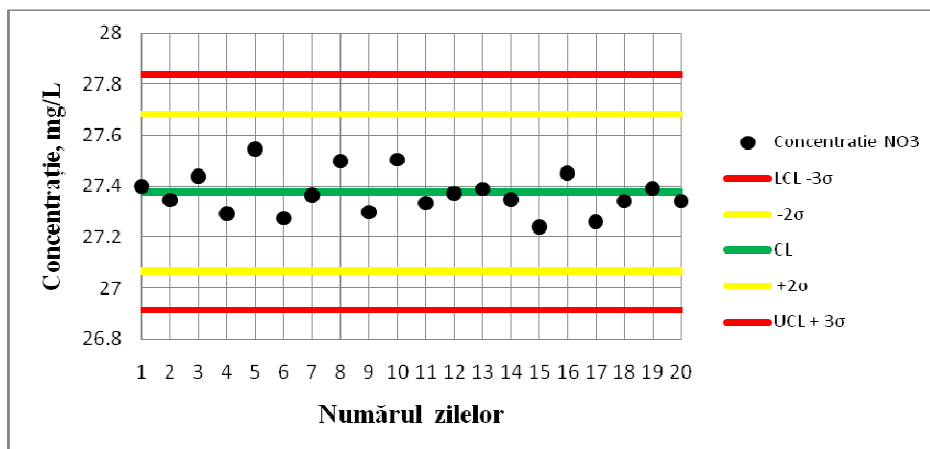


Figura II.34. Diagrama de control în cazul ionului de NO_3^- – MR2

Prin analiza diagramelor de control prezentate în figurile II.32 – II.34, se observă că măsurătorile experimentale s-au efectuat cu o acuratețe și precizie ridicată. Toate valorile determinate experimental s-au încadrat în 95% interval de încredere (2σ). Acest lucru demonstrează faptul că sistemul este stabil (în control statistic), iar rezultatele obținute în urma analizei unor probe reale vor fi rezultate precise și valide.

II.2.2.2. Studii privind validarea unei metode de determinare a cationilor din ape potabile prin cromatografia ionică de înaltă performanță - HPIC

Determinările experimentale în vederea validării unei metode de determinare a cationilor din ape potabile utilizând cromatografia ionică de înaltă performanță – HPIC, au fost efectuate în cadrul laboratorului de analize fizico-chimice Gemanalysis, utilizând trei materiale de referință certificate MR1, MR2 și MR3.

În cadrul cercetărilor efectuate principalele obiective urmărite au fost:

- ☒ Caracterizarea comportării statice – cationi;
- ☒ Calculul limitei de detecție (LD);
- ☒ Calculul limitei de cuantificare (LQ);
- ☒ Precizie și acuratețe: evaluarea precizie în condiții de repetabilitate și reproductibilitate;
- ☒ Calculul incertitudinii standard compusă, $u_c(y)$;
- ☒ Calculul incertitudinii erorii sistematice, U_{bias} ;
- ☒ Calculul incertitudinii materialului de referință;
- ☒ Calculul incertitudinii extinse, U .

- Legea repartiției normale – repartiția Gauss - Laplace și stabilirea limitelor diagramelor de control;
- Verificarea ipotezei distribuției normale utilizând diagramele de control.

Caracterizarea comportării statice – cationi

Calibrarea metodei constituie factorul major de care depinde acuratețea rezultatelor finale obținute. Soluțiile de calibrare utilizate au fost preparate din materiale de referință certificate (Inorganic Ventures) ale căror concentrație și interval de încredere sunt prezentate în tabelul II.20 [200].

Tabel II.20. Intervalul de încredere și concentrația materialelor de referință

Nr. Crt.	Cationi	Concentrația, [mg/L]	Interval de încredere	Lot
1.	Sodiu	1007	2	A2-NA03047
2.	Potasiu	999	2	A2-K02138
3.	Magneziu	1002	2	Z-QMG03080
4.	Calciu	995	3	A2-CA03069

În cazul sistemului ion cromatograf de înaltă performanță, determinările experimentale în vederea caracterizării comportării statice (curba de calibrare) s-au efectuat măsurând pentru diferite concentrații, C, ale cationilor (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} și Ca^{2+}) semnalul de ieșire, aria, A.

În tabelele II.21, II.22, II.23 și II.24 sunt prezentate rezultatele experimentale obținute în cazul celor patru cationi studiați (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} și Ca^{2+}).

Tabel II.21. Rezultate experimentale – caracteristică statică ion cromatograf- Na^+

C, [mg/L]	0,48	0,98	1,23	2,48	5,01	10,06	20,20	29,94	40,21	50,00	60,46
A, [μS·min]	0,14	0,28	0,35	0,71	1,44	2,90	5,82	8,62	11,57	14,36	17,31

Tabel II.22. Rezultate experimentale – caracteristică statică ion cromatograf- K^+

C, [mg/L]	0,12	0,22	0,53	0,96	1,54	1,92	3,92	5,88	7,90	9,91	15,06
A, [μ S·min]	0,02	0,04	0,10	0,18	0,28	0,36	0,73	1,09	1,47	1,84	2,77

Tabel II.23. Rezultate experimentale – caracteristică statică ion cromatograf- Mg^{2+}

C, [mg/L]	0,46	0,98	1,21	2,50	5,05	10,19	20,47	30,37	40,33	49,33	59,96
A, [μ S·min]	0,24	0,52	0,64	1,32	2,67	5,41	10,87	16,12	21,40	26,13	31,69

Tabel II.24. Rezultate experimentale – caracteristică statică ion cromatograf- Ca^{2+}

C, [mg/L]	0,44	0,92	1,17	2,44	4,98	9,90	19,95	29,52	39,70	49,22	59,53
A, [μ S·min]	0,15	0,31	0,39	0,82	1,68	3,38	6,81	10,06	13,52	16,68	20,05

În figurile II.35 și II.36 sunt redată caracteristicile statice ale sistemului ion cromatograf de înaltă performanță (cazul cationilor).

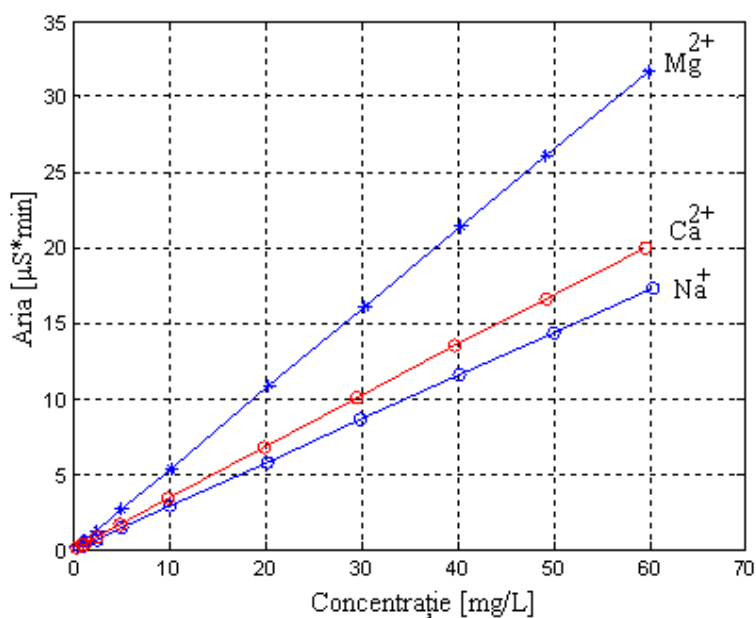


Figura II.35. Comportarea statică a sistemului ion cromatograf de înaltă performanță - Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}

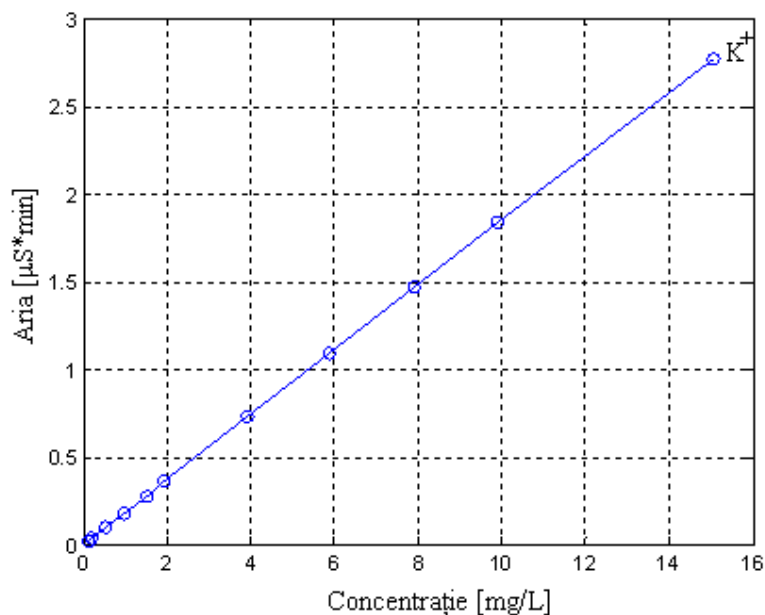


Figura II.36. Comportarea statică a sistemului ion cromatograf de înaltă performanță – K⁺

Pe baza datelor obținute în urma determinărilor experimentale efectuate, în tabelul II.25 sunt redați indicatorii principali ce caracterizează comportarea statică a sistemului ion cromatograf în cazul cationilor (Na⁺, K⁺, Mg²⁺ și Ca²⁺).

Aceste coordonate împreună cu calculul limitei de detecție și al limitei de cuantificare reprezintă cadrul experimental exploatat.

Tabel II.25. Indicatorii principali ce descriu cadru experimental exploatat la studiul comportării statice a sistemului IC - cationi

Nr.Crt.	Cationi	Aria, [μS·cm]	Concentrație, [mg/L] Domeniul
1.	Sodiu	0,14 – 17,31	0,48 – 60,46
2.	Potasiu	0,02 – 2,77	0,12 – 15,06
3.	Magneziu	0,24 – 31,69	0,46 – 59,96
4.	Calciu	0,15 – 20,05	0,44 – 59,53

Cadrul experimental prezentat în tabelul II.25 poate fi definit ca fiind setul de circumstanțe limitate în domeniul cărora sistemul real va fi observat și înțeles cu scopul de a se executa modelarea matematică și simularea numerică.

În urma prelucrării datelor experimentale obținute se observă liniaritatea caracteristicilor statice în domeniul de concentrație exploatat.

În tabelul II.26 sunt prezentate modelele matematice experimentale ce caracterizează comportarea statică a sistemului ion cromatograf în cazul celor patru cationi studiați. Coeficienții modelelor matematice au fost calculați prin metoda celor mai mici pătrate.

Aceste modele matematice sunt pe deplin valide doar dacă reproduc cu fidelitate comportamentul sistemului real pentru cadrul experimental pentru care au fost definite, utilitatea lor fiind predicția asupra funcționării în condițiile impuse de cadrul experimental.

Tabel II.26. Ecuațiile matematice ce descriu comportarea statică a sistemului ion cromatograf
– cazul cationilor

Nr.Crt.	Cationi	Modelul matematic
1.	Sodiu	$Aria = 0,76 \cdot 10^{-2} + 0,287 \cdot \text{Concentrația}$
2.	Potasiu	$Aria = 0,26 \cdot 10^{-2} + 0,184 \cdot \text{Concentrația}$
3.	Magneziu	$Aria = 0,89 \cdot 10^{-2} + 0,529 \cdot \text{Concentrația}$
4.	Calciu	$Aria = 0,177 \cdot 10^{-1} + 0,338 \cdot \text{Concentrația}$

Pentru a verifica modelele matematice obținute și prezentate anterior, pe baza valorilor experimentale obținute pentru parametrul x, respectiv a concentrației cationilor, se calculează pentru fiecare, valoarea parametrului asociat variabilei y. Aceste date se compară cu cele obținute experimental.

În tabelul II.27 sunt prezentați indicatorii de adecvanță (dispersia σ^2 , deviația standard σ , coeficientul de corelație R) calculați pentru modelele matematice ce descriu comportarea statică a sistemului ion cromatograf de înaltă performanță (cationi), prezentate în tabelul II.26.

Indicatorii de adecvanță calculați pentru modelele matematice ce descriu comportarea statică a sistemului ion cromatograf de înaltă performanță (cationi) arată o bună corelare între datele obținute experimental și cele obținute pe baza ecuațiilor matematice ce descriu dependența dintre parametrii.

Tabel II.27. Indicatorii de adecvare pentru ecuațiile sistemului ion cromatograf –cationi

Nr.Crt.	Cationi	Dispersia, σ^2	Deviația standard, σ	Coefficientul de corelație, R
1.	Sodiu	$0,469 \cdot 10^{-3}$	$0,684 \cdot 10^{-2}$	0,999
2.	Potasiu	$0,04 \cdot 10^{-3}$	$0,201 \cdot 10^{-2}$	0,999
3.	Magneziu	$0,912 \cdot 10^{-3}$	$0,955 \cdot 10^{-2}$	0,999
4.	Calciu	$2,417 \cdot 10^{-3}$	$1,555 \cdot 10^{-2}$	0,999

Corelațiile prezentate în figurile II.37 - II.40 evidențiază, de asemenea, precizia modelelor matematice generate, prin dispunerea simetrică a rezultatelor experimentale cu cele obținute pe baza modelului matematic.

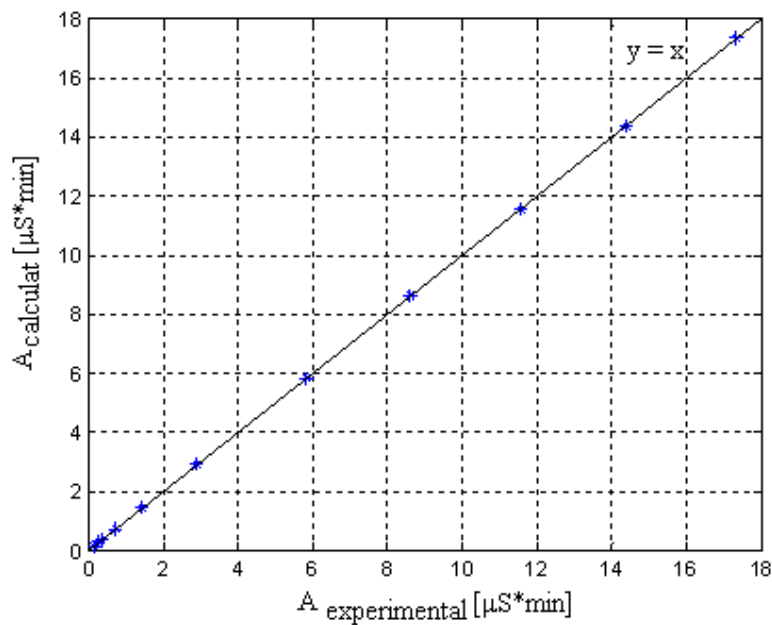


Figura II.37. Corelarea dintre rezultatele experimentale și cele obținute pe baza ecuației (II.29) – pentru ionul Na^+

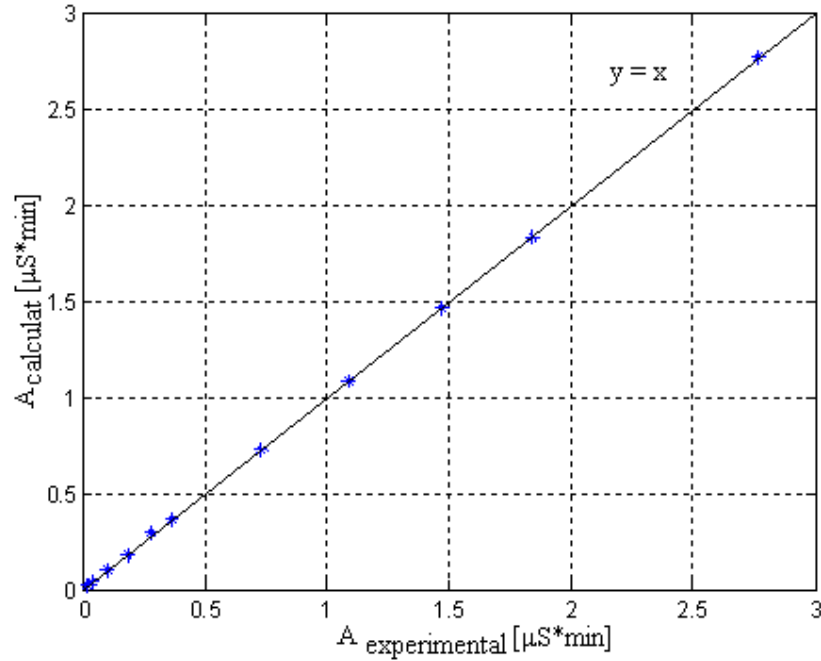


Figura II.38. Corelarea dintre rezultatele experimentale și cele obținute pe baza ecuației (II.29) – pentru ionul K^+

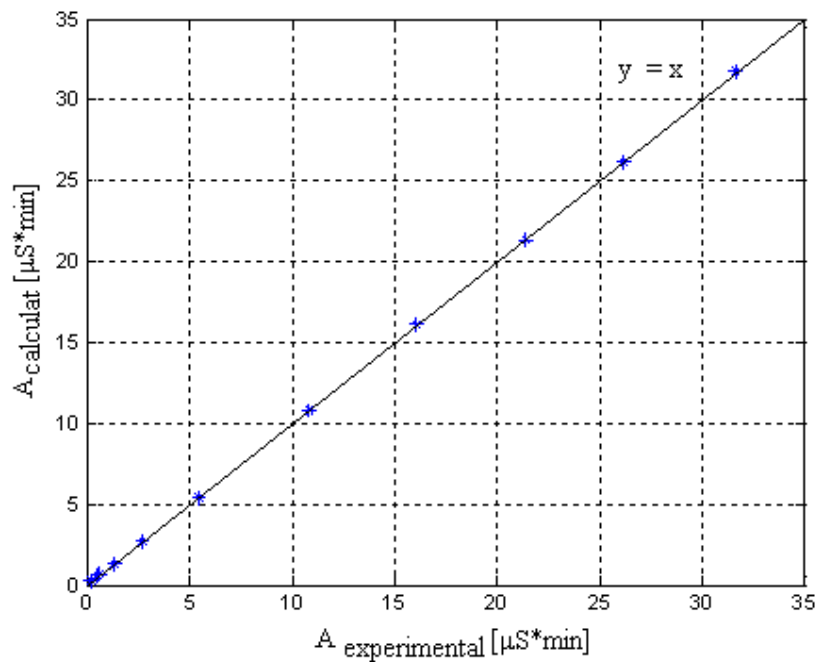


Figura II.39. Corelarea dintre rezultatele experimentale și cele obținute pe baza ecuației (II.29) – pentru ionul Mg^{2+}

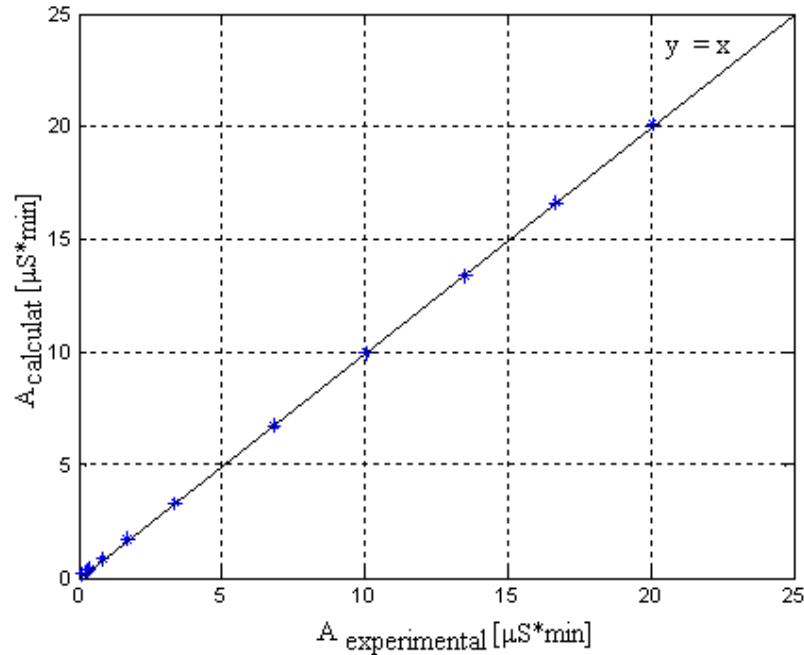


Figura II.40. Corelarea dintre rezultatele experimentale și cele obținute pe baza ecuației (II.29) – pentru ionul Ca^{2+}

În cazul sistemului ion cromatograf de înaltă performanță (cazul cationilor Na^+ , K^+ , Mg^{2+} și Ca^{2+}), simularea comportării statice s-a realizat cu ajutorul ecuației (II.29), ținându-se cont de informațiile furnizate de cadrul experimental exploatat.

Pentru simularea comportării statice a sistemului ion cromatograf de înaltă performanță s-au folosit trei materiale de referință certificate MR1, MR2 și MR3 (tabel II.30).

În figurile II.41 și II.42 sunt prezentate comportările statice a sistemului ion cromatograf de înaltă performanță obținute prin simulare în mediul de programare Matlab 6.5.

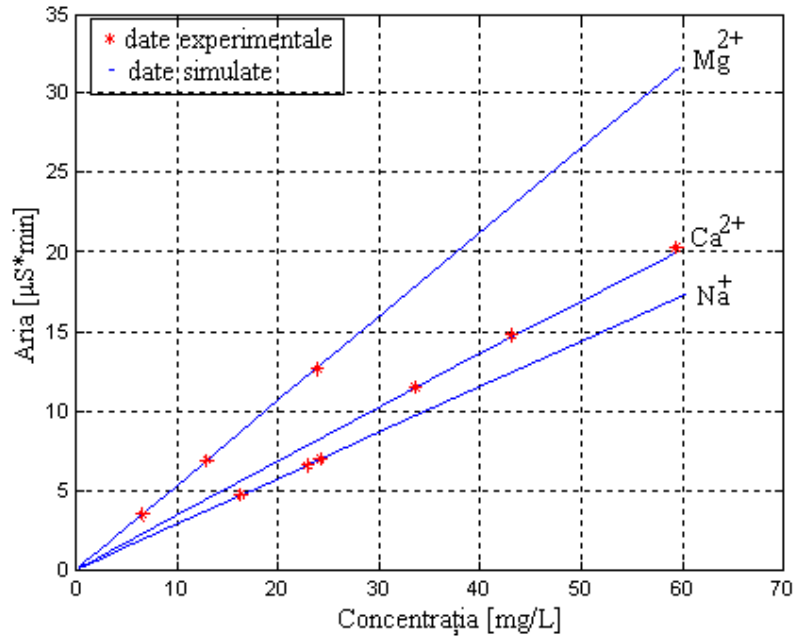


Figura II.41. Simularea comportării statice a sistemului ion cromatograf de înaltă performanță – cationi Na⁺, Mg²⁺ și Ca²⁺

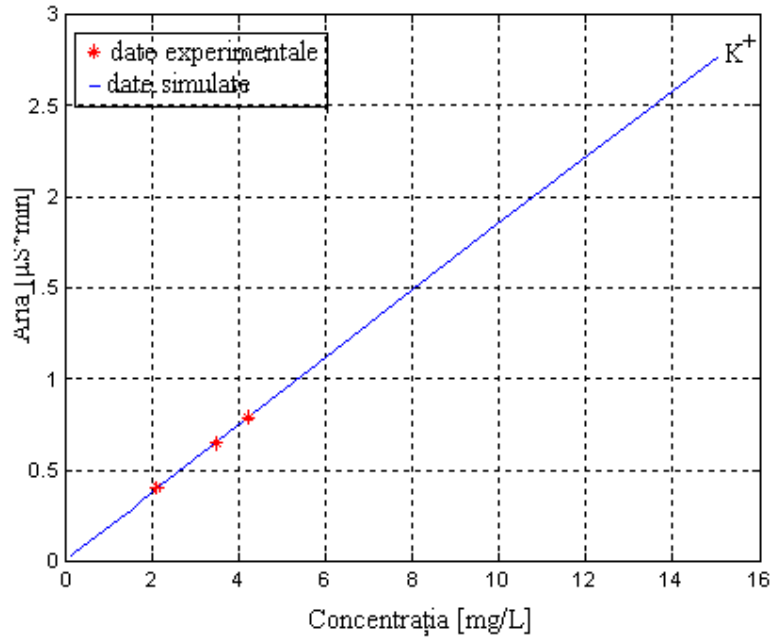


Figura II.42. Simularea comportării statice a sistemului ion cromatograf de înaltă performanță – cation K⁺

Pentru validarea simulărilor au fost calculați următorii indicatori de adecvanță: dispersia de adecvanță σ^2 , deviația standard σ , indicatorul preciziei modelului R^2 și coeficientul de corelație R. Valorile acestora sunt prezentate în tabelul II.28.

Tabel II.28. Indicatorii de adecvanță pentru materialele de referință certificate – cazul cationilor

Cationi	Dispersia, σ^2	Deviația standard, σ	Coeficient de corelație, R	Indicator precizie, R^2
Sodiu	$0,599 \cdot 10^{-3}$	$0,24 \cdot 10^{-1}$	0,999	0,991
Potasiu	$0,041 \cdot 10^{-3}$	$0,643 \cdot 10^{-2}$	0,999	0,978
Magneziu	$0,905 \cdot 10^{-3}$	$0,30 \cdot 10^{-1}$	0,999	0,992
Calciu	0,033	0,183	0,999	0,980

În urma calculului indicatorilor de adecvanță se observă că pentru toți cationii valorile indicatorului preciziei R^2 sunt cuprinse între 0,978 – 0,992.

Calculul limitei de detecție (LD) și al limitei de cuantificare (LQ) – cationi

În cazul sistemului ion cromatograf de înaltă performanță, determinările experimentale în vederea calculului limitei de detecție s-au efectuat cu ajutorul unei soluții de concentrație cunoscută (0,5 mg/L – Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺; 0,1 mg/L – K⁺). În tabelul II.29 sunt prezentate rezultatele experimentale obținute.

Tabel II.29. Rezultate experimentale – calcul LD și LQ precum și indicatorii de adecvanță

Zile	Na⁺, [mg/L]	K⁺, [mg/L]	Mg²⁺, [mg/L]	Ca²⁺, [mg/L]
1	0,491	0,130	0,473	0,458
2	0,494	0,134	0,472	0,459
3	0,482	0,125	0,470	0,448
4	0,485	0,126	0,471	0,448
5	0,490	0,131	0,479	0,461
6	0,496	0,139	0,479	0,468
7	0,495	0,137	0,478	0,464

Zile	Na ⁺ , [mg/L]	K ⁺ , [mg/L]	Mg ²⁺ , [mg/L]	Ca ²⁺ , [mg/L]
8	0,491	0,133	0,481	0,469
9	0,507	0,152	0,479	0,471
10	0,488	0,132	0,478	0,462
Deviația standard, σ	0,007	0,007	0,004	0,008
Limita de detecție, LD	0,02	0,02	0,01	0,02
Limita de cuantificare, LQ	0,07	0,07	0,04	0,08

În urma calculului deviației standard, a limitei de detecție (LD), respectiv a limitei de cuantificare (LQ) cantitatea minimă ce se poate cuantifica cu certitudine în cazul cationilor sunt valori mai mici decât cel mai mic standard folosit la construcția curbei de calibrare – comportare statică - Na⁺ 0,07 mg/L, K⁺ 0,07 mg/L, Mg²⁺ 0,04 mg/L și Ca²⁺ 0,08 mg/L.

Evaluarea precizie în condiții de repetabilitate

Evaluarea preciziei în condiții de repetabilitate s-a efectuat cu ajutorul unor materiale de referință certificate, MR1, MR2, MR3, ale căror valori precum și intervalele de încredere sunt prezentate în tabelul II.30.

Tabel II.30. Intervalul de încredere și concentrația materialelor de referință

Material de referință	Valoare certificată, [mg/L]				Interval de încredere				Nivel de încredere
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
MR1	16,5	4,3	12,7	42,8	0,1	0,03	0,1	0,2	95 %
MR2	23,3	3,59	6,43	33,5	0,1	0,04	0,06	0,2	95 %
MR3	24,6	2,22	23,4	60,1	0,2	0,04	0,2	0,3	95 %

În cazul evaluării preciziei în condiții de repetabilitate, determinările experimentale s-au efectuat în aceleași condiții pentru cele trei materiale de referință (aceeași zi). În tabelul II.31 sunt prezentate rezultatele obținute în urma determinărilor experimentale.

Tabel II.31. Rezultatele experimentale - repetabilitate

Material de referință	Na ⁺ , [mg/L]	K ⁺ , [mg/L]	Mg ²⁺ , [mg/L]	Ca ²⁺ , [mg/L]
MR1	16,343	4,208	13,039	42,619
	16,409	4,224	13,099	42,793
	16,362	4,211	13,063	42,705
	16,357	4,209	13,058	42,684
MR1	16,305	4,195	13,019	42,543
	16,389	4,217	13,082	42,762
	16,378	4,213	13,074	42,743
	16,374	4,214	13,076	42,728
	16,326	4,198	13,026	42,581
	16,344	4,207	13,053	42,682
MR2	23,064	3,479	6,669	33,436
	23,064	3,487	6,666	33,418
	23,079	3,486	6,673	33,451
	23,022	3,478	6,655	33,370
	22,941	3,469	6,631	33,252
	23,062	3,483	6,668	33,434
	23,073	3,484	6,676	33,475
	23,030	3,478	6,660	33,402
	23,031	3,478	6,653	33,362
	23,090	3,487	6,677	33,483
MR3	24,279	2,124	23,883	59,697
	24,372	2,132	23,981	59,945
	24,313	2,127	23,904	59,754
	24,418	2,137	24,015	60,013
	24,432	2,137	24,033	60,058
	24,390	2,135	23,959	59,907
	24,320	2,128	23,911	59,800
	24,344	2,132	23,935	59,838
	24,339	2,130	23,922	59,847
	24,487	2,147	24,090	60,238

Pe baza datelor obținute în urma determinărilor experimentale efectuate, în tabelul II.32 sunt redați indicatorii principali ce caracterizează evaluarea preciziei în condiții de repetabilitate.

Tabel II.32. Indicatorii principali ce descriu evaluarea preciziei în condiții de repetabilitate

Material de referință	Cationi	Rezultate, n	Valoarea medie, \bar{x}	Abaterea standard, σ_x	Abaterea standard a mediei, $S_{\bar{x}}$	RSD, %	r
MR1	Na ⁺	10	23,045	0,042	0,013	0,186	0,118
	K ⁺	10	3,480	0,005	0,001	0,157	0,015
	Mg ²⁺	10	6,662	0,014	0,004	0,210	0,038
	Ca ²⁺	10	33,408	0,067	0,021	0,203	0,187

Material de referință	Cationi	Rezultate, n	Valoarea medie, \bar{x}	Abaterea standard, σ_r	Abaterea standard a mediei, $S_{\bar{x}}$	RSD, %	r
MR2	Na ⁺	10	16,358	0,030	0,009	0,187	0,084
	K ⁺	10	4,209	0,008	0,002	0,200	0,023
	Mg ²⁺	10	13,059	0,025	0,008	0,195	0,070
	Ca ²⁺	10	42,684	0,080	0,025	0,188	0,222
MR3	Na ⁺	10	24,369	0,063	0,019	0,258	0,174
	K ⁺	10	2,133	0,006	0,002	0,315	0,018
	Mg ²⁺	10	23,963	0,065	0,020	0,275	0,182
	Ca ²⁺	10	59,910	0,160	0,050	0,268	0,444

Analizând rezultatele obținute în tabelul II.32 se observă că valorile abaterii standard calculată în condiții de repetabilitate prezintă valori mici, sub 2%. De asemenea s-au obținut valori mici pentru repetabilitate, abaterea standard a mediei, intervalul de încredere fiind la un nivel de siguranță de 95%. Din acest punct de vedere se poate afirma că în condiții de repetabilitate precizia metodei de analiză este ridicată.

Evaluarea precizie în condiții de reproductibilitate

În cazul evaluării preciziei în condiții de reproductibilitate, determinările experimentale s-au efectuat în condiții diferite pentru cele trei materiale de referință (zile diferite). În tabelul II.33 sunt prezentate rezultatele obținute în urma determinărilor experimentale asupra concentrațiilor de anioni a celor trei materiale de referință utilizate.

Tabel II.33. Rezultatele experimentale - reproductibilitate

Nr. Crt.	Material de referință	Na ⁺ , [mg/L]	K ⁺ , [mg/L]	Mg ²⁺ , [mg/L]	Ca ²⁺ , [mg/L]
1.	MR1	16,343	4,209	13,039	42,619
	MR2	23,064	3,479	6,669	33,437
	MR3	24,279	2,124	23,883	59,698
2.	MR1	16,470	4,241	13,157	43,003
	MR2	23,167	3,499	6,696	33,573
	MR3	24,427	2,137	24,019	60,057
3.	MR1	16,502	4,247	13,179	43,073
	MR2	23,311	3,517	6,737	33,790
	MR3	24,627	2,155	24,227	60,575
4.	MR1	16,626	4,315	13,301	43,352
	MR2	23,447	3,580	6,784	33,873
	MR3	24,837	2,210	24,368	60,848

Nr. Crt.	Material de referință	Na ⁺ , [mg/L]	K ⁺ , [mg/L]	Mg ²⁺ , [mg/L]	Ca ²⁺ , [mg/L]
5.	MR1	16,603	4,309	13,256	43,225
	MR2	23,289	3,553	6,761	33,796
	MR3	24,660	2,184	24,296	60,644
6.	MR1	16,776	4,351	13,395	43,427
	MR2	23,337	3,532	6,781	33,942
	MR3	24,731	2,165	24,391	60,752
7.	MR1	16,636	4,306	13,276	43,146
	MR2	23,113	3,492	6,701	33,563
	MR3	24,124	2,109	23,787	59,364
8.	MR1	16,611	4,298	13,249	43,124
	MR2	23,117	3,499	6,700	33,521
	MR3	24,740	2,170	24,347	60,608
9.	MR1	17,072	4,401	13,646	43,467
	MR2	23,655	3,569	6,853	34,016
	MR3	24,394	2,215	24,420	61,423
10.	MR1	16,436	4,239	13,120	42,851
	MR2	23,207	3,514	6,709	33,612
	MR3	24,495	2,155	24,102	60,225
11.	MR1	16,525	4,258	13,183	43,068
	MR2	23,184	3,494	6,704	33,639
	MR3	24,498	2,140	24,130	60,364
12.	MR1	16,353	4,207	13,061	42,651
	MR2	23,087	3,476	6,677	33,505
	MR3	24,473	2,133	24,089	60,037
13.	MR1	16,462	4,232	13,104	42,794
	MR2	23,154	3,482	6,685	33,582
	MR3	24,450	2,126	24,057	60,020
14.	MR1	16,429	4,237	13,109	42,796
	MR2	23,088	3,486	6,686	33,511
	MR3	24,448	2,133	24,051	59,823
15.	MR1	16,467	4,239	13,149	42,935
	MR2	23,150	3,488	6,701	33,596
	MR3	24,527	2,130	24,127	59,998
16.	MR1	16,370	4,234	13,077	42,725
	MR2	23,115	3,511	6,692	33,505
	MR3	24,418	2,160	23,997	60,064
17.	MR1	16,388	4,222	13,070	42,719
	MR2	23,070	3,488	6,673	33,462
	MR3	24,323	2,136	23,909	59,934
18.	MR1	16,420	4,237	13,085	42,732
	MR2	23,072	3,491	6,648	33,367
	MR3	24,446	2,156	24,016	59,842
19.	MR1	16,248	4,195	12,944	42,324
	MR2	23,037	3,483	6,653	33,356
	MR3	24,321	2,142	23,882	59,738

Pe baza datelor obținute în urma determinărilor experimentale efectuate, în tabelul II.34 sunt redați indicatorii principali ce caracterizează evaluarea preciziei în condiții de reproductibilitate.

Tabel II.34. Indicatorii principali ce descriu evaluarea preciziei în condiții de reproductibilitate

Material de referință	Cationi	Valoarea medie, \bar{x}	Abaterrea standard, σ_r	Abaterrea standard a mediei, $S_{\bar{x}}$	RSD, %	R
MR1	Na ⁺	16,513	0,185	0,042	1,121	0,512
	K ⁺	4,262	0,054	0,012	1,263	0,149
	Mg ²⁺	13,179	0,155	0,036	1,179	0,430
	Ca ²⁺	42,949	0,448	0,103	1,042	1,238
MR2	Na ⁺	23,193	0,156	0,036	0,672	0,431
	K ⁺	3,507	0,031	0,007	0,874	0,085
	Mg ²⁺	6,711	0,051	0,012	0,765	0,142
	Ca ²⁺	33,613	0,231	0,053	0,686	0,638
MR3	Na ⁺	24,509	0,270	0,062	1,101	0,746
	K ⁺	2,152	0,028	0,006	1,301	0,077
	Mg ²⁺	24,111	0,279	0,064	1,154	0,770
	Ca ²⁺	60,211	0,657	0,151	1,090	1,815

Rezultatele experimentale obținute și valorile calculate ale indicatorilor statistici în vederea evaluării preciziei în condiții de reproductibilitate dovedesc, că metoda rămâne precisă cu creșterea variabilității analitice și creșterea numărului de măsurări realizate.

Estimarea incertitudinii de măsurare

Pe baza datelor experimentale efectuate în condiții de reproductibilitate, în tabelul II.35 sunt redați indicatorii principali ce caracterizează incertitudinea de măsurare.

Tabel II.35. Indicatorii principali ce descriu incertitudinea de măsurare - cationi

Material de referință	Cationi	$u(C_{ref})$, %	bias, %	U_{bias} , %	$u(R_w)$, %	u_c , %	U , %
MR1	Na ⁺	0,309	0,080	0,321	1,122	1,167	2,33
	K ⁺	0,356	-0,886	0,955	1,252	1,574	3,15
	Mg ²⁺	0,402	3,772	3,793	1,224	3,986	7,98
	Ca ²⁺	0,238	0,471	0,538	1,047	1,177	2,36
MR2	Na ⁺	0,219	-0,460	0,511	0,669	0,842	1,68
	K ⁺	0,568	-2,320	2,384	0,854	2,532	5,08

Material de referință	Cationi	$u(C_{ref})$, %	bias, %	U_{bias} , %	$u(R_w)$, %	u_c , %	U , %
MR2	Mg ²⁺	0,476	4,370	4,397	0,799	4,469	8,94
	Ca ²⁺	0,305	0,380	0,493	0,689	0,847	1,70
MR3	Na ⁺	0,415	-0,250	0,490	1,098	1,202	2,40
	K ⁺	0,919	-3,084	3,218	1,261	3,456	6,93
	Mg ²⁺	0,436	3,178	3,208	1,191	3,422	6,85
	Ca ²⁺	0,255	0,273	0,402	1,093	1,165	2,33

În cazul materialului de referință certificat MR1 cu valoarea de Na $16,5 \pm 0,1$ mg/L, valoarea incertitudinii găsită a fost de $\pm 0,384$. Acesta reprezintă 2,33 % din incertitudinea extinsă cu un factor de acoperire $k = 2$; care corespunde unui nivel de încredere de 95%.

În cazul materialului de referință certificat MR2 cu valoare de K $3,59 \pm 0,2$ mg/L, valoarea incertitudinii găsită a fost de $\pm 0,182$, iar în cazul materialului de referință MR3 cu valoarea de Mg $23,4 \pm 0,2$ mg/L și Ca $60,1 \pm 0,3$ mg/L, valoarea incertitudinii găsită a fost de $\pm 1,603$ (Mg) și $\pm 1,4$. Acesta reprezintă 6,85 % (Mg) și 2,33 % (Ca) din incertitudinea extinsă cu un factor de acoperire $k = 2$; care corespunde unui nivel de încredere de 95%.

Legea repartiției normale – repartiția Gauss- Laplace și stabilirea limitelor diagramelor de control - cationi

Ca ipoteză simplificatoare s-a admis faptul că repartiția celor trei materiale de referință analizate MR1, MR2 și MR3, urmează legea repartiției normale – repartiția Gauss – Laplace.

În tabelele II.36 – II.39 sunt prezentați, alături de condițiile de măsurare, indicatorii ce caracterizează incertitudinea rezultatului măsurării:

1. eroarea standard (σ);
2. eroarea probabilă (ϵ);
3. eroarea medie absolută (δ);
4. măsura preciziei (h);
5. dispersia erorilor (σ^2);
6. media aritmetică a valorilor mărimii măsurate (\bar{C});
7. câmpul de împrăștiere al valorilor determinate experimental (ϕ);
8. limitele câmpului de împrăștiere ϕ al valorilor concentrațiilor determinate experimental (C_{inf} și C_{sup});
9. valoarea cu frecvența cea mai mare de apariție, $C_{acceptat}$;
10. mediana (x_{me});

11. moda (x_{mo});
12. eroarea relativă (Δ_{rel});
13. coeficientul de asimetrie, C_{as}^P .

Calcul indicatorilor 1-7 a fost efectuat conform celor prezentate în partea I a acestei lucrări (paragraful I.4.5). De asemenea, a fost calculată și eroarea relativă Δ_{rel} , definită ca fiind raportul dintre eroarea standard și valoarea mărimii măsurate.

Aceasta se exprimă în fracțiuni din valoarea mărimii măsurate sau în procente, spre deosebire de erorile absolute (eroarea standard, eroarea probabilă, eroarea medie) care se exprimă în aceleași unități de măsură ca și mărimea măsurată.

Urmărind indicatorii statistici obținuți pentru toate cele trei materiale de referință analizate și efectuând o comparație între ele, se poate afirma că și în cazul cationilor cel mai semnificativ indicator statistic este σ , datorită faptului că valoarea acestuia intervine în calculul majorității indicatorilor statistici care definesc incertitudinea rezultatului măsurării.

S-au obținut următoarele valori medii ale acestuia: 0,204 pentru Na^+ în cazul a celor trei materiale de referință; 0,038 pentru K^+ în cazul a celor trei materiale de referință; 0,162 pentru Mg^{2+} în cazul a celor trei materiale de referință și 0,445 pentru Ca^{2+} în cazul celor trei materiale de referință.

Totodată se constată că nu se evidențiază nici un fel de discrepanțe între valorile indicatorilor statistici calculați.

Tabel II.36. Indicatorii statistici – cazul ionului Na^+

Material de referință – cazul Na^+	MR1	MR2	MR3
Nr. determinări	19	19	19
$C_{acceptat}$, [mg/L]	16,467	23,150	24,473
$C^- = CL$, [mg/L]	16,513	23,193	24,509
x_{me} , [mg/L]	16,467	23,150	24,402
x_{mo} , [mg/L]	16,376	23,063	24,344
$LCL = C_{inf}$, [mg/L]	15,957	22,725	23,698
$UCL = C_{sup}$, [mg/L]	17,068	23,660	25,319
ϕ , [mg/L]	1,111	0,935	1,620
σ , [mg/L]	0,185	0,156	0,270
ε , [mg/L]	0,125	0,105	0,182
δ , [mg/L]	0,148	0,124	0,215
Δ_{rel}	0,011	0,007	0,011

Material de referință – cazul Na^+	MR1	MR2	MR3
σ^2	0,034	0,024	0,073
h	3,820	4,537	2,618
C_{as}^p	0,7	0,8	0,4

În figurile II.43 – II.45 sunt prezentate distribuțiile normale Gauss – Laplace a ionului de Na pentru fiecare material de referință în parte, distribuții obținute prin simulare în mediul de programare Matlab 6.5.

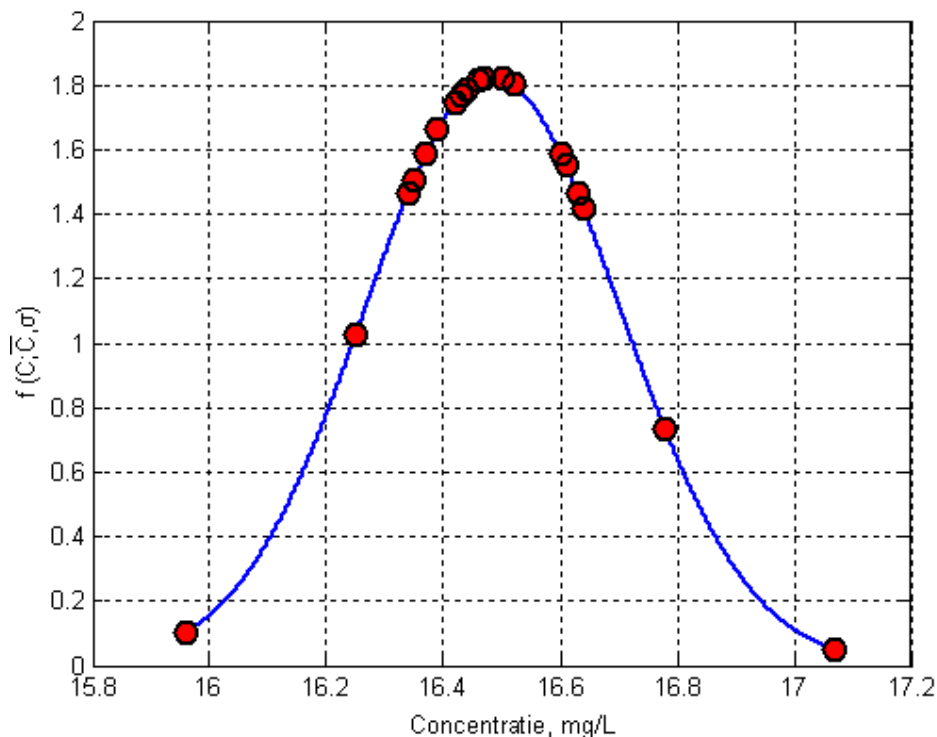


Figura II.43. Distribuția normală a ionului de Na^+ - material de referință MR1

În cazul materialului de referință MR1 pentru analiza Na^+ (figura II.43) se verifică ipoteza normalității distribuției valorilor concentrațiilor C măsurate experimental. Distribuția este o distribuție de tip asimetrică pozitivă, deoarece valoarea medianei 16,467 (x_{me}) se situează între valoarea modei 16,376 (x_{mo}) și valoarea mediei 16,513 (\bar{C}) și de asemenea coeficientul de asimetrie obținut în cazul materialului de referință MR1 este unul pozitiv (0,7).

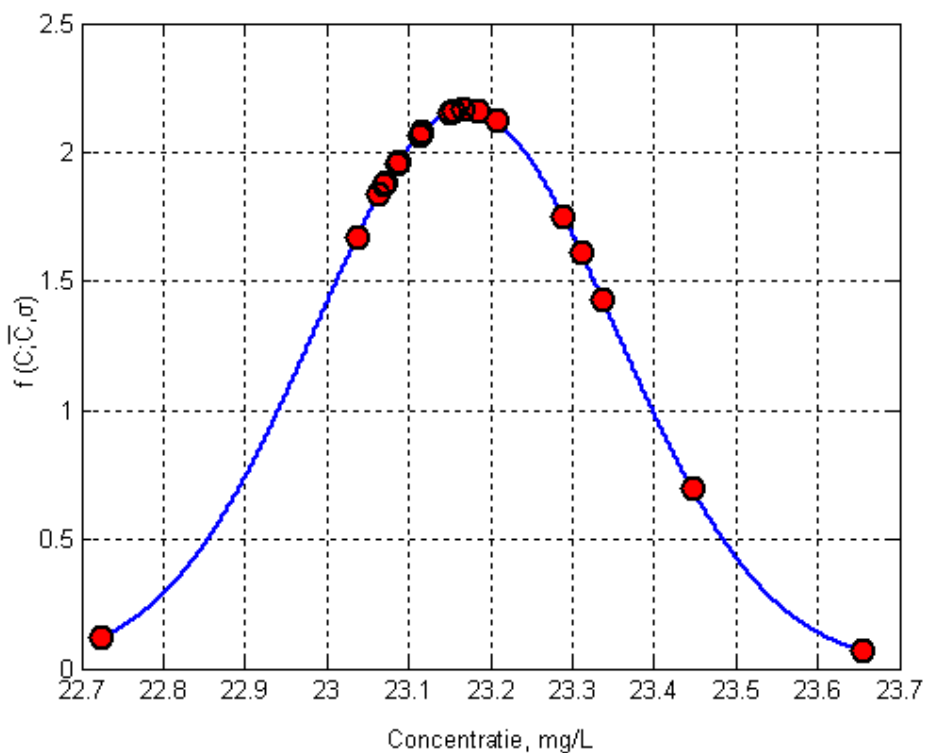


Figura II.44. Repartiția normală a ionului de Na^+ - material de referință MR2

Pentru materialul de referință MR2 (figura II.44) pentru analiza ionului Na^+ se verifică ipoteza normalității distribuției valorilor concentrațiilor C măsurate experimental.

Se observă că valoarea medianei 23,150 (x_{me}) se situează între valoarea modei 23,063 (x_{mo}) și valoarea mediei 23,193 (\bar{C}).

De asemenea coeficientul de asimetrie obținut în cazul materialului de referință MR2 (0,8) dovedește faptul că distribuția în cazul ionului de Na^+ este o distribuție de tip asimetrică pozitivă.

Din figura II.45 se observă că valoarea medianei 24,402 (x_{me}) se situează între valoarea modei 24,344 (x_{mo}) și valoarea mediei 24,509 (\bar{C}).

Coeficientul de asimetrie obținut în cazul materialului de referință MR3 (0,4) dovedește faptul că distribuția în cazul ionului de sodiu este o distribuție de tip asimetrică pozitivă.

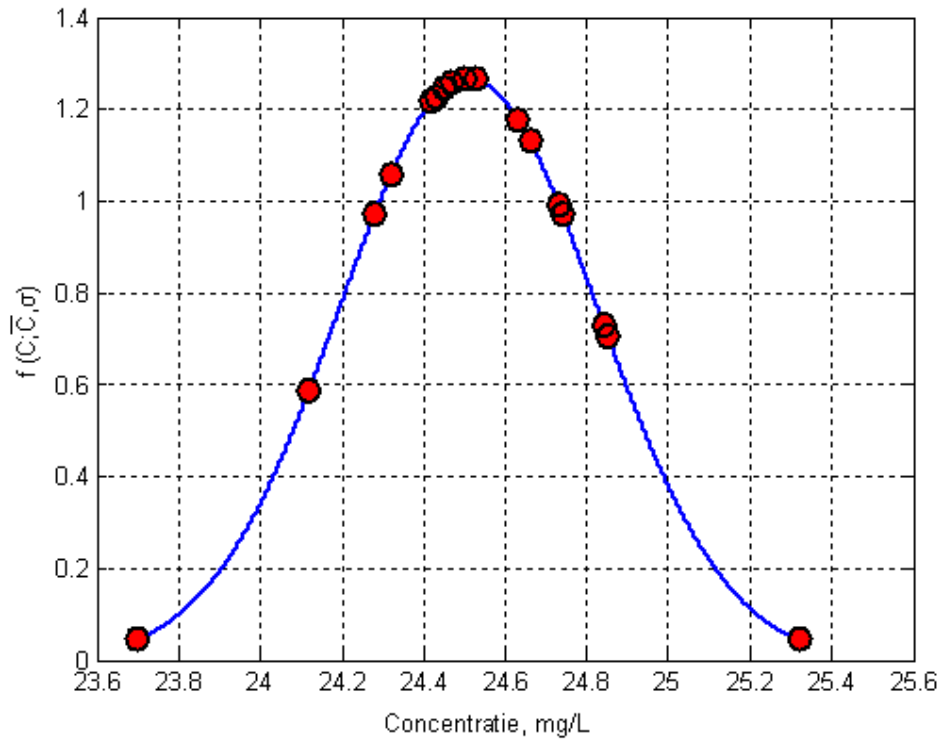


Figura II.45. Repartiția normală a ionului de Na⁺ - material de referință MR3

Tabel II.37. Indicatorii statistici – cazul ionului K⁺

Material de referință – cazul K ⁺	MR1	MR2	MR3
Nr. determinări	19	19	19
C _{acceptat} , [mg/L]	4,239	3,494	2,142
C ⁻ = CL, [mg/L]	4,262	3,507	2,152
x _{me} , [mg/L]	4,239	3,494	2,142
x _{mo} , [mg/L]	4,192	3,469	2,124
LCL = C _{inf} , [mg/L]	4,100	3,415	2,068
UCL = C _{sup} , [mg/L]	4,423	3,599	2,236
φ, [mg/L]	0,323	0,184	0,168
σ, [mg/L]	0,054	0,031	0,028
ε, [mg/L]	0,036	0,021	0,019
δ, [mg/L]	0,043	0,024	0,022
Δ _{rel}	0,013	0,009	0,013
σ ²	0,003	0,001	0,001
h	13,136	23,075	25,257
C _{as} ^P	1,3	1,3	0,9

În figurile II.46 – II.48 sunt prezentate distribuțiile normale Gauss – Laplace a ionului de K^+ pentru fiecare material de referință în parte. Aceste distribuții au fost obținute prin simulare în mediul de programare Matlab 6.5.

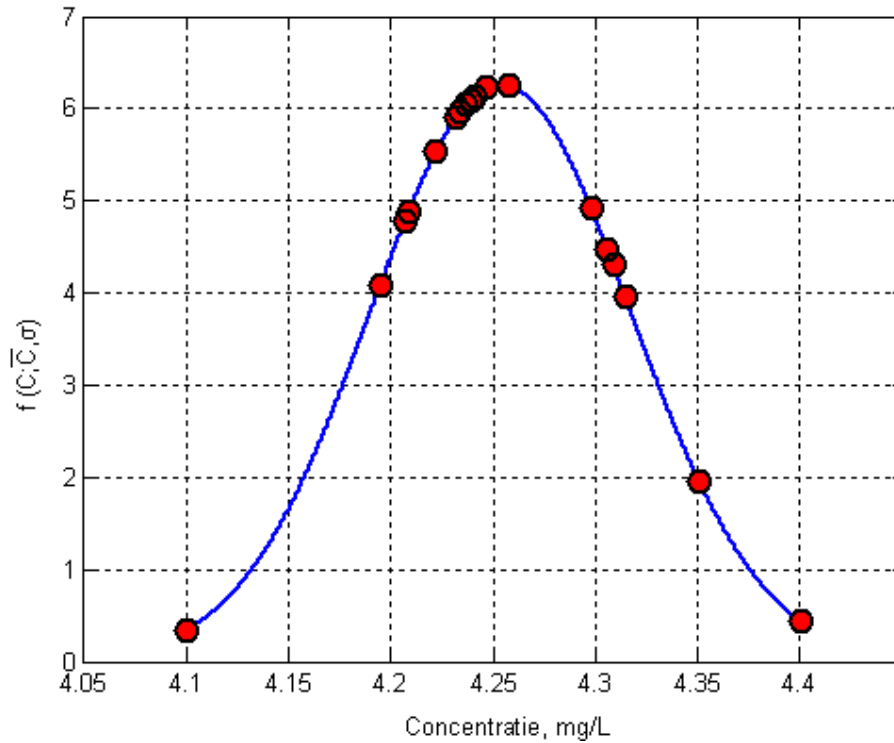


Figura II.46. Distribuția normală a ionului de K^+ - material de referință MR1

Din figura II.46 se observă că valoarea medianei 4,239 (x_{me}) se situează între valoarea modei 4,192 (x_{mo}) și valoarea mediei 4,262 (\bar{C}) ceea ce dovedește că distribuția în cazul ionului de potasiu este o distribuție de tip asimetrică pozitivă. Acest lucru se poate observa și din calculul coeficientul de asimetrie care este un coeficient pozitiv (1,3).

Coeficientul de asimetrie obținut în cazul materialului de referință MR2 (1,3) (figura II.47) dovedește faptul că distribuția în cazul ionului de potasiu este o distribuție de tip asimetrică pozitivă.

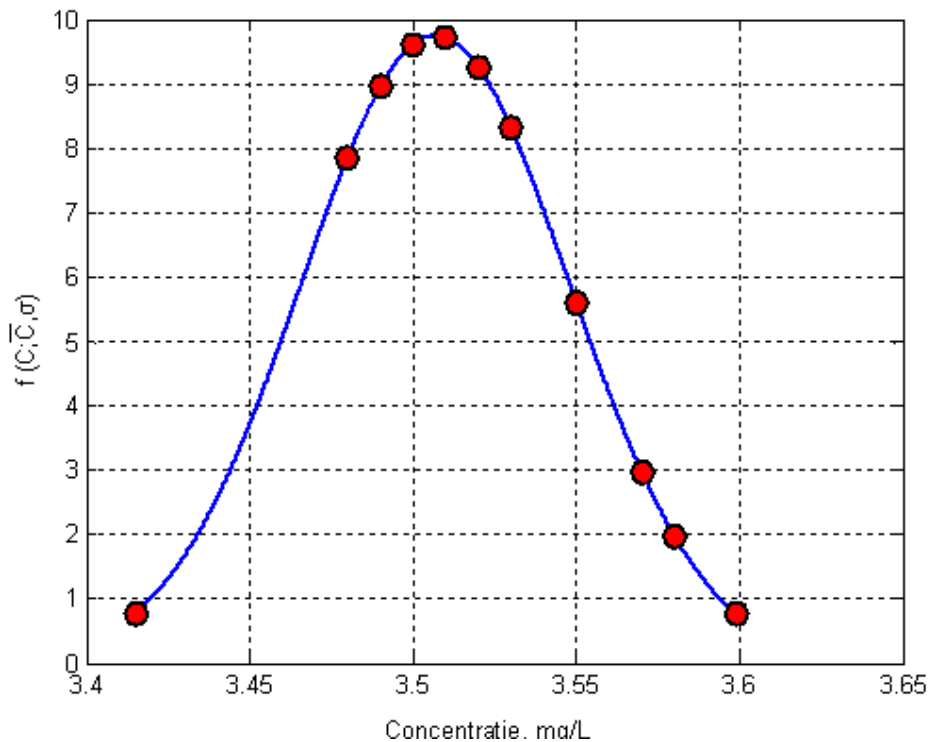


Figura II.47. Distribuția normală a ionului de K^+ - material de referință MR2

Se observă că valoarea mediei 3,494 (x_{me}) se situează între valoarea modei 3,469 (x_{mo}) și valoarea mediei 3,507 (\bar{C}).

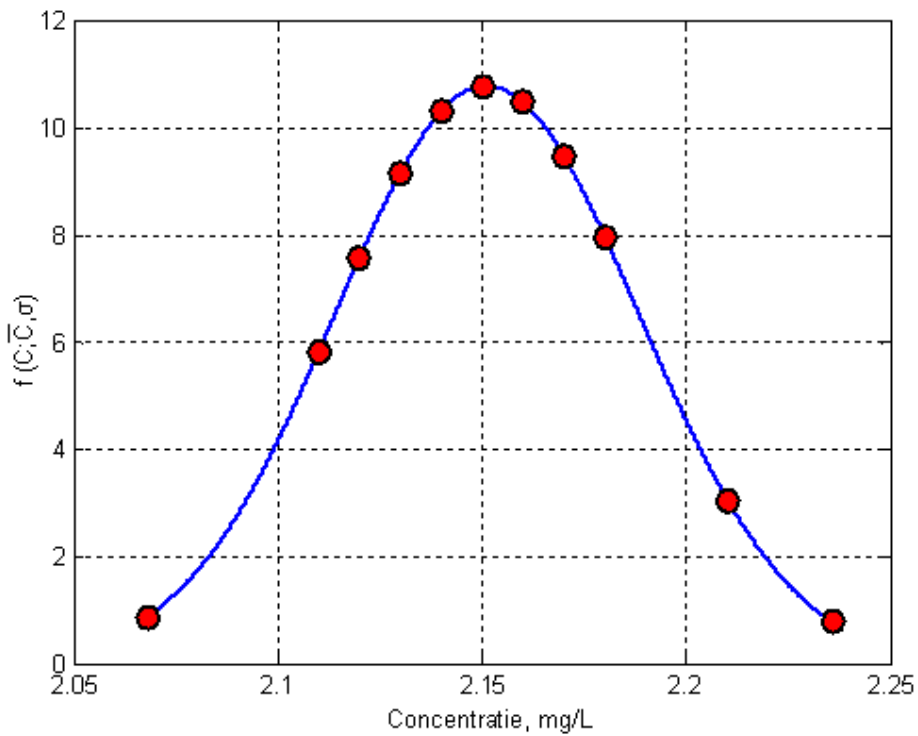


Figura II.48. Repartiția normală a ionului de K^+ - material de referință MR3

Analizând figura II.48 se observă că, valoarea mediane x_{me} (2,142) se situează între valoarea modei x_{mo} (2,124) și valoarea mediei \bar{C} (2,152). Coeficientul de asimetrie obținut în cazul materialului de referință MR3 (0,9) dovedește faptul că distribuția în cazul ionului de potasiu este o distribuție de tip asimetrică pozitivă.

Tabel II.38. Indicatorii statistici – cazul ionului Mg^{2+}

Material de referință – cazul Mg^{2+}	MR1	MR2	MR3
Nr. determinări	19	19	19
$C_{acceptat}$, [mg/L]	13,149	6,700	24,089
$C = CL$, [mg/L]	13,179	6,711	24,111
x_{me} , [mg/L]	13,149	6,700	24,089
x_{mo} , [mg/L]	13,089	6,678	24,046
$LCL = C_{inf}$, [mg/L]	12,713	6,557	23,275
$UCL = C_{sup}$, [mg/L]	13,645	6,865	24,946
ϕ , [mg/L]	0,933	0,308	1,672
σ , [mg/L]	0,155	0,051	0,279
ε , [mg/L]	0,105	0,035	0,188
δ , [mg/L]	0,124	0,041	0,222
Δ_{rel}	0,012	0,008	0,012
σ^2	0,024	0,003	0,078
h	5,133	15,534	2,863
C_{as}^p	0,5	0,6	0,2

În figurile II.49 – II.51 sunt prezentate distribuțiile normale Gauss – Laplace a ionului de Mg^{2+} pentru fiecare material de referință în parte, distribuții obținute prin simulare în mediul de programare Matlab 6.5.

Analizând figura II.49 se poate observa că, în cazul materialului de referință MR1 pentru analiza ionului de Mg^{2+} se verifică ipoteza normalității distribuției valorilor concentrațiilor C măsurate experimental. Se observă că valoarea mediane x_{me} (13,149) se situează între valoarea modei x_{mo} (13,089) și valoarea mediei \bar{C} (13,179).

De asemenea coeficientul de asimetrie obținut în cazul materialului de referință MR1 (0,5) dovedește faptul că distribuția în cazul ionului de magneziu este o distribuție de tip asimetrică pozitivă.

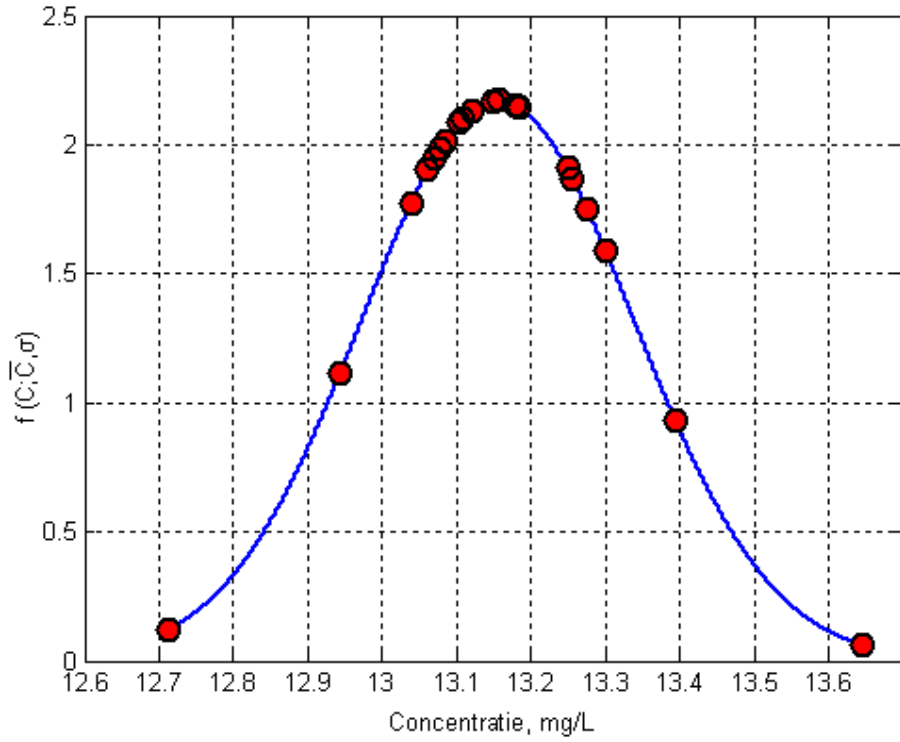


Figura II.49. Repartiția normală a ionului de Mg²⁺ - material de referință MR1

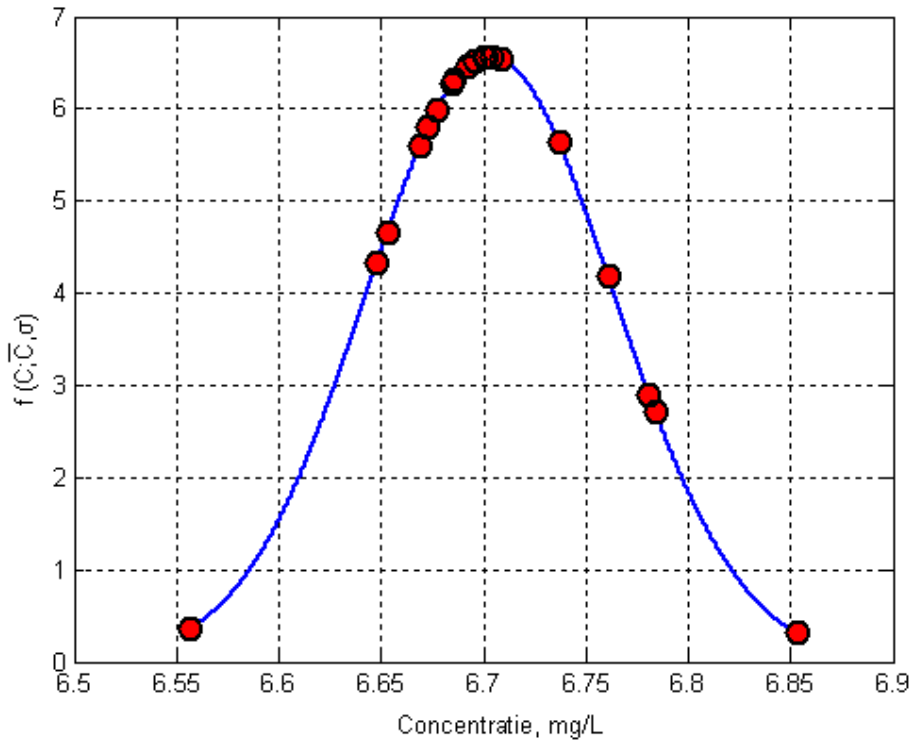


Figura II.50. Repartiția normală a ionului de Mg²⁺ - material de referință MR2

În cazul materialului de referință MR2 (figura II.50) pentru analiza ionului de Mg^{2+} se verifică ipoteza normalității distribuției valorilor concentrațiilor măsurate experimental. Se observă că valoarea mediane 6,700 (x_{me}) se situează între valoarea modei 6,678 (x_{mo}) și valoarea mediei 6,711 (\bar{C}). De asemenea coeficientul de asimetrie obținut în cazul materialului de referință MR2 (0,6) dovedește faptul că distribuția în cazul ionului de magneziu este o distribuție de tip asimetrică pozitivă.

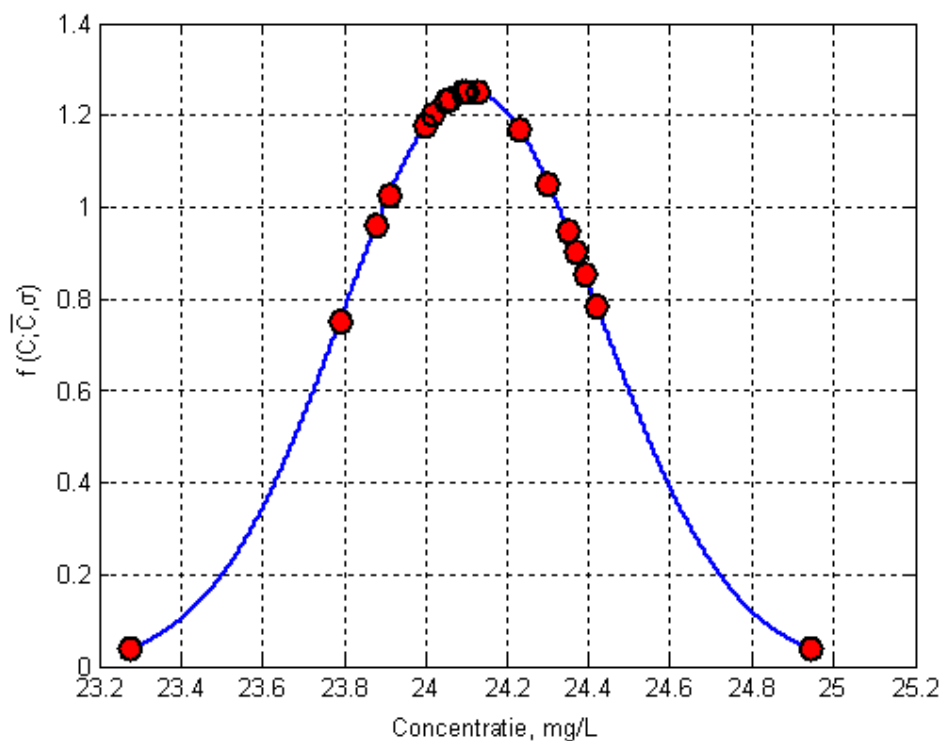


Figura II.51. Repartiția normală a ionului de Mg^{2+} - material de referință MR3

Coeficientul de asimetrie obținut în cazul materialului de referință MR3 (0,2) dovedește faptul că distribuția în cazul ionului de Mg^{2+} este o distribuție de tip asimetrică pozitivă. Se observă că valoarea mediane 24,089 (x_{me}) se situează între valoarea modei 24,046 (x_{mo}) și valoarea mediei 24,111 (\bar{C}).

Tabel II.39. Indicatorii statistici – cazul ionului Ca^{2+}

Material de referință – cazul Ca^{2+}	MR1	MR2	MR3
Nr. determinări	19	19	19
$C_{acceptat}$, [mg/L]	42,935	33,573	60,057
$C = CL$, [mg/L]	42,949	33,613	60,211
x_{me} , [mg/L]	42,935	33,573	60,057

Material de referință – cazul Ca^{2+}	MR1	MR2	MR3
x_{mo} , [mg/L]	42,907	33,493	59,748
LCL = C_{inf} , [mg/L]	41,604	32,920	58,240
UCL = C_{sup} , [mg/L]	44,293	34,305	62,181
φ , [mg/L]	2,689	1,385	3,941
σ , [mg/L]	0,448	0,231	0,657
ε , [mg/L]	0,302	0,156	0,443
δ , [mg/L]	0,358	0,184	0,524
Δ_{rel}	0,010	0,007	0,011
σ^2	0,201	0,053	0,431
h	1,578	3,063	1,076
C_{as}^p	0,09	0,5	0,7

În figurile II.52 – II.54 sunt prezentate distribuțiile normale Gauss – Laplace a ionului de Ca^{2+} pentru fiecare material de referință în parte. Aceste distribuții au fost obținute prin simulare în mediul de programare Matlab 6.5.

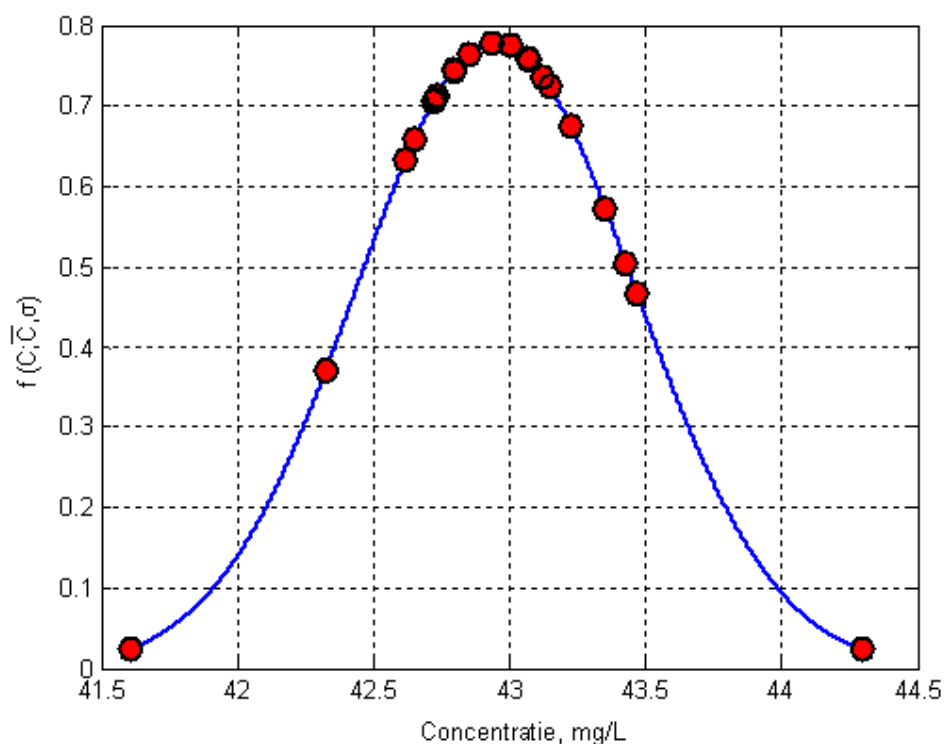


Figura II.52. Repartiția normală a ionului de Ca - material de referință MR1

Analizând figura II.52 se poate observa că, în cazul materialului de referință MR1 pentru analiza ionului de Ca se verifică ipoteza normalității distribuției valorilor concentrațiilor C măsurate experimental. Se observă că valoarea medianei 42,935 (x_{me}) se

situează între valoarea modei 42,907 (x_{mo}) și valoarea mediei 42,949 (\bar{C}). De asemenea coeficientul de asimetrie obținut în cazul materialului de referință MR1 (0,09) dovedește faptul că distribuția în cazul ionului de calciu este o distribuție de tip asimetrică pozitivă.

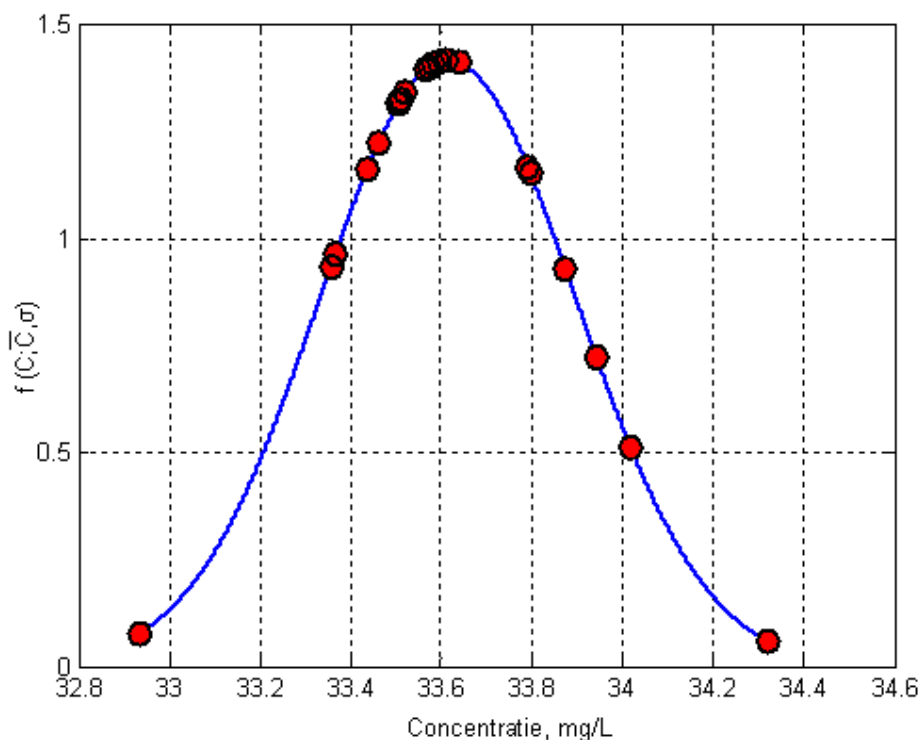


Figura II.53. Repartiția normală a ionului de Ca^{2+} - material de referință MR2

Coeficientul de asimetrie obținut în cazul materialului de referință MR2 (0,5) dovedește faptul că distribuția în cazul ionului de calciu este o distribuție de tip asimetrică pozitivă. Se observă că valoarea medianei 33,573 (x_{me}) se situează între valoarea modei 33,493 (x_{mo}) și valoarea mediei 33,613 (\bar{C}).

Coeficientul de asimetrie obținut în cazul materialului de referință MR3 (0,7) dovedește faptul că distribuția în cazul ionului de calciu este o distribuție de tip asimetrică pozitivă. Se observă că valoarea medianei 60,057 (x_{me}) se situează între valoarea modei 59,748 (x_{mo}) și valoarea mediei 60,211 (\bar{C}).

Faptul că valorile acceptate pentru toate cele trei materiale de referință se situează între valoarea modei, care reprezintă valoarea cu cea mai mare probabilitate de apariție, și media aritmetică, se poate afirma că valorile experimentale ale lui C (Ca^{2+}) au fost obținute cu suficientă precizie.

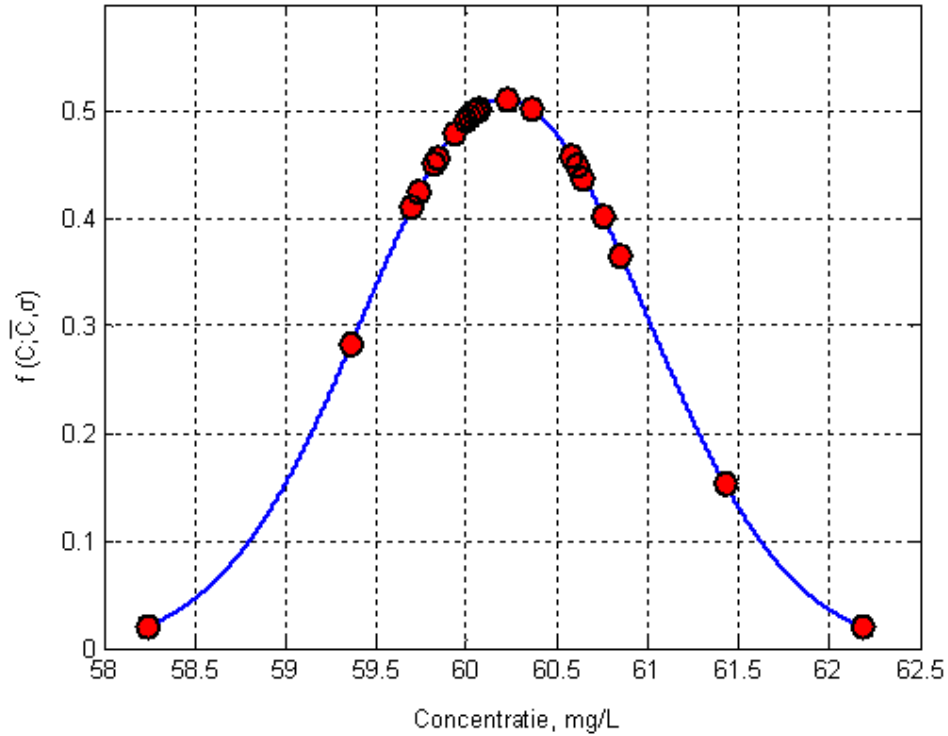


Figura II.54. Repartiția normală a ionului de Ca^{2+} - material de referință MR3

Verificarea ipotezei distribuției normale utilizând diagramele de control - cationi

Diagrama de control este un grafic utilizat în studiul schimbărilor produse în instrumentul de măsurare în funcție de timp. Pentru a verifica limitele diagramelor de control stabilite și prezentate anterior, în cazul distribuției normale, s-au determinat experimental valori ale materialelor de referință MR1, MR2 și MR3.

În figurile II.55 – II.58 sunt prezentate diagramele de control obținute în urma analizei materialelor de referință MR1 (pentru Na^+), MR3 (pentru K^+) și MR2 (pentru Mg^{2+} și Ca^{2+}).

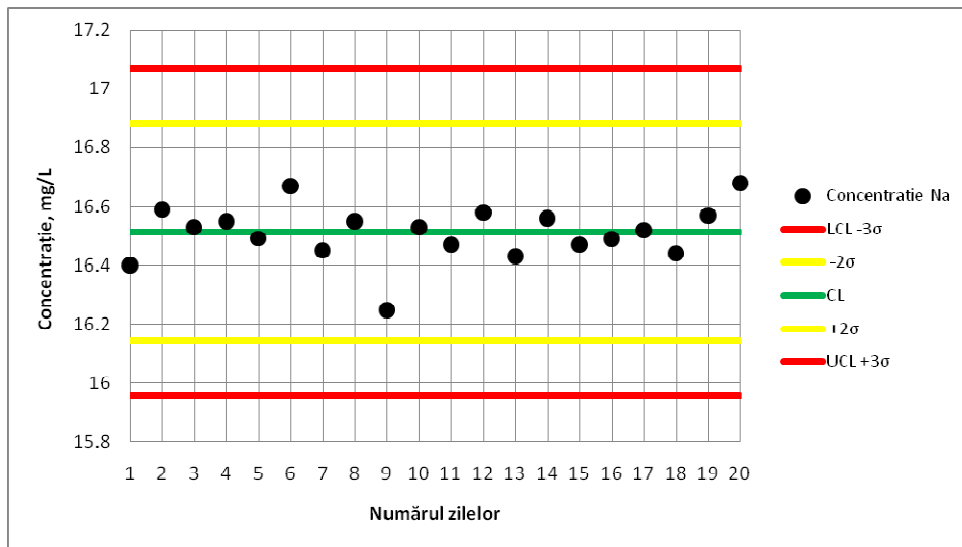


Figura II.55. Diagrama de control în cazul ionului de Na⁺ – MR1

În figura II.53 peste 99% din valorile mărimii măsurate experimental se încadrează între limita inferioară și limita superioară a intervalului ce delimitează câmpul de împrăștiere 6σ .

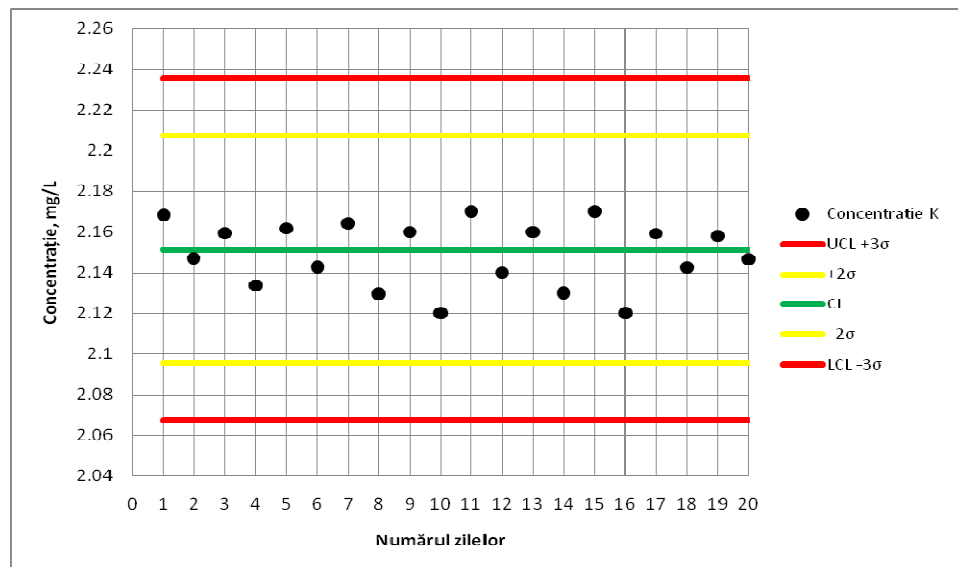


Figura II.56. Diagrama de control în cazul ionului de K⁺ – MR3

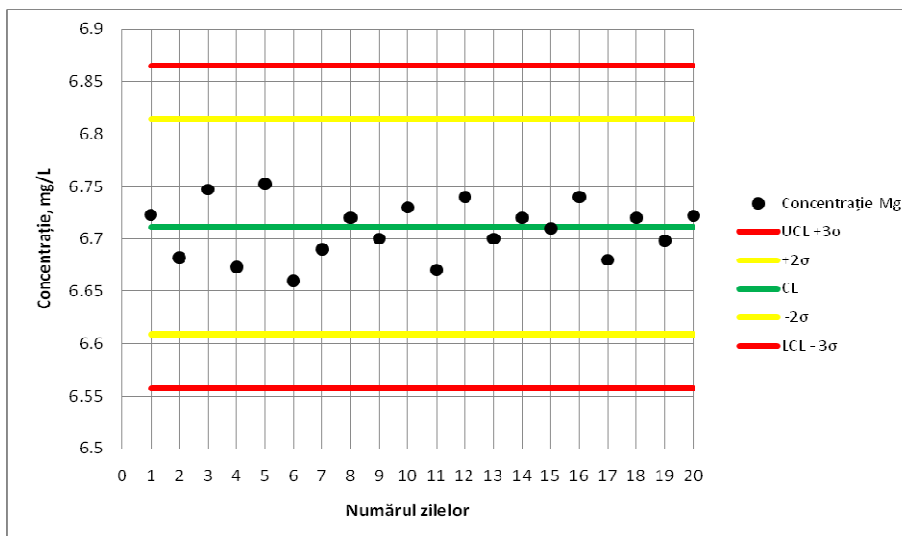


Figura II.57. Diagrama de control în cazul ionului de Mg^{2+} – MR2

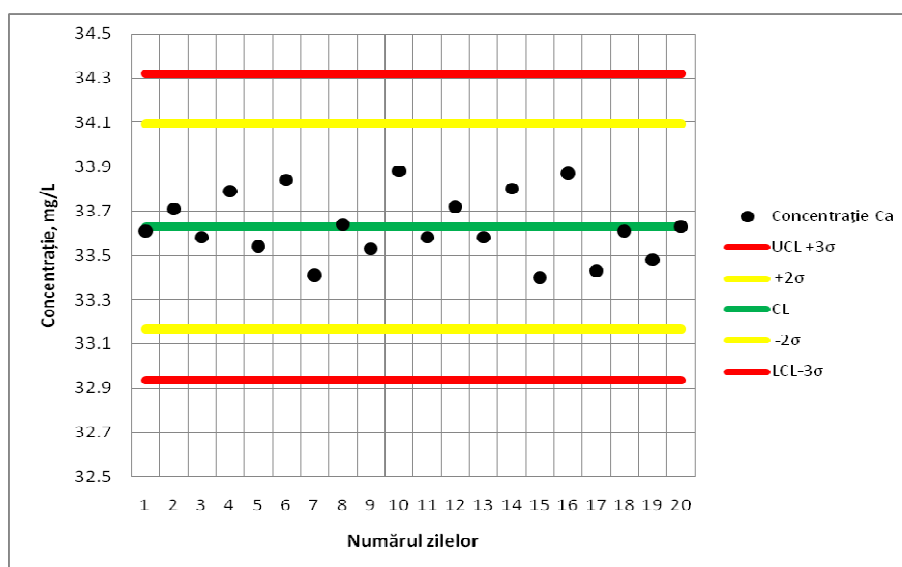


Figura II.58. Diagrama de control în cazul ionului de Ca^{2+} – MR2

Prin analiza diagramelor de control prezentate în figurile II.55-II.58 se observă că măsurătorile experimentale s-au efectuat cu o acuratețea și precizie ridicată. Toate datele experimentale s-au încadrat într-un interval de încredere de 95% ceea ce corespunde unui factor de acoperire egal cu 2σ . Stabilirea limitelor de control și verificarea loc cu ajutorul materialelor de referință arată faptul că sistemul este în control statistic, metoda de analiză este o metodă care poate oferi rezultate precise și valide în cazul analizei probelor reale.

II.2.2.3. Studii privind validarea unei metode de determinare a pH-ului din ape potabile și ape subterane

Determinările experimentale în vederea validării unei metode de determinare a pH-ului din ape potabile, au fost efectuate în cadrul laboratorului de analize fizico-chimice Gemanalysis, utilizând un singur material de referință certificat (pH 7,00).

În cadrul cercetărilor efectuate principalele obiectivele urmărite au fost:

- ✗ Precizie și acuratețe: evaluarea precizie în condiții de repetabilitate și reproductibilitate;
 - ✗ Calculul incertitudinii standard compusă, $u_c(y)$;
 - ✗ Calculul incertitudinii erorii sistematice, U_{bias} ;
 - ✗ Calculul incertitudinii materialului de referință;
 - ✗ Calculul incertitudinii extinse, U .
- Legea repartiției normale – repartiția Gauss - Laplace și stabilirea limitelor diagraamelor de control;
 - Verificarea ipotezei distribuției normale utilizând diagramele de control.

Evaluarea precizie în condiții de repetabilitate

Evaluarea preciziei în condiții de repetabilitate s-a efectuat cu ajutorul unui material de referință certificat pH 7,00 a cărui interval de încredere este de $\pm 0,03$ (Inorganic Ventures, Lot A2-WCS01009). În cazul evaluării preciziei în condiții de repetabilitate, determinările experimentale s-au efectuat în aceleași condiții pentru materialul de referință (aceeași zi, același analist). În tabelul II.40 sunt prezentate rezultatele obținute în urma determinărilor experimentale [177].

Tabel II.40. Rezultatele experimentale - repetabilitate

Număr determinări	Valoare pH	Temperatură, °C
1.	7,012	22,7
2.	7,007	22,8
3.	7,004	22,9
4.	7,005	23,0
5.	7,003	23,2
6.	7,005	23,3
7.	7,009	23,2
8.	7,005	23,3
9.	7,008	23,4

Număr determinări	Valoare pH	Temperatură, °C
10.	7,012	23,4
11.	7,007	23,5
12.	7,008	23,5

Pe baza datelor obținute în urma determinărilor experimentale efectuate, în tabelul II.41 sunt redați indicatorii principali ce caracterizează evaluarea preciziei în condiții de repetabilitate.

Tabel II.41. Indicatorii principali ce descriu evaluarea preciziei în condiții de repetabilitate

Material de referință	Rezultate, n	Valoarea medie, \bar{x}	Abaterea standard, σ_r	Abaterea standard a mediei, $S_{\bar{x}}$	RSD, %	r
pH 7,00	12	7,007	0,003	0,001	0,043	0,008

Analizând rezultatele obținute în tabelul II.41 se observă că valoarea abaterii standard calculată în condiții de repetabilitate este sub 2%. De asemenea, s-a obținut o valoare mică pentru repetabilitate, abaterea standard a mediei, intervalul de încredere fiind la un nivel de încredere de 95%. Din acest punct de vedere se poate afirma că în condiții de repetabilitate precizia metodei de analiză este ridicată.

Evaluarea precizie în condiții de reproductibilitate

În cazul evaluării preciziei în condiții de reproductibilitate, determinările experimentale s-au efectuat în condiții diferite pentru materialul de referință utilizat (zile diferite, analiști diferiți). În tabelul II.42 sunt prezentate rezultatele obținute în urma determinărilor experimentale.

Tabel II.42. Rezultatele experimentale – reproductibilitate

Ziua	Valoare pH	Temperatură
1.	6,984	25,3
2.	6,992	25,9
3.	6,997	24,5
4.	6,997	27,2
5.	6,982	25,5

Ziua	Valoare pH	Temperatură
6.	6,996	25,8
7.	6,994	26,1
8.	7,020	24,3
9.	7,017	23,7
10.	7,027	23,3

Pe baza datelor obținute în urma determinărilor experimentale efectuate, în tabelul II.43 sunt redați indicatorii principali ce caracterizează evaluarea preciziei în condiții de reproductibilitate.

Tabel II.43. Indicatorii principali ce descriu evaluarea preciziei în condiții de reproductibilitate

Material de referință	Rezultate, n	Valoarea medie, \bar{x}	Abaterea standard, σ_r	Abaterea standard a mediei, $S_{\bar{x}}$	RSD, %	R
pH 7,00	10	6,996	0,015	0,005	0,214	0,042

Rezultatele experimentale obținute și valorile calculate ale indicatorilor statistici în vederea evaluării preciziei în condiții de reproductibilitate dovedesc, că metoda rămâne precisă cu creșterea variabilității analitice și creșterea numărului de măsurări realizate.

Estimarea incertitudinii de măsurare

Pe baza datelor experimentale efectuate în condiții de reproductibilitate, în tabelul II.44 sunt redați indicatorii principali ce caracterizează incertitudinea de măsurare.

Tabel II.44. Indicatorii principali ce descriu incertitudinea de măsurare

Material de referință	$u(C_{ref}),$ %	bias, %	$U_{bias},$ %	$u(R_w),$ %	$u_c,$ %	U, %
pH 7,00	0,219	0,014	0,230	0,214	0,314	0,628

În cazul materialului de referință certificat cu valoarea de pH $7,00 \pm 0,03$, analizat în zece zile diferite de către operatori diferiți utilizând același echipament și aceeași metodă,

valoarea incertitudinii pH-ului găsită a fost de $\pm 0,044$. Acesta reprezintă 0,628% din incertitudinea extinsă cu un factor de acoperire $k = 2$; care corespunde unui nivel de încredere de 95%.

Legea repartiției normale – repartiția Gauss- Laplace și stabilirea limitelor diagramelor de control

Ca ipoteză simplificatoare s-a admis faptul că repartiția în cazul materialului de referință analizat urmează legea repartiției normale – repartiția Gauss – Laplace.

În tabelul II.45 sunt prezentați, alături de condițiile de măsurare, indicatorii ce caracterizează incertitudinea rezultatului măsurării:

1. eroarea standard (σ);
2. eroarea probabilă (ϵ);
3. eroarea medie absolută (δ);
4. măsura preciziei (h);
5. dispersia erorilor (σ^2);
6. media aritmetică a valorilor mărimii măsurate (\bar{x});
7. câmpul de împrăștiere al valorilor determinate experimental (φ);
8. limitele câmpului de împrăștiere φ al valorilor concentrațiilor determinate experimental (C_{inf} și C_{sup});
9. valoarea cu frecvența cea mai mare de apariție, $C_{acceptat}$;
10. mediana (x_{me});
11. moda (x_{mo});
12. eroarea relativă (Δ_{rel});
13. coeficientul de asimetrie, C_{as}^P .

Calcul indicatorilor 1-7 a fost efectuat conform celor prezentate în partea I a acestei lucrări (paragraful I.4.5). De asemenea, a fost calculată și eroarea relativă Δ_{rel} , definită ca fiind raportul dintre eroarea standard și valoarea mărimii măsurate. Aceasta se exprimă în fracțiuni din valoarea mărimii măsurate sau în procente, spre deosebire de erorile absolute (eroarea standard, eroarea probabilă, eroarea medie) care se exprimă în aceleași unități de măsură ca și mărimea măsurată.

Urmărind indicatorii statistici obținuți pentru materialul de referință analizat se poate afirma că cel mai semnificativ indicator statistic este σ , datorită faptului că valoarea acestuia intervine în calculul majorității indicatorilor statici care definesc incertitudinea rezultatului măsurării.

Totodată se constată că nu se evidențiază nici un fel de discrepanțe între valorile indicatorilor statistici calculați. Din acest motiv nu s-a considerat necesară mărirea numărului de zile pentru analiză.

Tabel II.45. Indicatorii statistici - pH

Indicatori statistici	Valoare pH 7,00
Nr. determinări	10
C_{acceptat} , [mg/L]	6,997
$\bar{C} = CL$, [mg/L]	6,996
x_{me} , [mg/L]	6,997
x_{mo} , [mg/L]	6,998
$LCL = C_{\text{inf}}$, [mg/L]	6,950
$UCL = C_{\text{sup}}$, [mg/L]	7,042
φ , [mg/L]	0,092
σ , [mg/L]	0,015
ε , [mg/L]	0,010
δ , [mg/L]	0,012
Δ_{rel}	0,002
σ^2	0,00024
h	45,981
C_{as}^p	-0,1

În figura II.59 este prezentată distribuția normală Gauss – Laplace în cazul materialului de referință analizat. Această distribuție a fost obținută prin simulare în mediul de programare Matlab 6.5.

Analizând figura II.59 se poate observa că în cazul materialului de referință folosit se verifică ipoteza normalității distribuției valorilor experimentale obținute în condiții de reproductibilitate. Se observă că valoarea medianei 6,997 (x_{me}) se situează între valoarea mediei 6,996 (\bar{C}) (x_{mo}) și valoarea modei 6,998 (x_{mo}). Coeficientul de asimetrie obținut în cazul materialului de referință folosit (- 0,1) dovedește faptul că distribuția Gauss – Laplace este o distribuție de tip asimetrică negativă. De asemenea se observă că valoarea medianei x_{me} coincide cu valoarea întâlnită cu frecvența cea mai mare ($x_{me} = 6,997$).

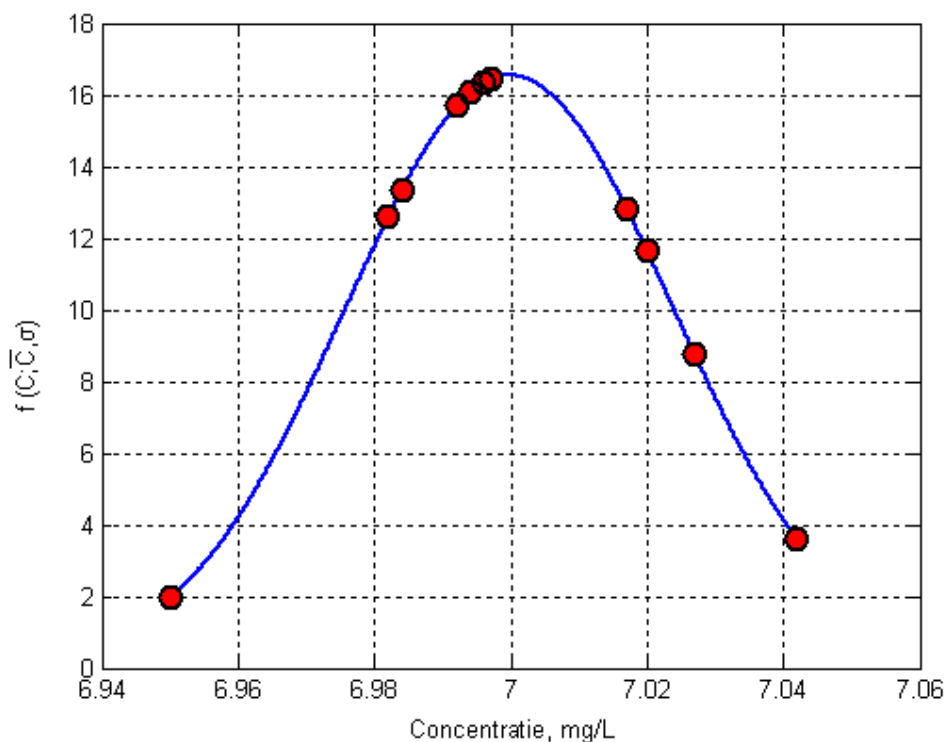


Figura II.59. Distribuția normală Gauss – Laplace – pH $7,00 \pm 0,03$

Faptul că această valoare acceptată se situează între media aritmetică, care conform literaturii de specialitate este valoarea cea mai apropiată de valoarea precisă, și valoarea modei, care reprezintă valoarea cu cea mai mare probabilitate de apariție, se poate afirma că valorile pH-ului au fost obținute cu suficientă precizie.

Verificarea ipotezei distribuției normale utilizând diagramele de control

Pentru a verifica limitele diagramelor de control stabilite și prezentate anterior, în cazul distribuției normale, se determină experimental valori ale materialului de referință ($7,00 \pm 0,03$), altele decât cele cu ajutorul cărora s-au construit limitele diagramelor.

În figura II.60 este prezentată diagrama de control obținută în urma analizei în zile diferite ale materialului de referință pH= $7,00 \pm 0,03$.

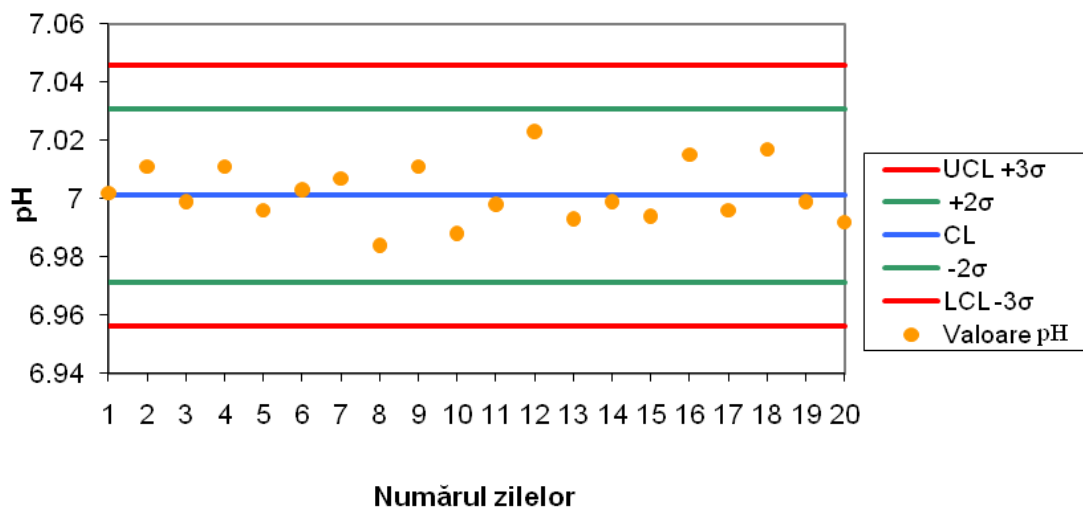


Figura II.60. Diagrama de control - pH

Din analiza diagramei de control prezentată se observă că măsurătorile experimentale s-au efectuat cu o acuratețe și precizie ridicată. Toate datele experimentale s-au încadrat într-un interval de încredere de 95% ceea ce corespunde unui factor de acoperire egal cu 2σ .

II.2.2.4. Studii privind validarea unei metode de determinare a conductivității electrice din ape potabile și ape subterane

Determinările experimentale în vederea validării unei metode de determinare a conductivității electrice din ape potabile, au fost efectuate în cadrul laboratorului de analize fizico-chimice Gemanalysis, utilizând cinci materiale de referință certificate (QC1, QC2, QC3, QC4 și QC5).

În cadrul cercetărilor efectuate principalele obiectivele urmărite au fost:

- ☒ Precizie și acuratețe: evaluarea precizie în condiții de repetabilitate și reproductibilitate;
 - ☒ Calculul incertitudinii standard compusă, $u_c(y)$;
 - ☒ Calculul incertitudinii erorii sistematice, U_{bias} ;
 - ☒ Calculul incertitudinii materialului de referință;
 - ☒ Calculul incertitudinii extinse, U .
- Legea repartiției normale – repartiția Gauss - Laplace și stabilirea limitelor diagramelor de control;

- Verificarea ipotezei distribuției normale utilizând diagramele de control.

Evaluarea precizie în condiții de repetabilitate

Evaluarea preciziei în condiții de repetabilitate s-a efectuat cu materiale de referință certificate QC1, QC2, QC3, QC4, QC5, ale căror valori precum și intervalele de încredere sunt prezentate în tabelul II.46.

Tabel II.46. Intervalul de încredere și concentrația materialelor de referință

Material de referință	Valoare certificată, [$\mu\text{S}/\text{cm}$] (T = 25 °C)	Interval de încredere	Limite admise, [$\mu\text{S}/\text{cm}$] (T = 25 °C)	Nivel de încredere, %
QC 1	11,13	0,04	9,04 – 13,21	95
QC 2	102,1	0,1	113,6 – 90,60	95
QC 3	1021	7	1128 – 914	95
QC 4	1428	9	1577 – 1279	95
QC 5	9427	14	8448 – 10405	95

În cazul evaluării preciziei în condiții de repetabilitate, determinările experimentale s-au efectuat în aceleași condiții pentru cele cinci materiale de referință (aceeași zi, același analist). În tabelul II.47 sunt prezentate rezultatele experimentale obținute pentru cele cinci materiale de referință utilizate. În cazul materialului de referință QC1 măsurătorile au fost efectuate pentru a verifica incertitudinea la limita inferioară de măsurare a electrodului [176].

Tabel II.47. Rezultatele experimentale - repetabilitate

Material de referință	Conductivitate, [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatură, [°C]
QC 1	15,01	25,9
	14,33	26,2
	14,46	26,6
	14,33	26,5
	14,68	27,2
	14,63	27,0
	14,12	27,2
	14,54	27,3
	14,31	27,3
	14,35	27,2
	14,71	27,0

TEZĂ DE DOCTORAT

Material de referință	Conductivitate, [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatură, [$^{\circ}\text{C}$]
QC 1	14,76	27,0
QC 2	108,9	24,2
	107,5	24,7
	107,5	25,1
	107,6	25,6
	107,9	25,7
	107,5	25,8
	107,5	26,4
	107,6	26,4
	107,8	26,7
	107,8	26,9
	107,7	27,1
	107,7	27,0
	QC 3	1017
1016		25,5
1016		25,7
1014		26,0
1015		26,0
1016		26,1
1015		26,2
1018		26,1
1016		26,3
1016		26,3
1016		26,5
QC 4	1420	27,6
	1417	28,2
	1422	28,4
	1418	29,0
	1417	29,1
	1419	29,2
	1420	29,2
	1421	29,3
	1420	29,2
	1420	29,1
	1419	29,0
QC 5	1419	29,0
	9400	27,7
	9390	28,0
	9390	28,1
	9390	28,3
	9400	28,4
	9400	28,5
	9400	28,6
	9400	28,6
9410	28,6	
9420	28,7	

Material de referință	Conductivitate, [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatură, [$^{\circ}\text{C}$]
QC 5	9430	28,7
	9420	28,8

Pe baza datelor obținute în urma determinărilor experimentale efectuate, în tabelul II.48 sunt redați indicatorii principali, calculați cu ajutorul ecuațiilor prezentate în paragraful (II.2.2), ce caracterizează evaluarea preciziei în condiții de repetabilitate.

Tabel II.48. Indicatorii de adecvanță – repetabilitate

QC	Rezultate, n	Valoarea medie, \bar{x}	Abaterea standard, σ_r	Abaterea standard a mediei, $S_{\bar{x}}$	RSD, %	r
QC1	12	14,52	0,25	0,07	1,72	0,69
QC2	12	107,75	0,39	0,11	0,36	1,08
QC3	12	1015,92	1,00	0,29	0,10	2,77
QC4	12	1419,33	1,50	0,43	0,11	4,16
QC5	12	9404,17	13,11	3,78	0,14	36,34

Analizând rezultatele obținute în tabelul II.48 se observă că valorile abaterii standard calculată în condiții de repetabilitate prezintă valori peste 10% la limita superioară de măsurare (QC5). De asemenea s-au obținut valori mici pentru repetabilitate, abaterea standard a mediei (cazul materialelor de referință QC1, QC2, QC3 și QC4), intervalul de încredere fiind la un nivel de încredere de 95%.

Evaluarea preciziei sub condițiile de reproductibilitate (R)

În cazul evaluării preciziei în condiții de reproductibilitate, determinările experimentale s-au efectuat în condiții diferite pentru cele cinci materiale de referință (zile diferite, analiști diferiți). În tabelul II.49 sunt prezentate rezultatele obținute în urma determinărilor experimentale pentru cele cinci materiale de referință utilizate.

Tabel II.49. Rezultatele experimentale - reproductibilitate

Ziua	Material de referință	Conductivitate, [$\mu\text{S}/\text{cm}$] ($T = 25^{\circ}\text{C}$)	Temperatură, [$^{\circ}\text{C}$]
1	QC1	16,81	25,9
	QC2	108,9	25,6
	QC3	1025	25,8
	QC4	1424	25,9

Ziua	Material de referință	Conductivitate, [μS/cm] (T = 25 °C)	Temperatură, [°C]
1	QC5	9400	25,9
2	QC1	20,1	22,1
	QC2	107,4	21,6
	QC3	1016	22,5
	QC4	1405	22,5
	QC5	9530	22,1
3	QC1	17,58	26,1
	QC2	99,3	26,1
	QC3	994	26,1
	QC4	1380	26,1
	QC5	9170	26,1
4	QC1	19,64	24,9
	QC2	99,2	25,2
	QC3	1012	25,1
	QC4	1400	25,2
	QC5	9170	25,1
5	QC1	20,2	26,1
	QC2	100,8	26,1
	QC3	1024	26,5
	QC4	1409	26,8
	QC5	9520	26,7
6	QC1	20,6	23,3
	QC2	98,8	23,1
	QC3	940	23,3
	QC4	1292	23,0
	QC5	9600	22,8
7	QC1	25,2	23,6
	QC2	107,9	23,5
	QC3	1056	23,4
	QC4	1445	23,3
	QC5	10159	23,3

Pe baza datelor obținute în urma determinărilor experimentale efectuate, în tabelul II.50 sunt redați indicatorii principali ce caracterizează evaluarea preciziei în condiții de reproductibilitate.

Tabel II.50. Indicatorii principali ce descriu evaluarea preciziei în condiții de reproductibilitate

Material de referință	Rezultate, n	Valoarea medie, \bar{x}	Abaterea standard, σ_r	Abaterea standard a mediei, $S_{\bar{x}}$	RSD, %	R
QC1	7	20,02	2,70	1,02	13,47	7,48
QC2	7	103,19	4,63	1,75	4,49	12,83

Material de referință	Rezultate, n	Valoarea medie, \bar{x}	Abaterea standard, σ_r	Abaterea standard a mediei, $S_{\bar{x}}$	RSD, %	R
QC3	7	1009,57	35,90	13,57	3,56	99,51
QC4	7	1393,57	49,13	18,57	3,53	136,18
QC5	7	9507,00	334,92	125,49	3,49	920,28

Rezultatele experimentale obținute și valorile calculate ale indicatorilor statistici în vederea evaluării preciziei în condiții de reproductibilitate arată că valorile abaterii standard a mediei variază între 1,02 la limita inferioară de măsurare și 125,49 limita superioară. Deoarece intervalul de măsurare este unul larg se poate observa că limita de reproductibilitate pentru 95% interval de încredere în cazul materialului de referință QC5 este de 920,28.

Estimarea incertitudinii de măsurare

Pe baza datelor experimentale efectuate în condiții de reproductibilitate, în tabelul II.51 sunt redați indicatorii principali ce caracterizează incertitudinea de măsurare.

Tabel II.51. Indicatorii principali ce descriu incertitudinea de măsurare

Material de referință	$u(C_{ref}),$ %	bias, %	$U_{bias},$ %	$u(R_w),$ %	$u_c,$ %	U, %
QC1	0,18	79,87	80,02	24,22	83,61	167,21
QC2	0,05	1,07	2,00	4,53	4,95	9,90
QC3	0,35	1,12	1,78	3,52	3,94	7,89
QC4	0,32	2,41	2,77	3,44	4,42	8,83
QC5	0,08	0,83	1,56	3,52	3,85	7,70

În cazul materialului de referință certificat QC2 cu valoarea de $102,1 \pm 0,1$ mg/L, valoarea incertitudinii găsită a fost de $\pm 10,09$. Acesta reprezintă 9,90 % din incertitudinea extinsă cu un factor de acoperire $k = 2$; care corespunde unui nivel de încredere de 95%.

În cazul materialului de referință certificat QC3 cu valoare certificată 1021 ± 7 mg/L, valoarea incertitudinii găsită a fost de $\pm 80,56$, pentru cazul materialului de referință QC 4 cu valoarea certificată 1428 ± 9 mg/L, valoarea incertitudinii găsită a fost de $\pm 126,1$. Acesta reprezintă 8,83 % din incertitudinea extinsă cu un factor de acoperire $k = 2$; care corespunde unui nivel de încredere de 95%. În cazul materialului de referință QC5 valoarea

incertitudinii găsită a fost de $\pm 725,88$. Acesta reprezintă 7,70 % din incertitudinea extinsă cu un factor de acoperire $k = 2$; care corespunde unui nivel de încredere de 95%.

Legea repartiției normale – repartiția Gauss- Laplace și stabilirea limitelor diagramelor de control

Ca ipoteză simplificatoare s-a admis faptul că repartiția celor patru materiale de referință analizate urmează legea repartiției normale – repartiția Gauss – Laplace.

În tabelul II.52 sunt prezentați, alături de condițiile de măsurare, indicatorii ce caracterizează incertitudinea rezultatului măsurării pentru patru din materialele de referință utilizate:

1. eroarea standard (σ);
2. eroarea probabilă (ϵ);
3. eroarea medie absolută (δ);
4. măsura preciziei (h);
5. dispersia erorilor (σ^2);
6. media aritmetică a valorilor mărimii măsurate (\bar{C});
7. câmpul de împrăștiere al valorilor determinate experimental (φ);
8. limitele câmpului de împrăștiere φ al valorilor concentrațiilor determinate experimental (C_{inf} și C_{sup});
9. valoarea cu frecvența cea mai mare de apariție, $C_{acceptat}$;
10. mediana (x_{me});
11. moda (x_{mo});
12. eroarea relativă (Δ_{rel});
13. coeficientul de asimetrie, C_{as}^P .

Calcul indicatorilor 1-7 a fost efectuat conform celor prezentate în partea I a acestei lucrări (paragraful I.4.5). De asemenea, a fost calculată și eroarea relativă Δ_{rel} , definită ca fiind raportul dintre eroarea standard și valoarea mărimii măsurate.

Urmărind indicatorii statistici obținuți pentru materialele de referință analizate se poate afirma că cel mai semnificativ indicator statistic este σ , datorită faptului că valoarea acestuia intervine în calculul majorității indicatorilor statici care definesc incertitudinea rezultatului măsurării.

Totodată se constată că nu se evidențiază nici un fel de discrepanțe între valorile indicatorilor statistici calculați.

Tabel II.52. Indicatorii statistici pentru materialele de referință QC2, QC3, QC4 și QC5

Indicatori statistici	QC2	QC3	QC4	QC5
Nr. determinări	7	7	7	7
C_{acceptat} , [mg/L]	100,800	1016	1405	9520
$\bar{C} = CL$, [mg/L]	103,186	1009,571	1393,571	9507
x_{me} , [mg/L]	100,800	1016	1405	9520
x_{mo} , [mg/L]	96,029	1028,857	1427,857	9546
$LCL = C_{inf}$, [mg/L]	89,300	901,879	1246,186	8502,233
$UCL = C_{sup}$, [mg/L]	117,072	1117,263	1540,957	10511,767
ϕ , [mg/L]	27,772	215,384	294,772	2009,534
σ , [mg/L]	4,629	35,897	49,129	334,922
ε , [mg/L]	3,122	24,213	33,137	225,905
δ , [mg/L]	3,693	28,642	39,200	267,235
Δ_{rel}	0,046	0,035	0,035	0,035
σ^2	21,425	1288,619	2413,619	112173
h	0,153	0,020	0,014	0,002
C_{as}^P	1,5	-0,5	-0,7	-0,1

În figurile II.61 – II.64 sunt prezentate distribuțiile normale Gauss – Laplace în cazul celor patru materiale de referință analizate. Această distribuție a fost obținută prin simulare în mediul de programare Matlab 6.5.

Analizând figura II.61 se poate observa că în cazul materialului de referință QC2 se verifică ipoteza normalității distribuției valorilor experimentale obținute în condiții de reproductibilitate. Se observă că valoarea mediane 100,800 (x_{me}) se situează între valoarea valoarea modei 96,029 (x_{mo}) și valoarea mediei 103,186 (\bar{C}).

Coeficientul de asimetrie obținut în cazul materialului de referință folosit (1,5) dovedește faptul că distribuția Gauss – Laplace este o distribuție de tip asimetrică pozitivă.

Faptul că valoare acceptată se situează între media aritmetică, care conform literaturii de specialitate este valoarea cea mai apropiată de valoarea precisă, și valoarea modei, care reprezintă valoarea cu cea mai mare probabilitate de apariție, se poate afirma că valorile în cazul materialului de referință QC2 au fost obținute cu suficientă precizie.

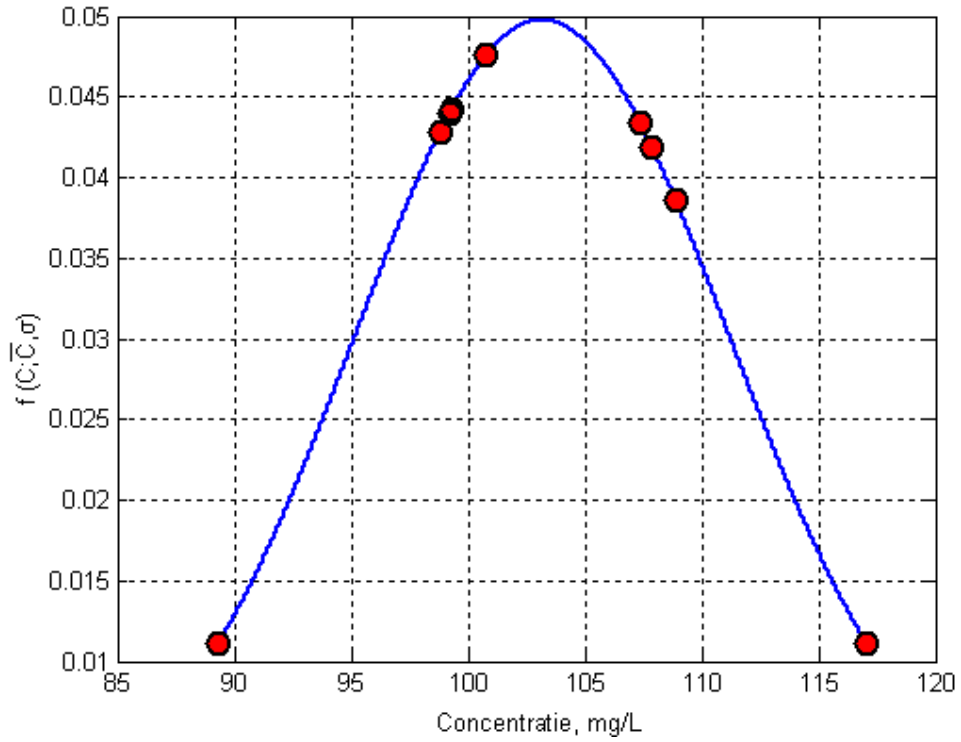


Figura II.61. Distribuție normală Gauss- Laplace – QC2

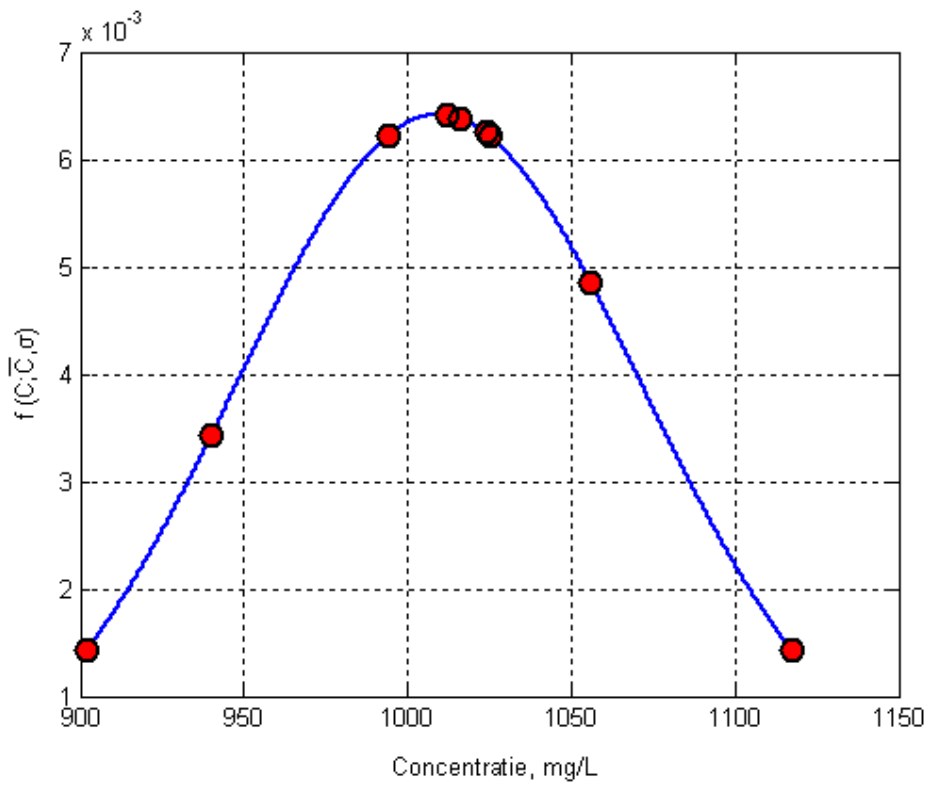


Figura II.62. Distribuție normală Gauss- Laplace – QC3

Coeficientul de asimetrie obținut în cazul materialului de referință QC3 (- 0,5) dovedește faptul că distribuția Gauss – Laplace este o distribuție de tip asimetrică negativă. Acest lucru reiese și din faptul că valoarea medianei 1016 (x_{me}) se situează între valoarea mediei 1009,571 (\bar{C}) și valoarea modei 1028,857 (x_{mo}).

Valorile experimentale în cazul materialului de referință QC3 au fost obținute cu suficientă precizie deoarece valoare acceptată se situează între media aritmetică, care conform literaturii de specialitate este valoarea cea mai apropiată de valoarea precisă, și valoarea modei, care reprezintă valoarea cu cea mai mare probabilitate de apariție.

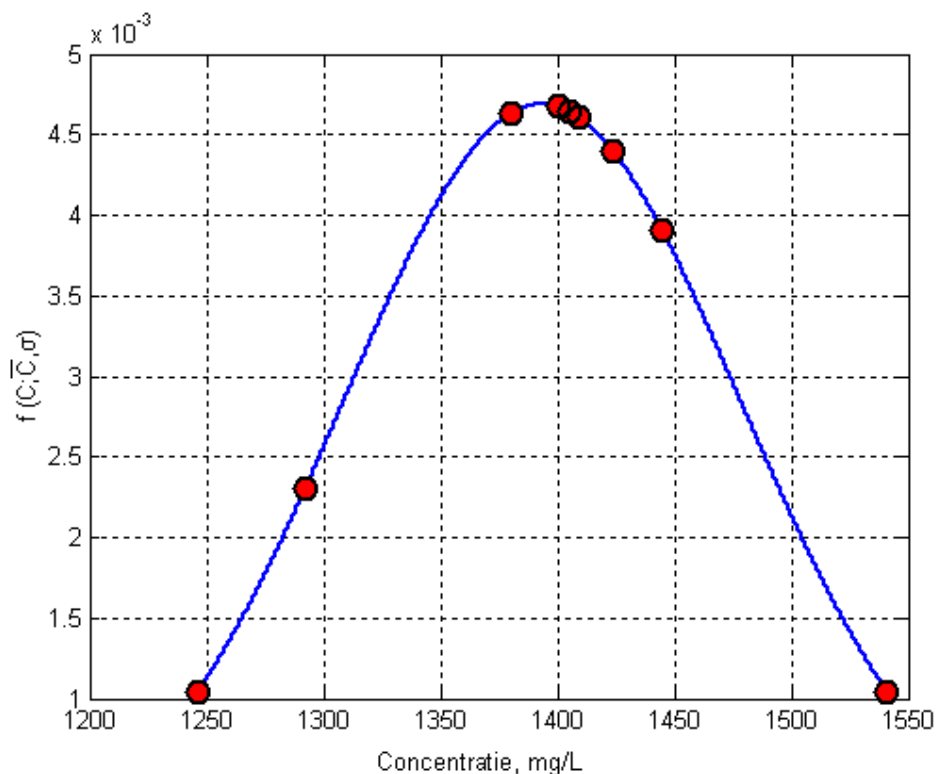


Figura II.63. Distribuție normală Gauss- Laplace – QC4

Coeficientul de asimetrie obținut în cazul materialului de referință QC4 (- 0,7) dovedește faptul că distribuția este de tip asimetrică negativă. Se observă că valoarea medianei 1405 (x_{me}) se situează între valoarea mediei 1393,571 (\bar{C}) și valoarea modei 1427,857 (x_{mo}).

Analizând figura II.64 se poate observa că, în cazul materialului de referință QC5 se verifică ipoteza normalității distribuției valorilor experimentale obținute în condiții de reproductibilitate. Valoarea medianei 9520 (x_{me}) se situează între valoarea mediei 9507 (\bar{C}) și valoarea valoarea modei 9546 (x_{mo}). Coeficientul de asimetrie obținut în cazul materialului de

referință folosit (-0,1) dovedește faptul că distribuția Gauss – Laplace este o distribuție de tip asimetrică negativă.

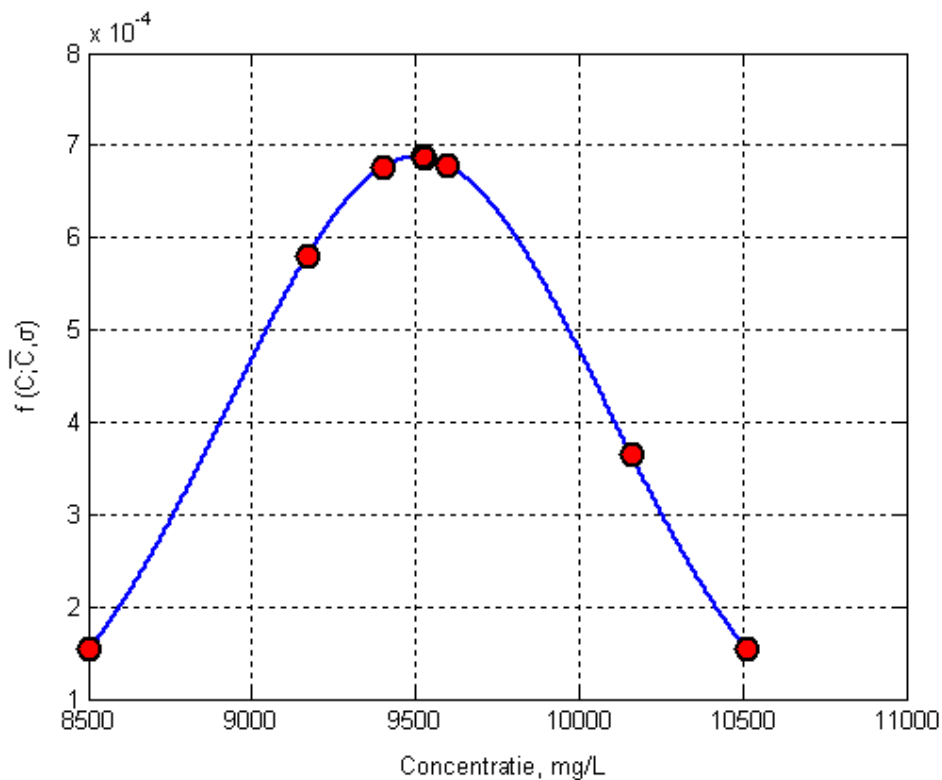


Figura II.64. Distribuție normală Gauss- Laplace – QC5

Faptul că valoare acceptată se situează între media aritmetică, care conform literaturii de specialitate este valoarea cea mai apropiată de valoarea precisă, și valoarea modei, care reprezintă valoarea cu cea mai mare probabilitate de apariție, se poate afirma că valorile în cazul materialului de referință QC5 au fost obținute cu suficientă precizie.

Verificarea ipotezei distribuției normale utilizând diagramele de control

Pentru a verifica limitele diagramelor de control stabilite și prezentate anterior, în cazul distribuției normale, s-au determinat experimental valori ale materialelor de referință QC2, QC3, QC4 și QC5, altele decât cele cu ajutorul cărora s-au construit limitele diagramelor de control.

În figurile II.65 – II.68 sunt prezentate diagramele de control obținute în urma analizei materialelor de referință QC2, QC3, QC4 și QC5 pe parcursul a douăzeci de zile.

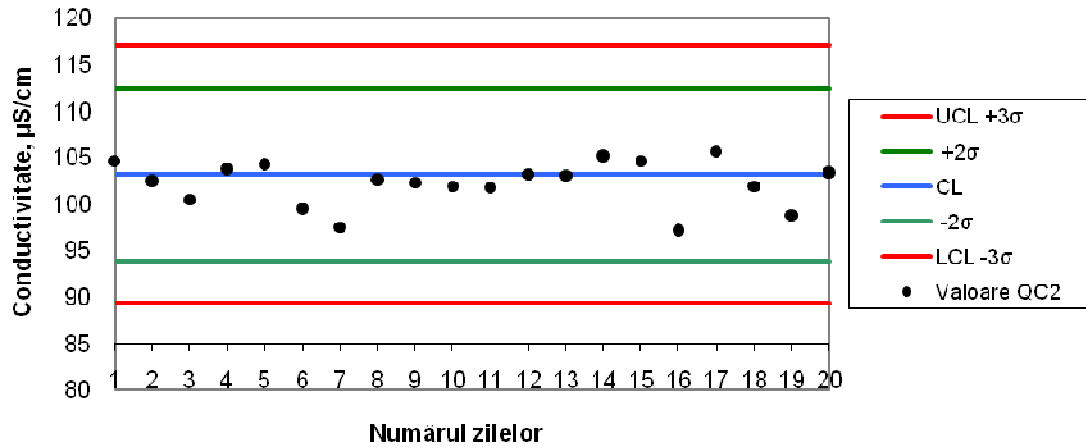


Figura II.65. Diagrama de control QC2

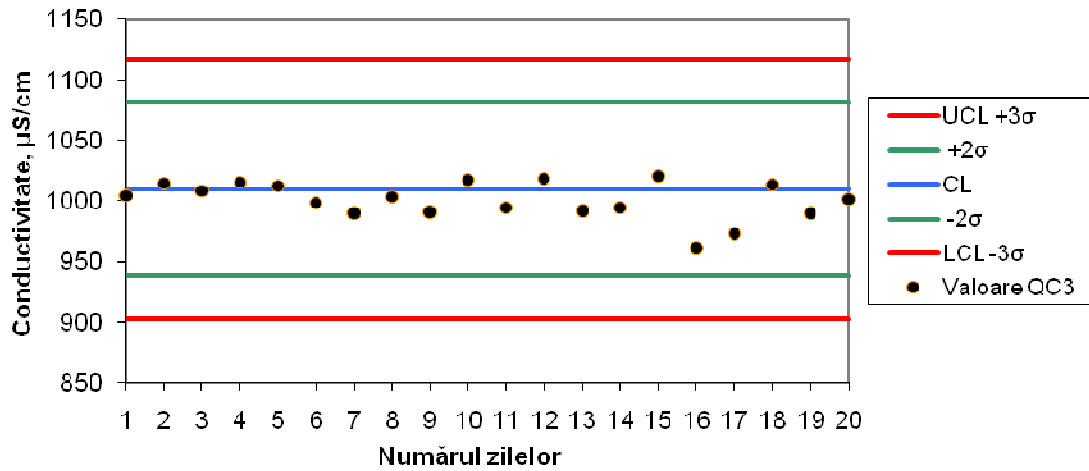


Figura II.66. Diagrama de control QC3

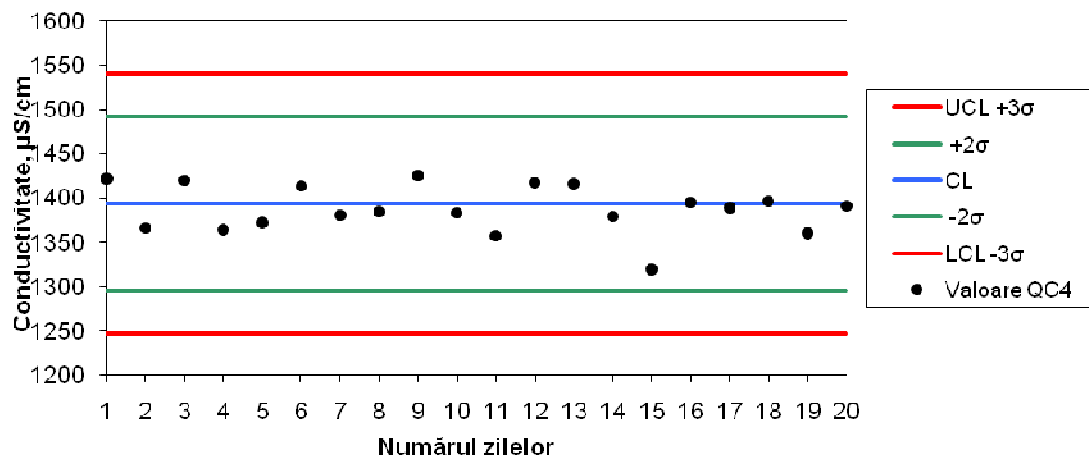


Figura II.67. Diagrama de control QC4

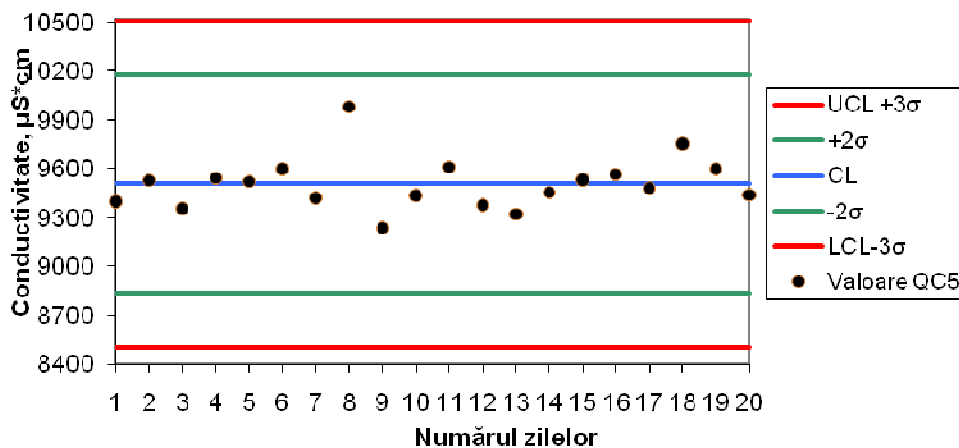


Figura II.68. Diagrama de control QC5

Din analiza diagramelor de control prezentate în figururile II.65 – II.68 se observă că măsurătorile experimentale s-au efectuat cu o acuratețe și precizie ridicată. Toate datele experimentale s-au încadrat într-un interval de încredere de 95% ceea ce corespunde unui factor de acoperire egal cu 2σ .

Diagramele de control sunt unele dintre cele mai sofisticate instrumente ale sistemului statistic de calitate. Atâta timp cât punctele sunt între LCL și UCL, se presupune că procesul este în control și nu este necesar să se ia nici o măsură. În cazul în care un punct este situat în afara limitelor se presupune că procesul este în afara controlului, și sunt necesare acțiuni corective pentru a găsi și a elimina cauzele care au dus la aceea comportare. Chiar dacă toate punctele de pe diagrama de control sunt situate între LCL și UCL, dacă ele se comportă într-un mod aleator acest lucru reprezintă o indicație că procesul este din nou în afara controlului.

Una dintre cele mai importante acțiuni care poate ajuta la menținerea calității rezultatelor chimice, este de a colecta date relevante în mod constant în timp și de a le interpreta cu grijă – diagrame de control [112].

Metodele de control al calității sunt componente cheie în cadrul laboratoarelor de analize chimice. Aceste metode asigură, în situația în care sunt validate, că în urma analizei chimice va rezulta o entitate chimică cu valori ale parametrilor (compoziție chimică, concentrație, puritate, omogenitate, etc.) situați într-un domeniu bine precizat.

II.3. Determinarea indicatorilor fizico-chimici și microbiologici de calitate a apei potabile distribuită prin sisteme publice de alimentare și a apei subterane (surse necentralizate - fântâni) din România și Cipru

II.3.1. Determinarea indicatorilor fizico-chimici și microbiologici de calitate a apei potabile distribuită prin sisteme publice de alimentare din România și Cipru

Probele de apă potabilă distribuite prin sisteme publice de alimentare au fost prelevate din trei zone ale României și ale Ciprului după cum urmează:

a. România

- Zona (regiunea) de Nord: Apă potabilă sursa 1, 2, 3 (RN1, RN2, RN3);
- Zona (regiunea) de Vest: Apă potabilă sursa 1, 2, 3 (RV1, RV2, RV3);
- Zona (regiunea) de Centru: Apă potabilă sursa 1, 2, 3 (RC1, RC2, RC3);

b. Cipru

- Zona (regiunea) de Sud: Apă potabilă sursa 1, 2, 3 (CS1, CS2, CS3);
- Zona (regiunea) de Centru: Apă potabilă sursa 1, 2, 3 (CC1, CC2, CC3)
- Zona (regiunea) de Vest: Apă potabilă sursa 1, 2, 3 (CV1, CV2, CV3);

Probele de apă au fost prelevate în condiții standard adecvate, atât din punct de vedere fizico-chimic cât și microbiologic, iar datele și analizele de laborator s-au efectuat pe parcursul anului 2009. Atât în cazul Ciprului cât și în cazul României numărul total de probe prelevate a fost mult mai mare (60 probe din România și 80 probe din Cipru), însă în lucrare sunt prezentate doar o parte (18 probe), selecționate din diferite zone ale celor două țări.

II.3.1.1. Analiza fizico-chimică a apei potabile distribuită prin sisteme publice de alimentare – România

1. Determinarea concentrației anionilor și a cationilor din zona (regiunea) de nord a României – probele RN1, RN2 și RN3 [92]

Cromatogramele obținute în urma analizei pentru proba RN1 sunt prezentate în figurile II.69 – II.70.

După cum se observă în figurile II.69- II.70 corelat cu datele din tabelele II.7, II.26 și figurile II.18, II.35 și II.36 corespunzătoare soluțiilor etalon, s-a constatat că în proba de apă potabilă RN1 au fost prezenți următorii anioni și cationi: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .

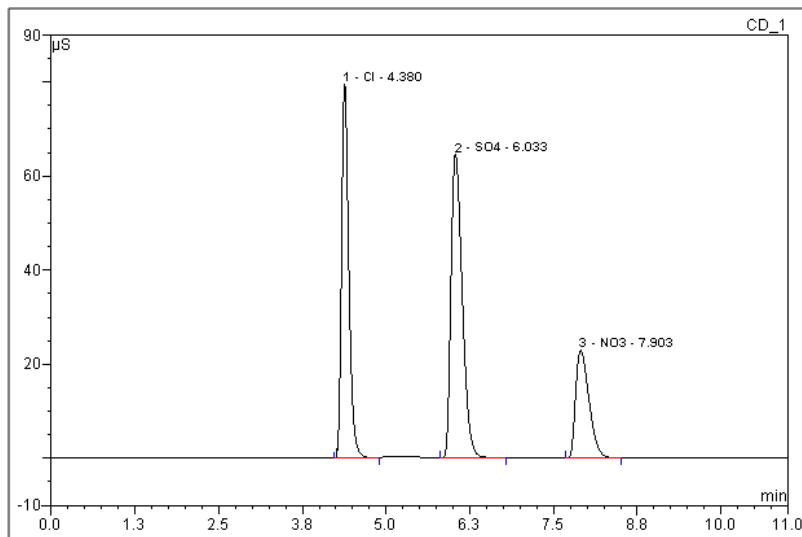


Figura II.69. Cromatograma pentru proba RN1 – anioni

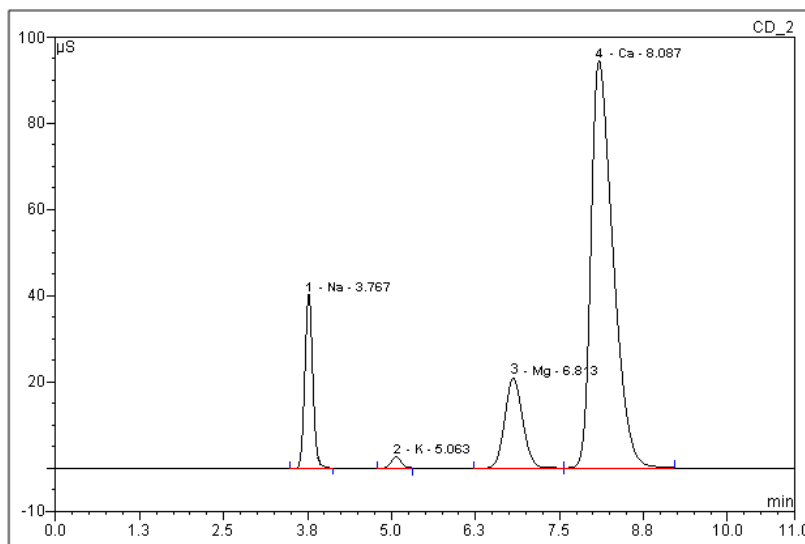


Figura II.70. Cromatograma pentru proba RN1 – cationi

Analiza cantitativă a condus la rezultatele prezentate în tabelul II.53.

Tabel II.53. Timpii de retenție corespunzători anionilor și cationilor existenți în proba de apă potabilă RN1 analizată

Nr.Crt.	Timp retenție [min]	Anioni / Cationi	Înălțime pic [μS]	Aria [μS·min]	Aria [%]	Concentrație [mg/L]
1.	4,38	Cloruri, Cl ⁻	79,457	10,023	35,84	31,2
2.	6,04	Sulfăți, SO ₄ ²⁻	64,402	12,545	44,85	52,2
3.	7,91	Nitrați, NO ₃ ⁻	22,908	5,331	19,06	0,8
4.	3,80	Sodiu, Na ⁺	40,351	5,544	11,44	19,2
5.	5,06	Potasiu, K ⁺	2,642	0,449	0,93	2,4
6.	6,81	Magneziu, Mg ²⁺	20,848	6,445	13,29	12,1
7.	8,09	Calciu, Ca ²⁺	94,476	35,896	74,04	105,1

Cromatogramele obținute în urma analizei pentru proba de apă RN2 sunt prezentate în figurile II.71 – II.72:

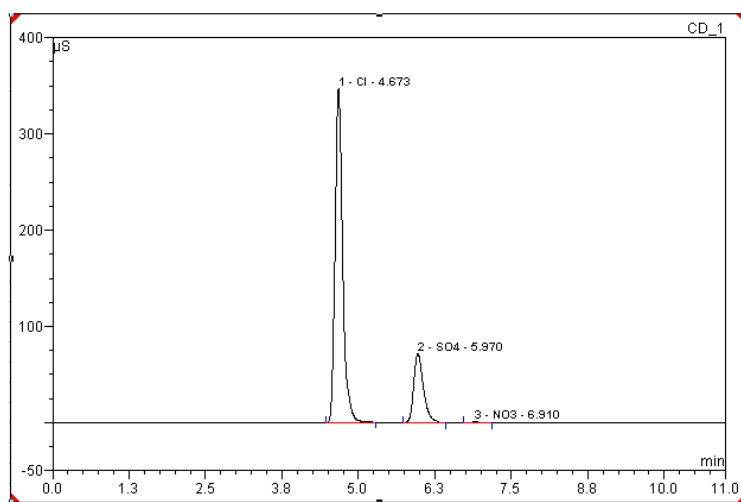


Figura II.71. Cromatograma pentru proba RN2 – anioni

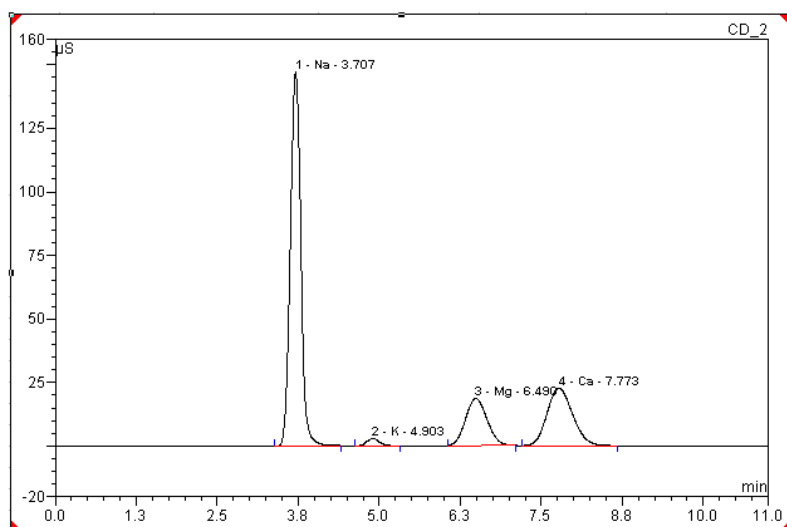


Figura II.72. Cromatograma pentru proba RN2 - cationi

După cum se observă în figurile II.71 – II.72 corelat cu datele din tabelele II.7, II.26 și figurile II.18, II.35 și II.36 corespunzătoare soluțiilor etalon, s-a constatat că în proba de apă potabilă RN2 au fost prezenți următorii anioni și cationi: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . Analiza cantitativă a condus la rezultatele prezentate în tabelul II.54.

Tabel II.54. Timpii de retenție corespunzători anionilor și cationilor existenți în proba de apă potabilă RN2 analizată

Nr.Crt.	Timp retenție [min]	Anioni / Cationi	Înălțime pic [μS]	Aria [μS·min]	Aria [%]	Concentrație [mg/L]
1.	4,67	Cloruri, Cl^-	347,033	49,738	79,31	157,6
2.	5,97	Sulfați, SO_4^{2-}	70,567	12,900	20,57	57,5
3.	6,91	Nitrați, NO_3^-	0,475	0,077	0,12	0,4
4.	3,71	Sodiu, Na^+	146,993	27,628	60,52	99,7
5.	4,90	Potasiu, K^+	2,788	0,632	1,38	3,4

Nr.Crt.	Timp retenție [min]	Anioni / Cationi	Înălțime pic [μS]	Aria [μS·min]	Aria [%]	Concentrație [mg/L]
6.	6,49	Magneziu, Mg ²⁺	18,603	7,108	15,57	13,6
7.	7,77	Calciu, Ca ²⁺	22,661	10,477	22,79	31,4

În cazul probei de apă RN3 cromatogramele obținute în urma analizei sunt prezentate în figurile II.73 – II.74:

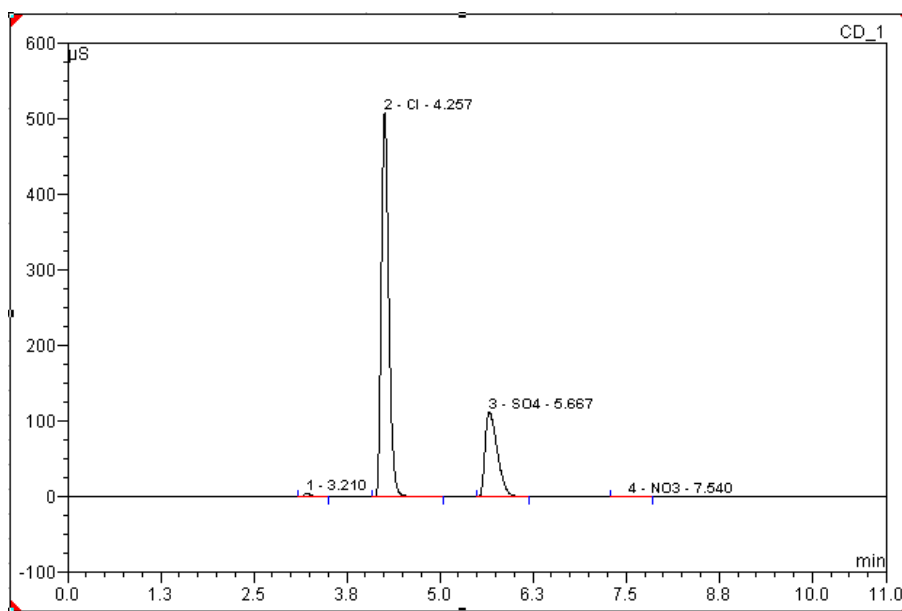


Figura II.73. Cromatograma pentru proba RN3 - anioni

După cum se observă în figurile II.73 – II.74 corelat cu datele din tabelele II.7, II. 26 și figurile II.18, II.35 și II.36 corespunzătoare soluțiilor etalon, s-a constatat că în proba de apă potabilă RN3 au fost prezenți următorii anioni și cationi: Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, necunoscut, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺.

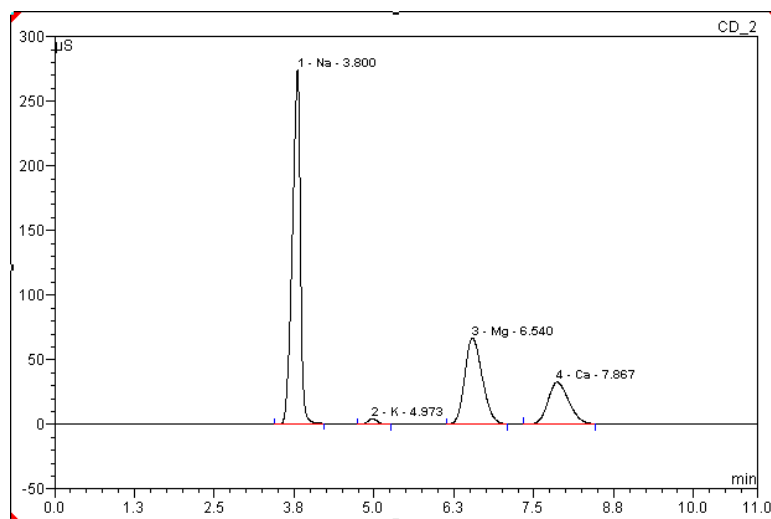


Figura II.74. Cromatograma pentru proba RN3 – cationi

Analiza cantitativă a condus la rezultatele prezentate în tabelul II.55.

Tabel II.55. Timpii de retenție corespunzători anionilor și cationilor existenți în proba de apă potabilă RN3 analizată

Nr.Crt.	Timp retenție [min]	Anioni / Cationi	Înălțime pic [µS]	Aria [µS·min]	Aria [%]	Concentrație [mg/L]
1.	4,26	Cloruri, Cl ⁻	597,172	58,857	72,73	171,5
2.	5,67	Sulfați, SO ₄ ²⁻	111,812	21,448	26,50	84,7
3.	7,54	Nitrați, NO ₃ ⁻	0,429	0,079	0,10	0,6
4.	3,80	Sodiu, Na ⁺	273,504	40,055	54,09	136,4
5.	4,97	Potasiu, K ⁺	4,411	0,745	1,01	4,3
6.	6,54	Magneziu, Mg ²⁺	66,541	21,053	28,43	38,6
7.	7,87	Calciu, Ca ²⁺	32,378	12,203	16,48	35,0

2. Determinarea concentrației anionilor și a cationilor din zona (regiunea) de Vest a României – probele RV1, RV2 și RV3 [92]

Cromatogramele obținute în urma analizei pentru proba RV1 sunt prezentate în figurile II.75 – II.76:

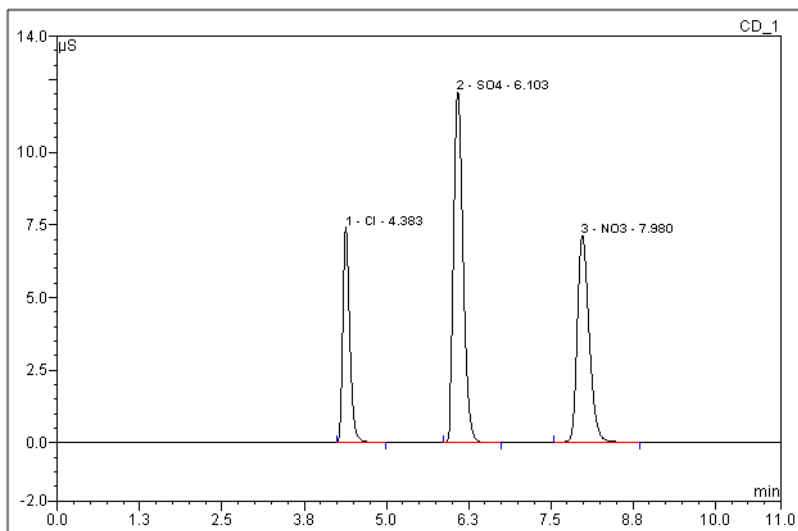


Figura II.75. Cromatograma pentru proba RV1 – anioni

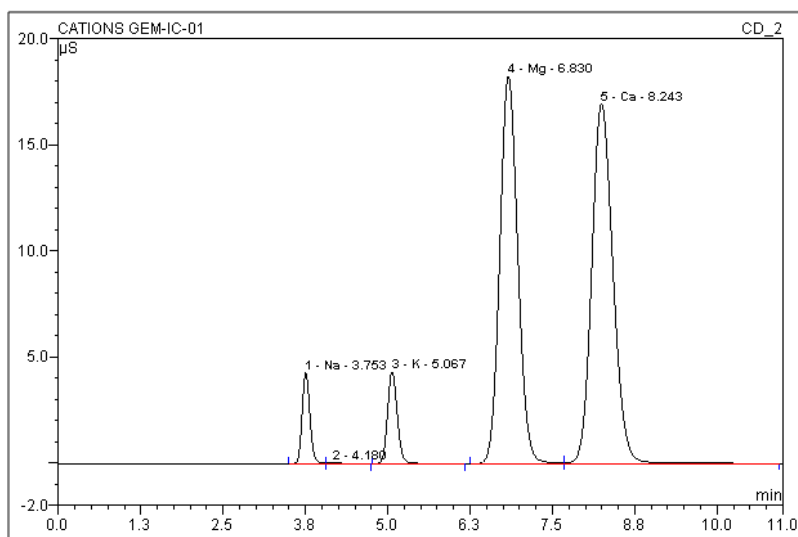


Figura II.76. Cromatograma pentru proba RV1 – cationi

După cum se observă în figurile II.75 – II.76 corelat cu datele din tabelele II.7, II.26 și figurile II.18, II.35 și II.36 corespunzătoare soluțiilor etalon, s-a constatat că în proba de apă

potabilă RV1 au fost prezenți următorii anioni și cationi: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . Analiza cantitativă a condus la rezultatele prezentate în tabelul II.56.

Tabel II.56. Timpii de retenție corespunzători anionilor și cationilor existenți în proba de apă potabilă RV1 analizată

Nr.Crt.	Timp retenție [min]	Anioni / Cationi	Înălțime pic [μS]	Aria [$\mu\text{S}\cdot\text{min}$]	Aria [%]	Concentrație [mg/L]
1.	4,38	Cloruri, Cl^-	7,410	0,912	20,43	2,8
2.	6,10	Sulfați, SO_4^{2-}	12,087	2,077	46,55	8,6
3.	7,98	Nitrați, NO_3^-	7,114	1,474	33,02	8,3
4.	3,75	Sodiu, Na^+	4,279	0,584	4,35	2,0
5.	5,07	Potasiu, K^+	4,336	0,741	5,52	3,9
6.	6,83	Magneziu, Mg^{2+}	18,249	5,767	42,95	10,9
7.	8,24	Calciu, Ca^{2+}	16,944	6,324	47,10	18,5

Cromatogramele obținute în urma analizei pentru proba RV2 sunt prezentate în figurile II.77 – II.78:

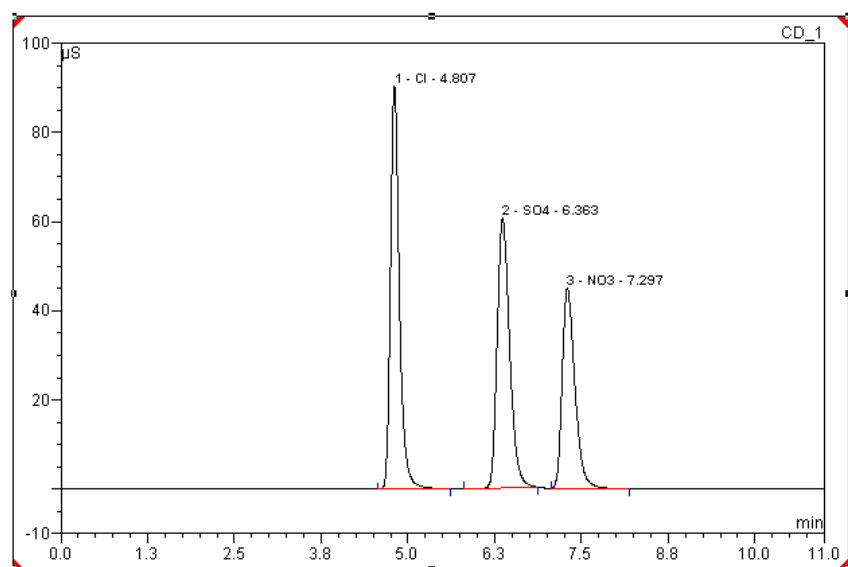


Figura II.77. Cromatograma pentru proba RV2 – anioni

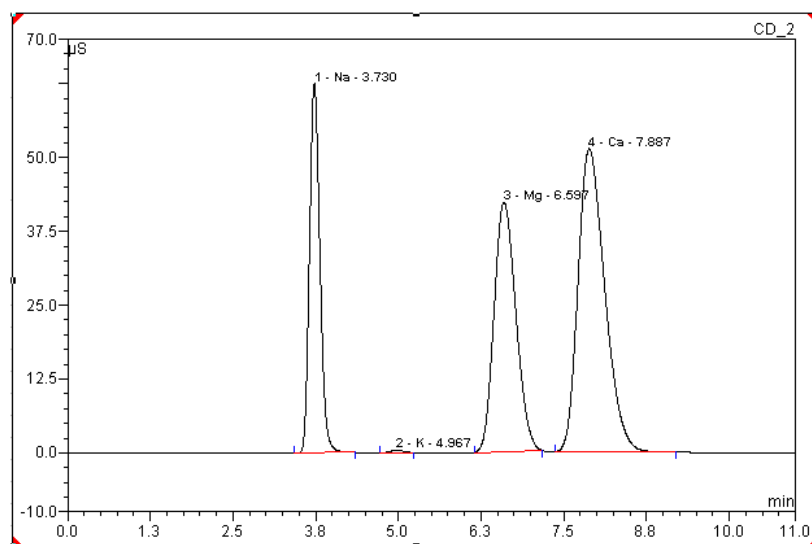


Figura II.78. Cromatograma pentru proba RV2 – cationi

După cum se observă în figurile II.77 – II.78 corelat cu datele din tabelele II.7, II. 26 și figurile II.18, II.35 și II.36 corespunzătoare soluțiilor etalon, s-a constatat că în proba de apă potabilă RV2 au fost prezenți următorii anioni și cationi: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . Analiza cantitativă a condus la rezultatele prezentate în tabelul II.57.

Tabel II.57. Timpii de retenție corespunzători anionilor și cationilor existenți în proba de apă potabilă RV2 analizată

Nr.Crt.	Timp retenție [min]	Anioni / Cationi	Înălțime pic [μS]	Aria [μS·min]	Aria [%]	Concentrație [mg/L]
1.	4,81	Cloruri, Cl^-	90,237	13,468	37,86	44,5
2.	6,36	Sulfați, SO_4^{2-}	60,503	12,620	35,47	57,1
3.	7,30	Nitrați, NO_3^-	45,004	9,487	26,67	9,6
4.	3,73	Sodiu, Na^+	62,421	11,377	22,04	37,9
5.	4,97	Potasiu, K^+	0,444	0,095	0,18	0,5

Nr.Crt.	Timp retenție [min]	Anioni / Cationi	Înălțime pic [μS]	Aria [μS·min]	Aria [%]	Concentrație [mg/L]
6.	6,60	Magneziu, Mg ²⁺	42,192	16,138	31,26	33,1
7.	7,88	Calciu, Ca ²⁺	53,30	24,79	48,22	71,9

Cromatogramele obținute în urma analizei pentru proba RV3 sunt prezentate în figurile II.79 – II.80:

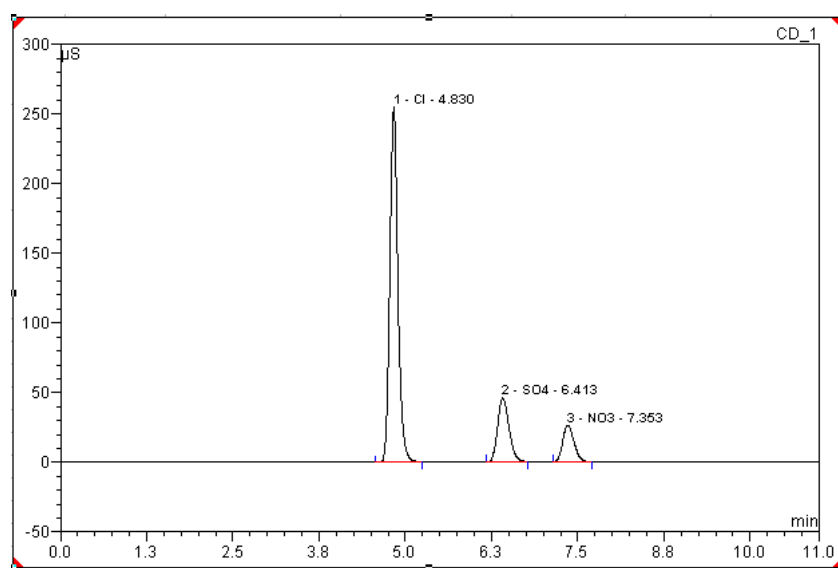


Figura II.79. Cromatograma pentru proba RV3 – anioni

După cum se observă în figurile II.79 – II.80 corelat cu datele din tabelele II.7, II. 26 și figurile II.18, II.35 și II.36 corespunzătoare soluțiilor etalon, s-a constatat că în proba de apă potabilă RV3 au fost prezenți următorii anioni și cationi: Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺.

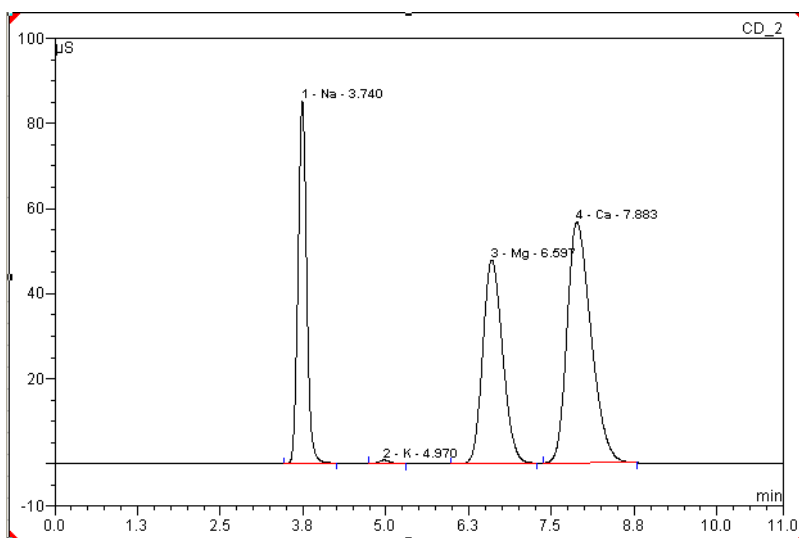


Figura II.80. Cromatograma pentru proba RV3 – cationi

Analiza cantitativă a condus la rezultatele prezentate în tabelul II.58.

Tabel II.58. Timpii de retenție corespunzători anionilor și cationilor existenți în proba de apă potabilă RV3 analizată

Nr.Crt.	Timp retenție [min]	Anioni / Cationi	Înălțime pic [μS]	Aria [μS · min]	Aria [%]	Concentrație [mg/L]
1.	4,83	Cloruri, Cl ⁻	254,823	34,445	71,41	110,7
2.	6,41	Sulfați, SO ₄ ²⁻	45,761	8,776	18,19	39,7
3.	7,35	Nitrați, NO ₃ ⁻	26,549	5,022	10,41	0,8
4.	3,74	Sodiu, Na ⁺	85,050	12,827	24,07	42,9
5.	4,97	Potasiu, K ⁺	0,811	0,150	0,28	0,8
6.	6,60	Magneziu, Mg ²⁺	47,779	16,570	31,09	33,9
7.	7,88	Calciu, Ca ²⁺	58,02	24,80	46,35	70,7

3. Determinarea concentrației anionilor și a cationilor din zona (regiunea) de Centru a României probele RC1, RC2 și RC3 [92,201]

Cromatogramele obținute în urma analizei pentru proba RC1 sunt prezentate în figurile II.81–II.82:

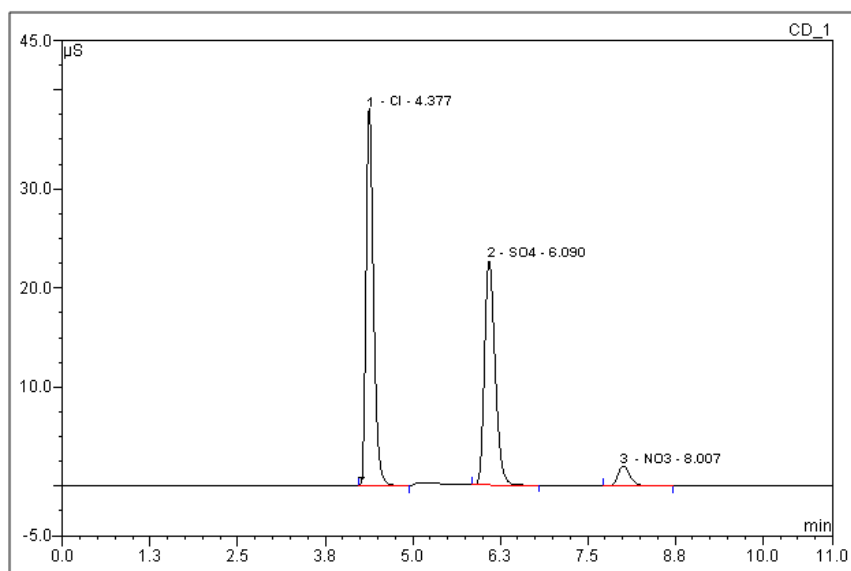


Figura II.81. Cromatograma pentru proba RC1 – anioni

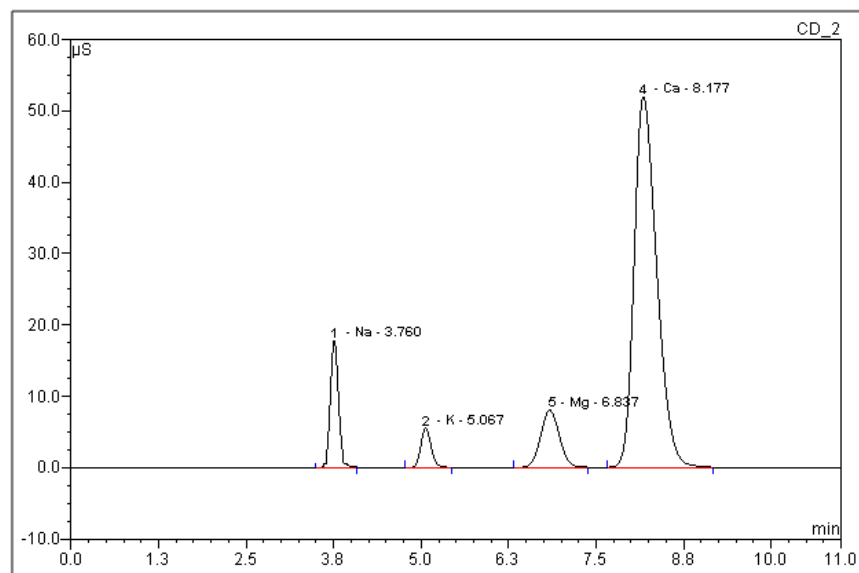


Figura II.82. Cromatograma pentru proba RC1 – cationi

După cum se observă în figurile II.81 – II.82 corelat cu datele din tabelele II.7, II.26 și figurile II.18, II.35 și II.36 corespunzătoare soluțiilor etalon, s-a constatat că în proba de apă potabilă RC1 au fost prezenți următorii anioni și cationi: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . Analiza cantitativă a condus la rezultatele prezentate în tabelul II.59.

Tabel II.59. Timpii de retenție corespunzători anionilor și cationilor existenți în proba de apă potabilă RC1 analizată

Nr.Crt.	Timp retenție [min]	Anioni / Cationi	Înălțime pic [μS]	Aria [$\mu\text{S}\cdot\text{min}$]	Aria [%]	Concentrație [mg/L]
1.	4,38	Cloruri, Cl^-	38,101	4,747	51,65	14,8
2.	6,09	Sulfati, SO_4^{2-}	22,643	3,991	43,43	16,6
3.	8,01	Nitrați, NO_3^-	2,003	0,396	4,31	2,2
4.	3,76	Sodiu, Na^+	17,847	2,448	9,61	8,5
5.	5,07	Potasiu, K^+	5,552	0,950	3,73	5,1
6.	6,84	Magneziu, Mg^{2+}	8,004	2,485	9,76	4,7
7.	8,18	Calciu, Ca^{2+}	52,024	19,482	76,49	57,0

Cromatogramele obținute în urma analizei pentru proba RC2 sunt prezentate în figurile II.83– II.84.

După cum se observă în figurile II.83 – II.84 corelat cu datele din tabelele II.7, II. 26 și figurile II.18, II.35 și II.36 corespunzătoare soluțiilor etalon, s-a constatat că în proba de apă potabilă RC2 au fost prezenți următorii anioni și cationi: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .

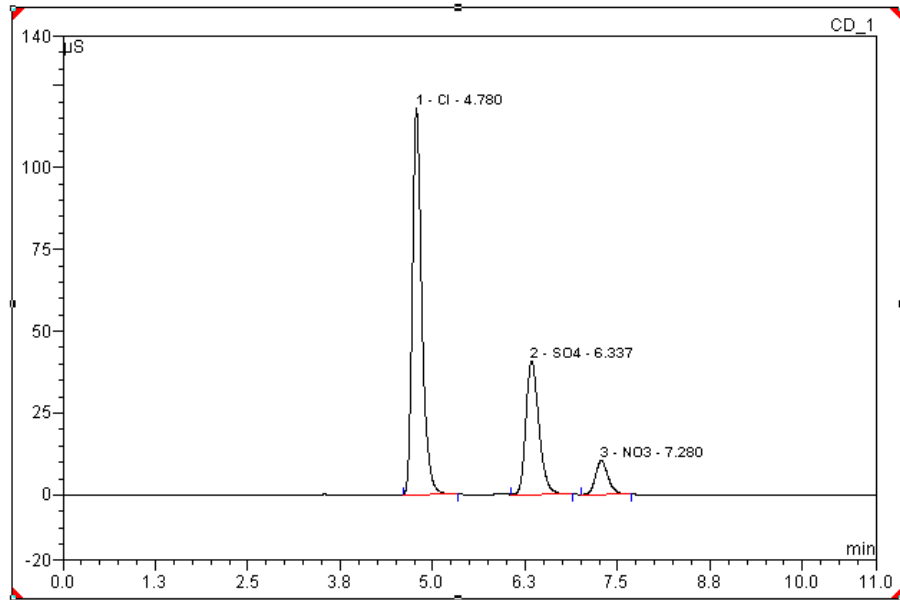


Figura II.83. Cromatograma pentru proba RC2 – anioni

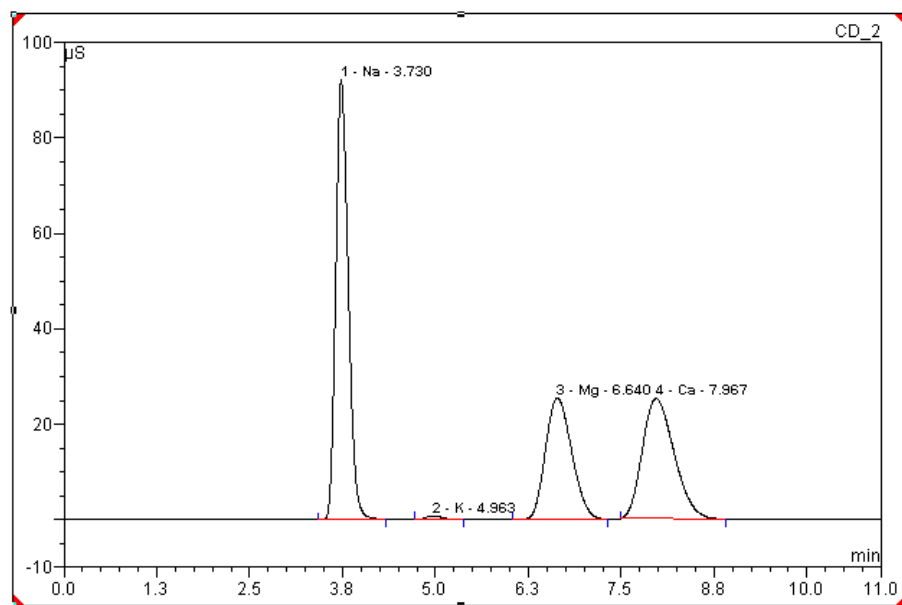


Figura II.84. Cromatograma pentru proba RC2 – cationi

Analiza cantitativă a condus la rezultatele prezentate în tabelul II.60.

Tabel II.60. Timpii de retenție corespunzători anionilor și cationilor existenți în proba de apă potabilă RC2 analizată

Nr.Crt.	Timp retenție [min]	Anioni / Cationi	Înălțime pic [μS]	Aria [μS·min]	Aria [%]	Concentrație [mg/L]
1.	4,78	Cloruri, Cl ⁻	117,866	17,561	62,85	58,0
2.	6,34	Sulfați, SO ₄ ²⁻	40,820	8,354	29,90	37,7
3.	7,28	Nitrați, NO ₃ ⁻	10,335	2,025	7,25	11,9
4.	3,73	Sodiu, Na ⁺	92,127	17,976	43,74	60,2
5.	4,96	Potasiu, K ⁺	0,789	0,194	0,47	1,0
6.	6,64	Magneziu, Mg ²⁺	25,408	10,428	25,38	21,8
7.	7,97	Calciu, Ca ²⁺	25,155	12,495	30,41	36,2

Cromatogramele obținute în urma analizei pentru proba RC3 sunt prezentate în figurile II.85– II.86:

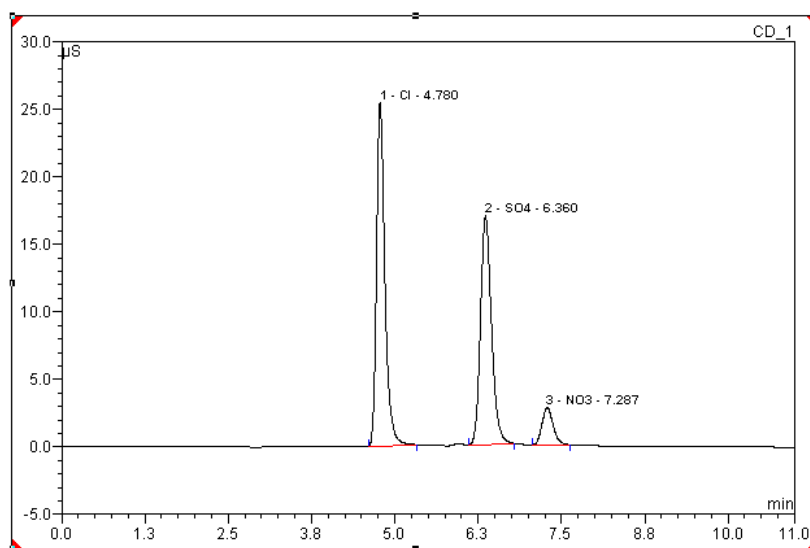


Figura II.85. Cromatograma pentru proba RC3 – anioni

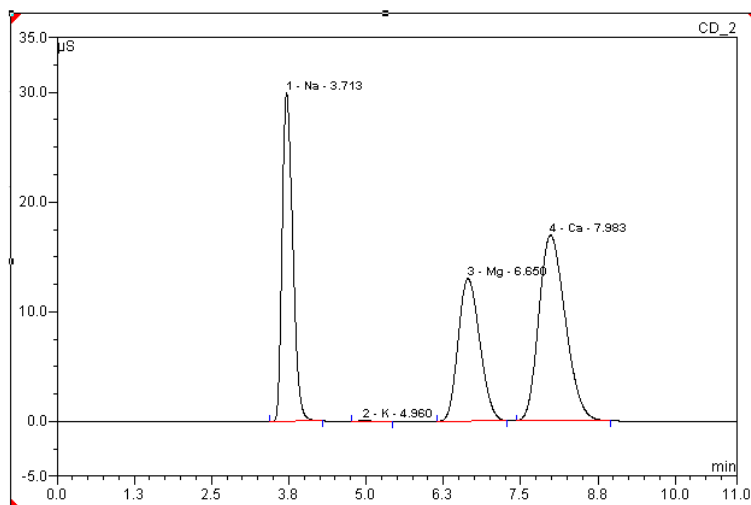


Figura II.86. Cromatograma pentru proba RC3 – cationi

În tabelul II.61 sunt prezentate rezultatele experimentale obținute în urma analizei probei RC3.

Tabel II.61. Timpii de retenție corespunzători anionilor și cationilor existenți în proba de apă potabilă RC3 analizată

Nr.Crt.	Timp retenție [min]	Anioni / Cationi	Înălțime pic [μS]	Aria [μS·min]	Aria [%]	Concentrație [mg/L]
1.	4,78	Cloruri, Cl ⁻	25,446	3,697	49,61	12,2
2.	6,36	Sulfați, SO ₄ ²⁻	16,889	3,228	43,32	14,6
3.	7,29	Nitrați, NO ₃ ⁻	2,746	0,526	7,06	3,1
4.	3,71	Sodiu, Na ⁺	29,973	5,949	30,28	19,9
5.	4,96	Potasiu, K ⁺	0,056	0,014	0,07	< 0,07
6.	6,65	Magneziu, Mg ²⁺	13,005	5,274	26,85	11,0
7.	7,98	Calciu, Ca ²⁺	17,04	8,407	42,80	24,4

II.3.1.2. Analiza fizico-chimică a apei potabile distribuită prin sisteme publice de alimentare - Cipru

1. Determinarea concentrației anionilor și a cationilor din zona (regiunea) de Centru a Ciprului – probele CC1, CC2 și CC3 [201,202]

Cromatogramele obținute în urma analizei pentru proba CC1 sunt prezentate în figurile II.87–II.88:

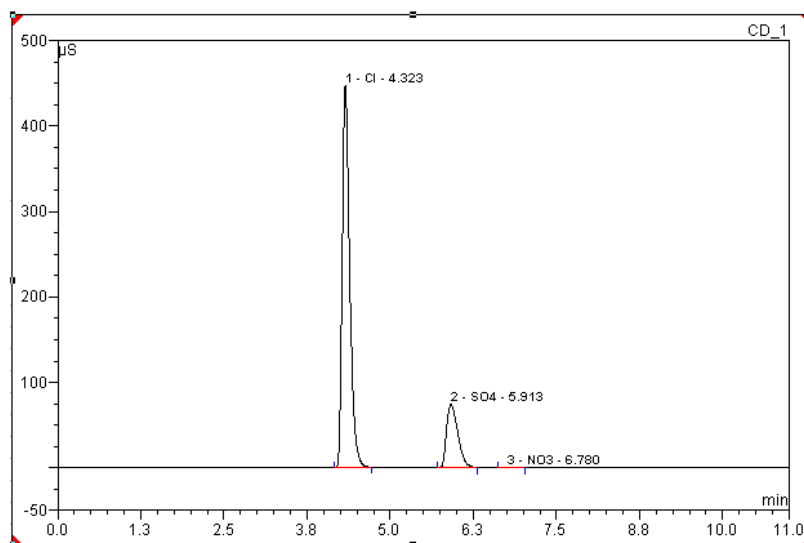


Figura II.87. Cromatograma pentru proba CC1 – anioni

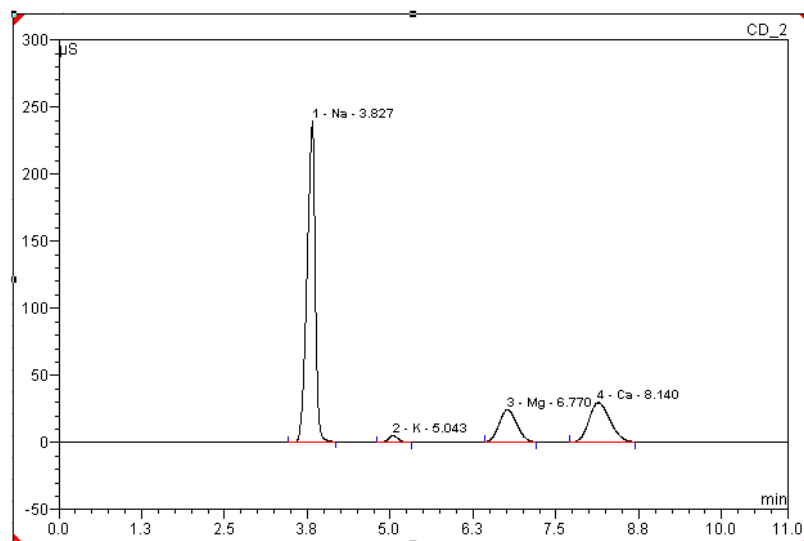


Figura II.88. Cromatograma pentru proba CC1 – cationi

După cum se observă în figurile II.87 – II.88 corelat cu datele din tabelele II.7, II.26 și figurile II.18, II.35 și II.36 corespunzătoare soluțiilor etalon, s-a constatat că în proba de apă potabilă CC1 au fost prezenți următorii anioni și cationi: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . Analiza cantitativă a condus la rezultatele prezentate în tabelul II.62.

Tabel II.62. Timpii de retenție corespunzători anionilor și cationilor existenți în proba de apă potabilă CC1 analizată

Nr.Crt.	Timp retenție [min]	Anioni / Cationi	Înălțime pic [μS]	Aria [$\mu\text{S}\cdot\text{min}$]	Aria [%]	Concentrație [mg/L]
1.	4,32	Cloruri, Cl^-	447,377	58,813	80,12	196,7
2.	5,91	Sulfati, SO_4^{2-}	73,811	14,542	19,81	65,2
3.	6,78	Nitrați, NO_3^-	0,343	0,053	0,07	0,3
4.	3,83	Sodiu, Na^+	239,121	34,159	63,96	125,1
5.	5,04	Potasiu, K^+	5,137	0,862	1,61	4,7
6.	6,77	Magneziu, Mg^{2+}	24,130	7,502	14,05	14,4
7.	8,14	Calciu, Ca^{2+}	29,808	11,270	20,72	30,7

Cromatogramele obținute în urma analizei pentru proba CC2 sunt prezentate în figurile II.89– II.90.

După cum se observă în figurile II.89 – II.90 corelat cu datele din tabelele II.7, II. 26 și figurile II.18, II.35 și II.36 corespunzătoare soluțiilor etalon, s-a constatat că în proba de apă potabilă CC2 au fost prezenți următorii anioni și cationi: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .

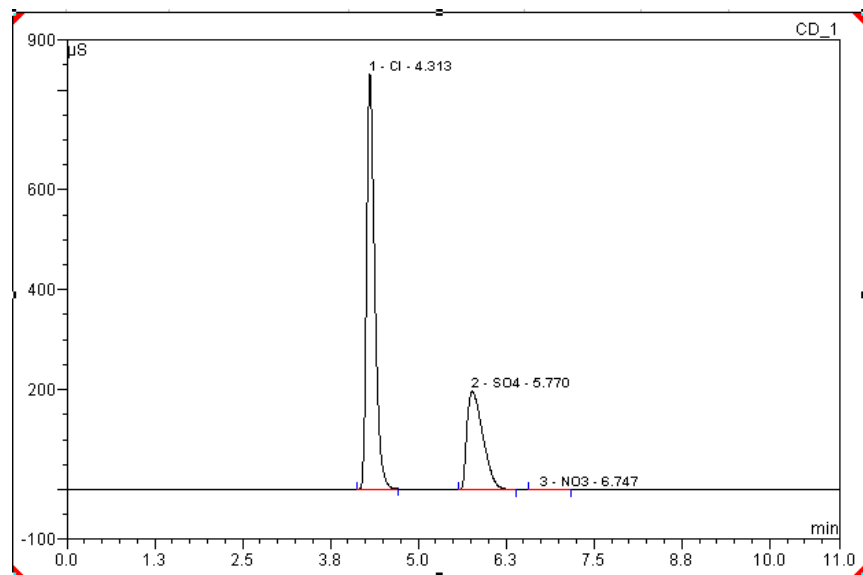


Figura II.89. Cromatograma pentru proba CC2 – anioni

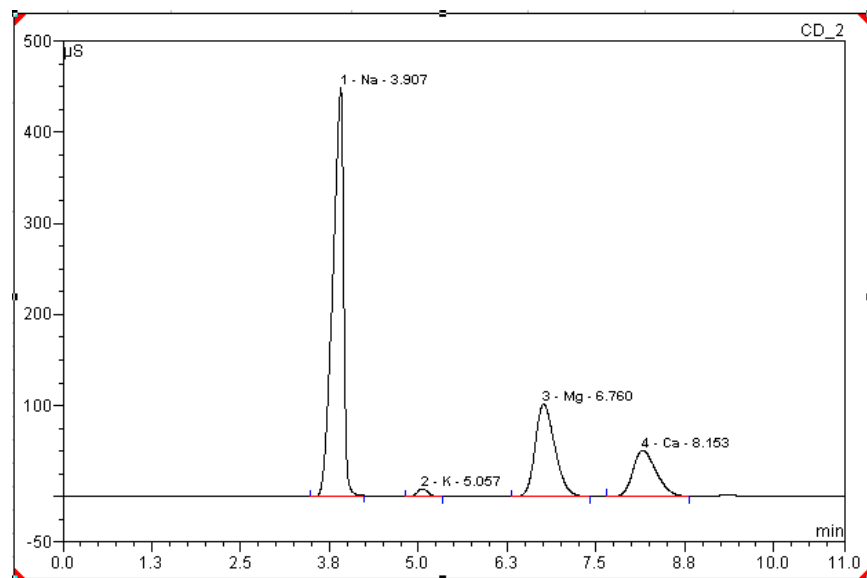


Figura II.90. Cromatograma pentru proba CC2 – cationi

Analiza cantitativă a condus la rezultatele prezentate în tabelul II.63.

Tabel II.63. Timpii de retenție corespunzători anionilor și cationilor existenți în proba de apă potabilă CC2 analizată

Nr.Crt.	Timp retenție [min]	Anioni / Cationi	Înălțime pic [μS]	Aria [μS·min]	Aria [%]	Concentrație [mg/L]
1.	4,31	Cloruri, Cl ⁻	831,095	111,443	68,51	338,9
2.	5,77	Sulfați, SO ₄ ²⁻	196,117	51,117	31,43	211,1
3.	6,75	Nitrați, NO ₃ ⁻	0,618	0,097	31,43	0,5
4.	3,91	Sodiu, Na ⁺	448,035	78,685	59,81	270,5
5.	5,06	Potasiu, K ⁺	8,505	1,431	1,09	10,6
6.	6,76	Magneziu, Mg ²⁺	101,336	32,324	24,57	61,3
7.	8,15	Calciu, Ca ²⁺	50,593	19,129	14,54	54,7

Cromatogramele obținute în urma analizei pentru proba CC3 sunt prezentate în figurile II.91– II.92:

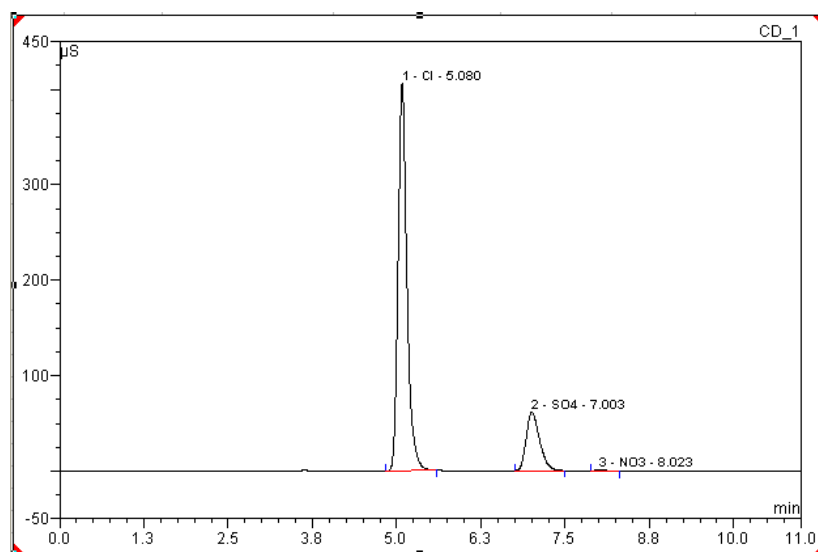


Figura II.91. Cromatograma pentru proba CC3 – anioni

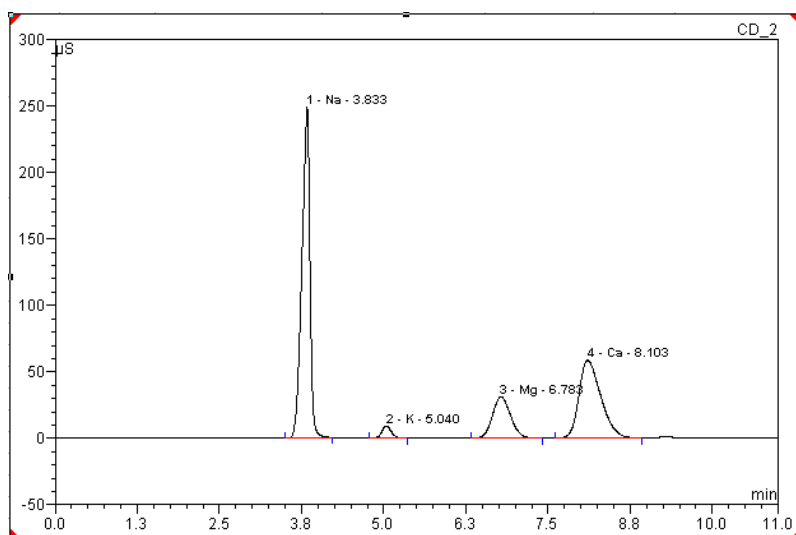


Figura II.92. Cromatograma pentru proba CC3 – cationi

După cum se observă în figurile II.91 – II.92 corelat cu datele din tabelele II.7, II. 26 și figurile II.18, II.35 și II.36 corespunzătoare soluțiilor etalon, s-a constatat că în proba de apă potabilă CC3 au fost prezenți următorii anioni și cationi: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . Analiza cantitativă a condus la rezultatele prezentate în tabelul II.64.

Tabel II.64. Timpii de retenție corespunzători anionilor și cationilor existenți în proba de apă potabilă CC3 analizată

Nr.Crt.	Timp retenție [min]	Anioni / Cationi	Înălțime pic [μS]	Aria [μS·min]	Aria [%]	Concentrație [mg/L]
1.	5,08	Cloruri, Cl^-	405,461	61,905	81,30	182,7
2.	7,00	Sulfați, SO_4^{2-}	61,087	14,082	18,49	57,7
3.	8,02	Nitrați, NO_3^-	0,903	0,161	0,21	0,9
4.	3,83	Sodiu, Na^+	248,9	35,325	51,10	120,9
5.	5,04	Potasiu, K^+	9,134	1,530	2,21	7,7

Nr.Crt.	Timp retenție [min]	Anioni / Cationi	Înălțime pic [μS]	Aria [μS·min]	Aria [%]	Concentrație [mg/L]
6.	6,78	Magneziu, Mg ²⁺	31,008	9,864	14,27	17,6
7.	8,10	Calciu, Ca ²⁺	58,410	22,408	32,42	62,9

2. Determinarea concentrației anionilor și a cationilor din zona (regiunea) de Sud a Ciprului – probele CS1, CS2 și CS3 [201,202]

Cromatogramele obținute în urma analizei pentru proba CS1 sunt prezentate în figurile II.93– II.94:

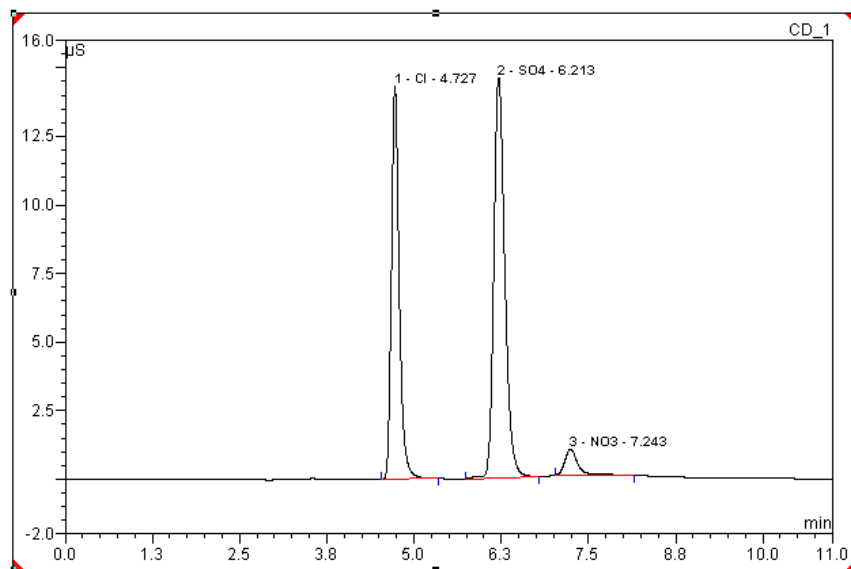


Figura II.93. Cromatograma pentru proba CS1 – anioni

După cum se observă în figurile II.93 – II.94 corelat cu datele din tabelele II.7, II. 26 și figurile II.18, II.35 și II.36 corespunzătoare soluțiilor etalon, s-a constatat că în proba de apă potabilă CS1 au fost prezenți următorii anioni și cationi: Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺.

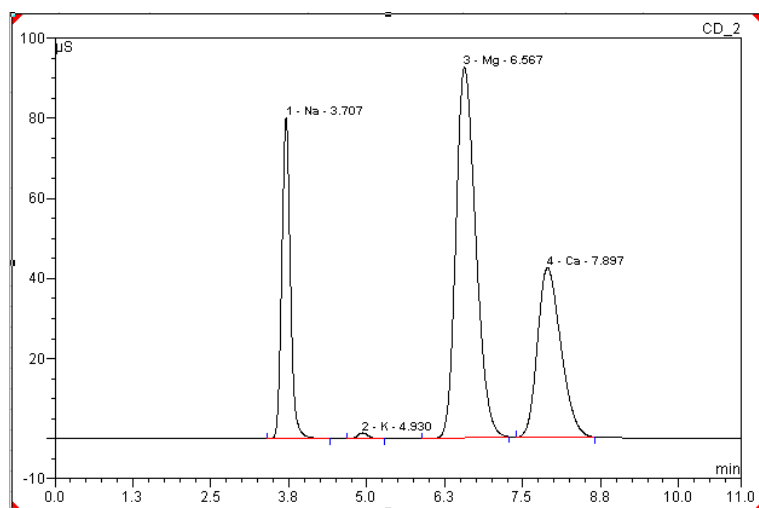


Figura II.94. Cromatograma pentru proba CS1 – cationi

Analiza cantitativă a condus la rezultatele prezentate în tabelul II.65.

Tabel II.65. Timpii de retenție corespunzători anionilor și cationilor existenți în proba de apă potabilă CS1 analizată

Nr.Crt.	Timp retenție [min]	Anioni / Cationi	Înălțime pic [μS]	Aria [μS·min]	Aria [%]	Concentrație [mg/L]
1.	4,79	Cloruri, Cl ⁻	141,949	19,696	41,35	65,0
2.	6,08	Sulfați, SO ₄ ²⁻	130,802	26,051	54,69	118,8
3.	7,15	Nitrați, NO ₃ ⁻	10,387	1,889	3,97	11,0
4.	3,71	Sodiu, Na ⁺	80,069	12,789	19,55	46,7
5.	4,93	Potasiu, K ⁺	1,418	0,271	0,41	1,5
6.	6,57	Magneziu, Mg ²⁺	92,502	34,003	52,03	65,3
7.	7,89	Calciu, Ca ²⁺	42,276	18,312	28,00	54,8

Cromatogramele obținute în urma analizei pentru proba CS2 sunt prezentate în figurile II.95– II.96:

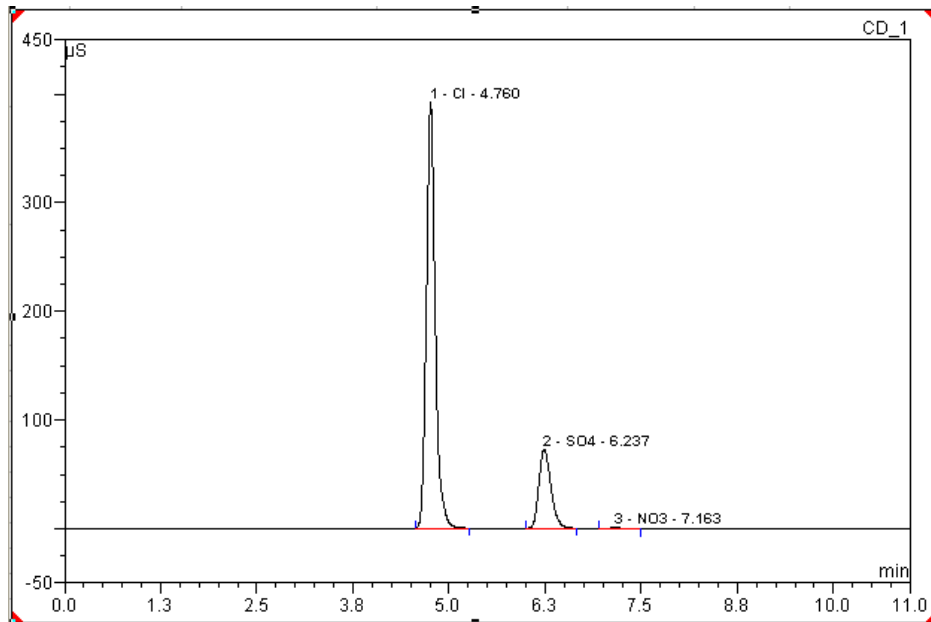


Figura II.95. Cromatograma pentru proba CS2 – anioni

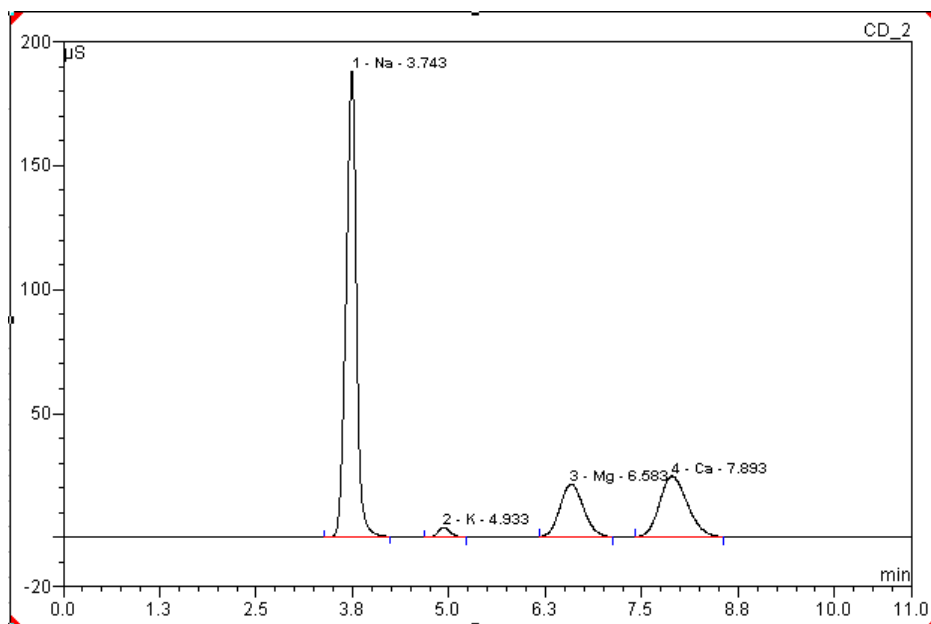


Figura II.96. Cromatograma pentru proba CS2 – cationi

Analiza cantitativă a condus la rezultatele prezentate în tabelul II.66.

Tabelul II.66. Timpii de retenție corespunzători anionilor și cationilor existenți în proba de apă potabilă CS2 analizată

Nr.Crt.	Timp retenție [min]	Anioni / Cationi	Înălțime pic [μS]	Aria [μS·min]	Aria [%]	Concentrație [mg/L]
1.	4,76	Cloruri, Cl ⁻	392,448	52,575	79,68	162,4
2.	6,24	Sulfați, SO ₄ ²⁻	72,710	13,253	20,09	57,2
3.	7,16	Nitrați, NO ₃ ⁻	0,925	0,155	0,23	0,9
4.	3,74	Sodiu, Na ⁺	187,94	29,293	61,41	111,9
5.	4,93	Potasiu, K ⁺	3,804	0,698	1,46	3,6
6.	6,58	Magneziu, Mg ²⁺	21,258	7,520	15,76	14,3
7.	7,89	Calciu, Ca ²⁺	24,440	10,192	21,37	29,9

Cromatogramele obținute în urma analizei pentru proba CS3 sunt prezentate în figurile II.97– II.98:

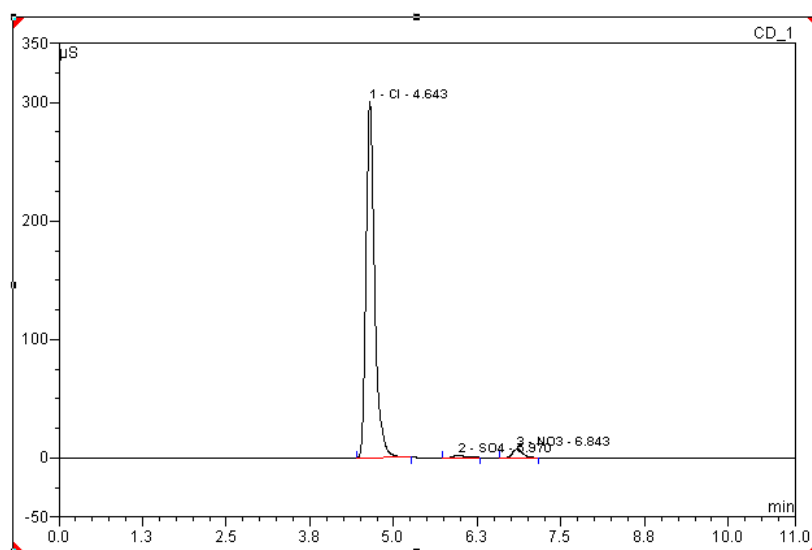


Figura II.97. Cromatograma pentru proba CS3 – anioni

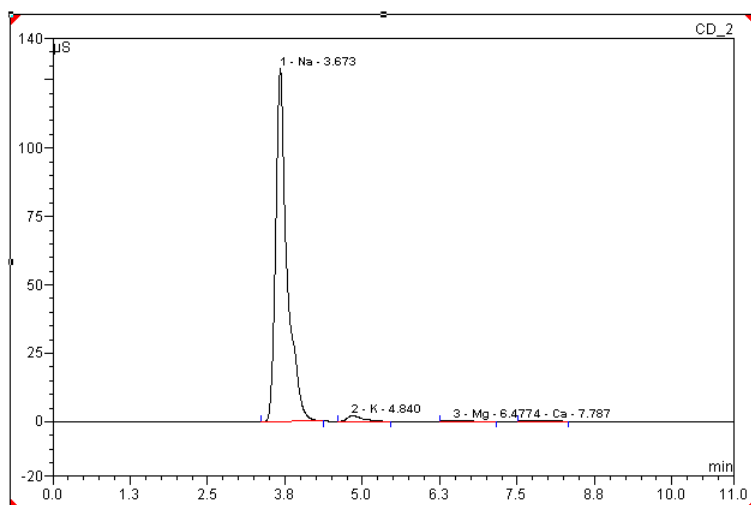


Figura II.98. Cromatograma pentru proba CS3 – cationi

Analiza cantitativă a condus la rezultatele prezentate în tabelul II.67.

Tabelul II.67. Timpii de retenție corespunzători anionilor și cationilor existenți în proba de apă potabilă CS3 analizată

Nr.Crt.	Timp retenție (min)	Anioni / Cationi	Înălțime pic (µS)	Aria (µS · min)	Aria (%)	Concentrație (mg/L)
1.	4,64	Cloruri, Cl ⁻	300,452	44,641	96,29	141,0
2.	5,97	Sulfăți, SO ₄ ²⁻	2,337	0,339	0,86	1,8
3.	6,84	Nitrați, NO ₃ ⁻	7,321	1,320	2,85	7,7
4.	3,67	Sodiu, Na ⁺	128,920	27,512	96,94	92,8
5.	4,84	Potasiu, K ⁺	2,211	0,610	2,15	3,2
6.	6,48	Magneziu, Mg ²⁺	0,273	0,105	0,37	0,2
7.	7,78	Calciu, Ca ²⁺	0,455	0,224	0,79	0,6

3. Determinarea concentrației anionilor și a cationilor din zona (regiunea) de Vest a Ciprului – probele CV1, CV2 și CV3 [201,202].

Cromatogramele obținute în urma analizei pentru proba CV1 sunt prezentate în figurile II.99– II.100:

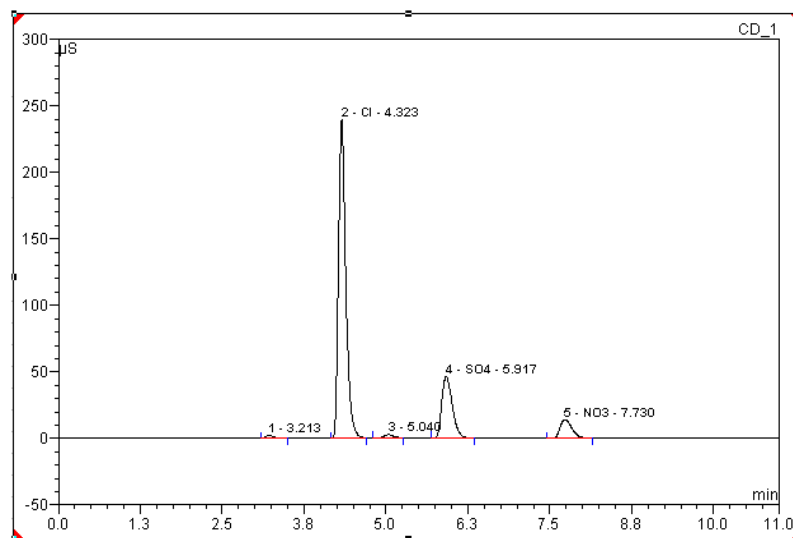


Figura II.99. Cromatograma pentru proba CV1 – anioni

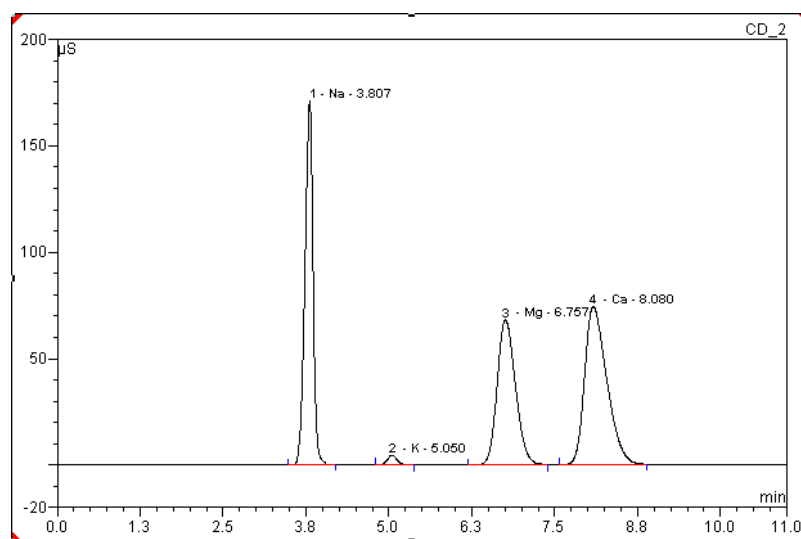


Figura II.100. Cromatograma pentru proba CV1 – cationi

Analiza cantitativă a condus la rezultatele prezentate în tabelul II.68.

Tabel II.68. Timpii de retenție corespunzători anionilor și cationilor existenți în proba de apă potabilă CV1 analizată

Nr.Crt.	Timp retenție [min]	Anioni / Cationi	Înălțime pic [μS]	Aria [μS·min]	Aria [%]	Concentrație [mg/L]
1.	4,32	Cloruri, Cl ⁻	239,777	31,140	71,62	93,9
2.	5,92	Sulfați, SO ₄ ²⁻	46.534	8,624	19,83	33,5
3.	7,73	Nitrați, NO ₃ ⁻	14,066	2,972	6,84	14,4
4.	3,81	Sodiu, Na ⁺	171,034	24,256	32,01	82,5
5.	5,05	Potasiu, K ⁺	4,433	0,755	1,00	3,8
6.	6,76	Magneziu, Mg ²⁺	68,162	21,700	28,63	40,2
7.	8,08	Calciu, Ca ²⁺	76,67	29,22	37,76	81,5

Cromatogramele obținute în urma analizei pentru proba CV2 sunt prezentate în figurile II.101– II.102:

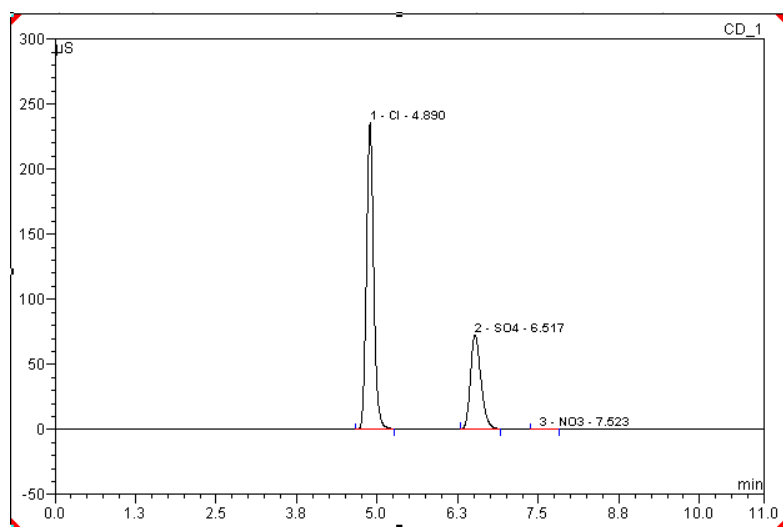


Figura II.101. Cromatograma pentru proba CV2 – anioni

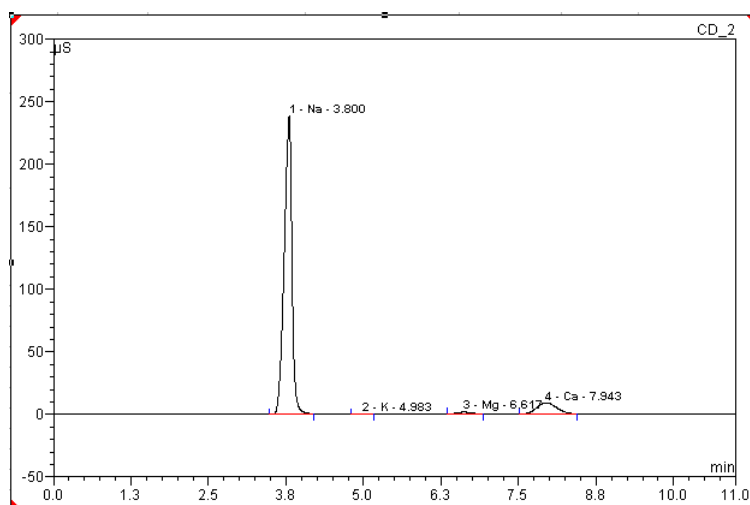


Figura II.102. Cromatograma pentru proba CV2 – cationi

Analiza cantitativă a condus la rezultatele prezentate în tabelul II.69.

Tabelul II.69. Timpii de retenție corespunzători anionilor și cationilor existenți în proba de apă potabilă CV2 analizată

Nr.Crt.	Timp retenție [min]	Anioni / Cationi	Înălțime pic [µS]	Aria [µS·min]	Aria [%]	Concentrație [mg/L]
1.	4,89	Cloruri, Cl ⁻	235,215	30,410	68,97	99,4
2.	6,52	Sulfați, SO ₄ ²⁻	72,122	13,583	30,81	61,5
3.	7,52	Nitrați, NO ₃ ⁻	0,657	0,101	0,23	0,6
4.	3,80	Sodiu, Na ⁺	238,823	34,594	89,62	117,4
5.	4,98	Potasiu, K ⁺	0,273	0,044	0,11	0,2
6.	6,62	Magneziu, Mg ²⁺	1,689	0,481	1,25	1,0
7.	7,94	Calciu, Ca ²⁺	9,050	3,484	9,03	9,8

Cromatogramele obținute în urma analizei pentru proba CV3 sunt prezentate în figurile II.103– II.104:

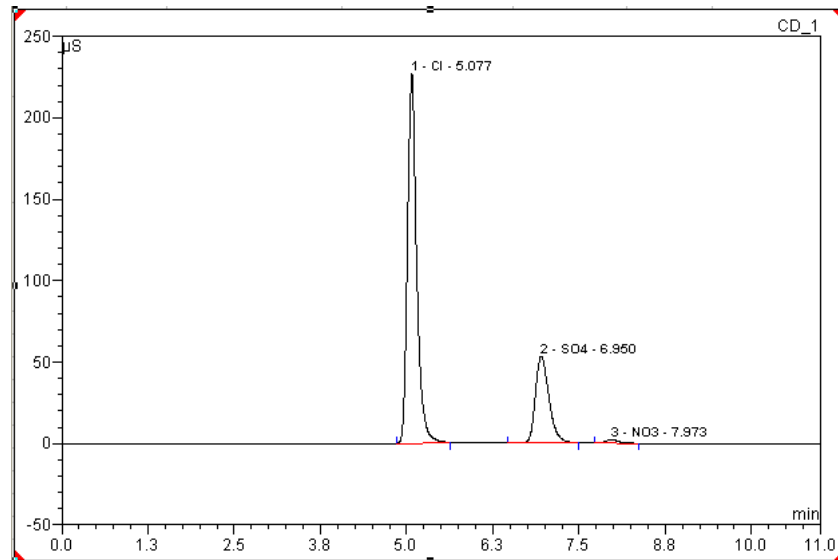


Figura II.103. Cromatograma pentru proba CV3 – anioni

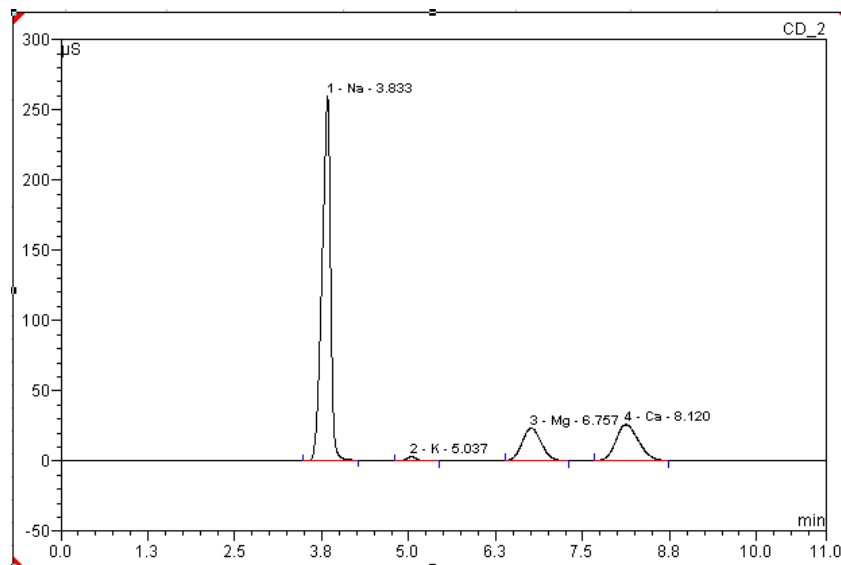


Figura II.104. Cromatograma pentru proba CV3 – cationi

Analiza cantitativă a condus la rezultatele prezentate în tabelul II.70.

Tabelul II.70. Timpii de retenție corespunzători anionilor și cationilor existenți în proba de apă potabilă CV3 analizată

Nr.Crt.	Timp retenție [min]	Anioni / Cationi	Înălțime pic [μS]	Aria [μS·min]	Aria [%]	Concentrație [mg/L]
1.	5,08	Cloruri, Cl ⁻	227,152	35,099	73,65	93,6
2.	6,95	Sulfați, SO ₄ ²⁻	53,362	12,095	25,38	50,7
3.	7,97	Nitrați, NO ₃ ⁻	2,188	0,460	0,97	2,5
4.	3,83	Sodiu, Na ⁺	259,459	36,976	67,78	117,3
5.	5,04	Potasiu, K ⁺	2,794	0,469	0,86	3,3
6.	6,76	Magneziu, Mg ²⁺	23,201	7,380	13,53	13,8
7.	8,12	Calciu, Ca ²⁺	25,947	10,117	18,15	28,2

În urma prelucrării datelor obținute în cadrul determinărilor experimentale efectuate sunt prezentate valorile pH-ului și ale conductivității electrice pentru toate probele analizate din zonele (regiunile) ambelor țări. Acestea pot fi comparate cu valorile admise pentru cei doi parametri în conformitate cu Directiva 98/83/EC.

Tabel II.71. Evoluția parametrilor fizico-chimici în probele de apă analizate

ROMÂNIA					
Nr.Crt.	Sursă	Valoare pH	Limite pH Directiva 98/83/EC	Valoare conductivitate electrică, [μS/cm]	Limite conductivitate electrică, [μS/cm] Directiva 98/83/EC
1.	RN1	7,15	6,5 – 9,5	694	2500
2.	RN2	8,25		737,5	
3.	RN3	7,42		701,4	

Nr.Crt.	Sursă	Valoare pH	Limite pH Directiva 98/83/EC	Valoare conductivitate electrică, [μS/cm]	Limite conductivitate electrică, [μS/cm] Directiva 98/83/EC
4.	RV1	7,76	6,5 – 9,5	181	2500
5.	RV2	7,44		723	
6.	RV3	7,56		794	
7.	RC1	7,79		237,9	
8.	RC2	7,92		383,5	
9.	RC3	8,01		180,7	
CIPRU					
Nr.Crt.	Sursă	Valoare pH	Limite pH Directiva 98/83/EC	Valoare conductivitate electrică, [μS/cm]	Limite conductivitate electrică, [μS/cm] Directiva 98/83/EC
10.	CC1	8,09	6,5 – 9,5	904	2500
11.	CC2	7,78		1988	
12.	CC3	7,40		1108	
13.	CS1	7,78		897	
14.	CS2	8,23		787	
15.	CS3	6,73		482	
16.	CV1	7,42		1097	
17.	CV2	8,23		621	
18.	CV3	8,10		825	

Analiza HPIC a apelor potabile din ambele țări a permis identificarea anionilor și cationilor din cele șase regiuni studiate după cum urmează [11,92,201,202]:

1. Analiza HPIC a elementelor minerale (anioni și cationi) - România

A.1. Zona (regiunea) de Nord

În cazul probei **RN1** s-au identificat trei anioni (cloruri, sulfati și nitrati), la timpul de retenție de 4,38 minute s-a obținut (arie) un procent de 35,84 % cloruri, la timpul de retenție

de 6,04 minute s-a obținut (arie) un procent de 44,85 % sulfatați, respectiv pentru timpul de retenție de 7,91 minute s-a obținut (arie) un procent de 19,06% nitrați (figura II.69). La timpul de retenție de 3,80 minute s-a obținut (arie) un procent de 11,44 % sodiu, la timpul de retenție de 5,06 minute s-a obținut (arie) un procent de 0,93 % potasiu, la timpul de retenție 6,81 minute s-a obținut (arie) un procent de 13,29 % magneziu, respectiv pentru timpul de retenție de 8,09 minute s-a obținut (arie) un procent de 74,04 % calciu (figura II.70). De asemenea din tabelul II.71 se poate observa că valorile pH-ului și ale conductivității electrice în cazul probei RN1 nu depășesc limitele impuse de directiva 98/83/EC.

În cazul probei **RN2** s-au identificat trei anioni (cloruri, sulfatați și nitrați), la timpul de retenție de 4,67 minute s-a obținut (arie) un procent de 79,31 % cloruri, la timpul de retenție de 5,97 minute s-a obținut (arie) un procent de 20,57 % sulfatați, respectiv pentru timpul de retenție de 6,91 minute s-a obținut (arie) un procent de 0,12 % nitrați (figura II.71). La timpul de retenție de 3,71 minute s-a obținut (arie) un procent de 60,52 % sodiu, la timpul de retenție de 4,90 minute s-a obținut (arie) un procent de 1,38 % potasiu, la timpul de retenție de 6,49 minute s-a obținut (arie) un procent de 15,57 % magneziu, respectiv pentru timpul de retenție de 7,77 minute s-a obținut (arie) un procent de 22,79 % calciu (figura II.72). Valorile experimentale obținute pentru analiza pH-ului și a conductivității (tabel II.71) nu depășesc limitele impuse de directiva 98/83/EC.

În cazul probei **RN3** s-au identificat trei anioni (cloruri, sulfatați și nitrați), la timpul de retenție de 4,26 minute s-a obținut (arie) un procent de 72,73 % cloruri, la timpul de retenție de 5,67 minute s-a obținut (arie) un procent de 26,50 % sulfatați, respectiv la timpul de retenție 7,54 minute s-a obținut (arie) un procent de 0,10 % nitrați (figura II.73). În cazul cationilor în proba RN3 s-au identificat patru cationi (sodiu, potasiu, magneziu, calciu), la timpul de retenție de 3,80 minute s-a obținut (arie) un procent de 54,09 % sodiu, la timpul de retenție de 4,97 minute s-a obținut (arie) un procent de 1,01 % potasiu, la timpul de retenție de 6,54 minute s-a obținut (arie) un procent de 28,43 % magneziu, respectiv la timpul de retenție 7,87 minute s-a obținut (arie) un procent de 16,48 % calciu (figura II.74). Valorile experimentale obținute în urma analizei pH-ului și a conductivității nu depășesc limitele legale impuse de directiva 98/83/EC.

A.2. Zona (regiunea) de Vest

În cazul probei **RV1** s-au identificat trei anioni (cloruri, sulfatați și nitrați), la timpul de retenție de 4,38 minute s-a obținut (arie) un procent de 20,43 % cloruri, la timpul de retenție

de 6,10 minute s-a obținut (arie) un procent de 46,55 % sulfati, respectiv pentru timpul de retenție de 7,98 minute s-a obținut (arie) un procent de 33,02% nitrați (figura II.75). La timpul de retenție de 3,75 minute s-a obținut (arie) un procent de 4,35 % sodiu, la timpul de retenție de 5,07 minute s-a obținut (arie) un procent de 5,52 % potasiu, la timpul de retenție 6,83 minute s-a obținut (arie) un procent de 42,95 % magneziu, respectiv pentru timpul de retenție de 8,24 minute s-a obținut (arie) un procent de 47,10 % calciu (figura II.76). Valorile experimentale obținute în urma analizei pH-ului și a conductivității sunt prezentate în tabelul II.71. Valorile obținute nu depășesc limitele impuse de către directiva 98/83/EC.

În cazul probei **RV2** s-au identificat trei anioni (cloruri, sulfati și nitrați), la timpul de retenție de 4,81 minute s-a obținut (arie) un procent de 37,86 % cloruri, la timpul de retenție de 6,36 minute s-a obținut (arie) un procent de 35,47 % sulfati, respectiv pentru timpul de retenție de 7,30 minute s-a obținut (arie) un procent de 26,67 % nitrați (figura II.77). La timpul de retenție de 3,73 minute s-a obținut (arie) un procent de 22,04 % sodiu, la timpul de retenție de 4,97 minute s-a obținut (arie) un procent de 0,18 % potasiu, la timpul de retenție de 6,60 minute s-a obținut (arie) un procent de 31,26 % magneziu, respectiv pentru timpul de retenție de 7,88 minute s-a obținut (arie) un procent de 48,22 % calciu (figura II.78).

În cazul probei **RV3** s-au identificat trei anioni (cloruri, sulfati și nitrați), la timpul de retenție de 4,83 minute s-a obținut (arie) un procent de 71,41 % cloruri, la timpul de retenție de 6,41 minute s-a obținut (arie) un procent de 18,19 % sulfati, respectiv la timpul de retenție 7,35 minute s-a obținut (arie) un procent de 10,41 % minute nitrați (figura II.79). În cazul cationilor în proba RV3 s-au identificat patru cationi (sodiu, potasiu, magneziu, calciu), la timpul de retenție de 3,74 minute s-a obținut (arie) un procent de 24,07 % sodiu, la timpul de retenție de 4,97 minute s-a obținut (arie) un procent de 0,28 % potasiu, la timpul de retenție de 6,60 minute s-a obținut (arie) un procent de 31,09 % magneziu, respectiv la timpul de retenție 7,88 minute s-a obținut (arie) un procent de 46,35 % calciu (figura II.80).

A.3. Zona (regiunea) de Centru – probele RC1, RC2 și RC3

În cazul probei **RC1** s-au identificat trei anioni (cloruri, sulfati și nitrați), la timpul de retenție de 4,38 minute s-a obținut (arie) un procent de 51,65 % cloruri, la timpul de retenție de 6,09 minute s-a obținut (arie) un procent de 43,43 % sulfati, respectiv pentru timpul de retenție de 8,01 minute s-a obținut (arie) un procent de 4,31 % nitrați (figura II.81). La timpul de retenție de 3,76 minute s-a obținut (arie) un procent de 9,61 % sodiu, la timpul de retenție de 5,07 minute s-a obținut (arie) un procent de 3,73 % potasiu, la timpul de retenție 6,84

minute s-a obținut (arie) un procent de 9,76 % magneziu, respectiv pentru timpul de retenție de 8,18 minute s-a obținut (arie) un procent de 76,49 % calciu (figura II.82).

În cazul probei **RC2** s-au identificat trei anioni (cloruri, sulfati și nitrati), la timpul de retenție de 4,78 minute s-a obținut (arie) un procent de 62,85 % cloruri, la timpul de retenție de 6,34 minute s-a obținut (arie) un procent de 29,90 % sulfati, respectiv pentru timpul de retenție de 7,28 minute s-a obținut (arie) un procent de 7,25 % nitrati (figura II.83). La timpul de retenție de 3,73 minute s-a obținut (arie) un procent de 43,74 % sodiu, la timpul de retenție de 4,96 minute s-a obținut (arie) un procent de 0,47 % potasiu, la timpul de retenție de 6,64 minute s-a obținut (arie) un procent de 25,38 % magneziu, respectiv pentru timpul de retenție de 7,97 minute s-a obținut (arie) un procent de 30,41 % calciu (figura II.84).

În cazul probei **RC3** s-au identificat trei anioni (cloruri, sulfati și nitrati), la timpul de retenție de 4,78 minute s-a obținut (arie) un procent de 49,61 % cloruri, la timpul de retenție de 6,36 minute s-a obținut (arie) un procent de 43,32 % sulfati, respectiv la timpul de retenție 7,29 minute s-a obținut (arie) un procent de 7,06 % nitrati (figura II.85). În cazul cationilor în proba RC3 s-au identificat patru cationi (sodiu, potasiu, magneziu, calciu), la timpul de retenție de 3,71 minute s-a obținut (arie) un procent de 30,28 % sodiu, la timpul de retenție de 4,96 minute s-a obținut (arie) un procent de 0,07% potasiu, la timpul de retenție de 6,65 minute s-a obținut (arie) un procent de 26,85 % magneziu, respectiv la timpul de retenție 7,98 minute s-a obținut (arie) un procent de 42,80 % calciu (figura II.86). Valorile experimentale obținute în urma analizei pH-ului și a conductivității sunt prezentate în tabelul II.71, ele nu depășesc limitele impuse de către directiva 98/83/EC.

2. Analiza HPIC a elementelor minerale (anioni și cationi) - Cipru

B1. Zona (regiunea) de Centru – probele CC1, CC2 și CC3

În cazul probei **CC1** s-au identificat trei anioni (cloruri, sulfati și nitrati), la timpul de retenție de 4,32 minute s-a obținut (arie) un procent de 80,12 % cloruri, la timpul de retenție de 5,91 minute s-a obținut (arie) un procent de 19,81 % sulfati, respectiv pentru timpul de retenție de 6,78 minute s-a obținut (arie) un procent de 0,07 % nitrati (figura II.87). La timpul de retenție de 3,83 minute s-a obținut (arie) un procent de 63,96 % sodiu, la timpul de retenție de 5,04 minute s-a obținut (arie) un procent de 1,61 % potasiu, la timpul de retenție 6,77 minute s-a obținut (arie) un procent de 14,05 % magneziu, respectiv pentru timpul de retenție de 8,14 minute s-a obținut (arie) un procent de 20,72 % calciu (figura II.88).

În cazul probei **CC2** s-au identificat trei anioni (cloruri, sulfatați și nitrați), la timpul de retenție de 4,31 minute s-a obținut (arie) un procent de 68,51 % cloruri, la timpul de retenție de 5,77 minute s-a obținut (arie) un procent de 31,43 % sulfatați, respectiv pentru timpul de retenție de 6,75 minute s-a obținut (arie) un procent de 31,43 % nitrați (figura II.89). La timpul de retenție de 3,91 minute s-a obținut (arie) un procent de 59,81 % sodiu, la timpul de retenție de 5,06 minute s-a obținut (arie) un procent de 1,09 % potasiu, la timpul de retenție de 6,76 minute s-a obținut (arie) un procent de 24,57 % magneziu, respectiv pentru timpul de retenție de 8,15 minute s-a obținut (arie) un procent de 14,54 % calciu (figura II.90).

În cazul probei **CC3** s-au identificat trei anioni (cloruri, sulfatați și nitrați), la timpul de retenție de 5,08 minute s-a obținut (arie) un procent de 81,30 % cloruri, la timpul de retenție de 7,00 minute s-a obținut (arie) un procent de 18,49 % sulfatați, respectiv la timpul de retenție 8,02 minute s-a obținut (arie) un procent de 0,21 % nitrați (figura II.91). În cazul cationilor în proba **CC3** s-au identificat patru cationi (sodiu, potasiu, magneziu, calciu), la timpul de retenție de 3,83 minute s-a obținut (arie) un procent de 51,10 % sodiu, la timpul de retenție de 5,04 minute s-a obținut (arie) un procent de 2,21 % potasiu, la timpul de retenție de 6,78 minute s-a obținut (arie) un procent de 14,27 % magneziu, respectiv la timpul de retenție 8,10 minute s-a obținut (arie) un procent de 32,42 % calciu (figura II.92).

B2. Zona (regiunea) de Sud – probele CS1, CS2 și CS3

În cazul probei **CS1** s-au identificat trei anioni (cloruri, sulfatați și nitrați), la timpul de retenție de 4,79 minute s-a obținut (arie) un procent de 41,35 % cloruri, la timpul de retenție de 6,08 minute s-a obținut (arie) un procent de 54,69 % sulfatați, respectiv pentru timpul de retenție de 7,15 minute s-a obținut (arie) un procent de 3,97 % nitrați (figura II.93). La timpul de retenție de 3,71 minute s-a obținut (arie) un procent de 19,55 % sodiu, la timpul de retenție de 4,93 minute s-a obținut (arie) un procent de 0,41 % potasiu, la timpul de retenție 6,57 minute s-a obținut (arie) un procent de 52,03 % magneziu, respectiv pentru timpul de retenție de 7,89 minute s-a obținut (arie) un procent de 28,00 % calciu (figura II.94).

În cazul probei **CS2** s-au identificat trei anioni (cloruri, sulfatați și nitrați), la timpul de retenție de 4,76 minute s-a obținut (arie) un procent de 79,68 % cloruri, la timpul de retenție de 6,24 minute s-a obținut (arie) un procent de 20,09 % sulfatați, respectiv pentru timpul de retenție de 7,16 minute s-a obținut (arie) un procent de 0,23 % nitrați (figura II.95). La timpul de retenție de 3,74 minute s-a obținut (arie) un procent de 61,41 % sodiu, la timpul de retenție de 4,93 minute s-a obținut (arie) un procent de 1,46 % potasiu, la timpul de retenție de 6,58

minute s-a obținut (arie) un procent de 15,76 % magneziu, respectiv pentru timpul de retenție de 7,89 minute s-a obținut (arie) un procent de 21,37 % calciu (figura II.96).

În cazul probei **CS3** s-au identificat trei anioni (cloruri, sulfatați și nitrați), la timpul de retenție de 4,64 minute s-a obținut (arie) un procent de 96,29 % cloruri, la timpul de retenție de 5,97 minute s-a obținut (arie) un procent de 0,86 % sulfatați, respectiv la timpul de retenție de 6,84 minute s-a obținut (arie) un procent de 2,85 % nitrați (figura II.97). În cazul cationilor în proba CC3 s-au identificat patru cationi (sodiu, potasiu, magneziu, calciu), la timpul de retenție de 3,67 minute s-a obținut (arie) un procent de 96,94 % sodiu, la timpul de retenție de 4,84 minute s-a obținut (arie) un procent de 2,15 % potasiu, la timpul de retenție de 6,48 minute s-a obținut (arie) un procent de 0,37 % magneziu, respectiv la timpul de retenție 7,78 minute s-a obținut (arie) un procent de 0,79 % calciu (figura II.98).

B3. Zona (regiunea) de Vest – probele CV1, CV2 și CV3

În cazul probei **CV1** s-au identificat trei anioni (cloruri, sulfatați și nitrați), la timpul de retenție de 4,32 minute s-a obținut (arie) un procent de 71,62 % cloruri, la timpul de retenție de 5,92 minute s-a obținut (arie) un procent de 19,83 % sulfatați, respectiv pentru timpul de retenție de 7,73 minute s-a obținut (arie) un procent de 6,84 % nitrați (figura II.99). La timpul de retenție de 3,81 minute s-a obținut (arie) un procent de 32,01 % sodiu, la timpul de retenție de 5,05 minute s-a obținut (arie) un procent de 1,00 % potasiu, la timpul de retenție 6,76 minute s-a obținut (arie) un procent de 28,63 % magneziu, respectiv pentru timpul de retenție de 8,08 minute s-a obținut (arie) un procent de 37,76 % calciu (figura II.100).

În cazul probei **CV2** s-au identificat trei anioni (cloruri, sulfatați și nitrați), la timpul de retenție de 4,89 minute s-a obținut (arie) un procent de 68,97 % cloruri, la timpul de retenție de 6,52 minute s-a obținut (arie) un procent de 30,81 % sulfatați, respectiv pentru timpul de retenție de 7,52 minute s-a obținut (arie) un procent de 0,23 % nitrați (figura II.101). La timpul de retenție de 3,80 minute s-a obținut (arie) un procent de 89,62 % sodiu, la timpul de retenție de 4,98 minute s-a obținut (arie) un procent de 0,11 % potasiu, la timpul de retenție de 6,62 minute s-a obținut (arie) un procent de 1,25 % magneziu, respectiv pentru timpul de retenție de 7,94 minute s-a obținut (arie) un procent de 9,03 % calciu (figura II.102).

În cazul probei **CV3** s-au identificat trei anioni (cloruri, sulfatați și nitrați), la timpul de retenție de 5,08 minute s-a obținut (arie) un procent de 73,65 % cloruri, la timpul de retenție de 6,95 minute s-a obținut (arie) un procent de 25,38 % sulfatați, respectiv la timpul de retenție 7,97 minute s-a obținut (arie) un procent de 0,97 % nitrați (figura II.103). În cazul cationilor în proba CC3 s-au identificat patru cationi (sodiu, potasiu, magneziu, calciu), la timpul de

retenție de 3,83 minute s-a obținut (arie) un procent de 67,78 % sodiu, la timpul de retenție de 5,04 minute s-a obținut (arie) un procent de 0,86 % potasiu, la timpul de retenție de 6,76 minute s-a obținut (arie) un procent de 13,53 % magneziu, respectiv la timpul de retenție 8,12 minute s-a obținut (arie) un procent de 18,15 % calciu (figura II.104). Valorile experimentale obținute în urma analizei pH-ului și a conductivității sunt prezentate în tabelul II.71. Valorile obținute nu depășesc limitele impuse de către directiva 98/83/EC.

În continuare sunt prezentate concluziile desprinse în urma examinării distribuțiilor prezentate, exprimate însă nu sub formă de arii relative, ci sub formă de concentrații (mg/L).

În figurile II.105 - II.110 sunt prezentate distribuțiile concentrației anionilor în apele potabile din sistemele publice de alimentare din cele două țări România și Cipru.

În urma examinării acestor distribuții se pot trage următoarele concluzii:

În zona de Nord a României (figura II.105) cel mai ridicat conținut de clor a fost determinat în cazul probei, RN3 (171,5 mg/L), pentru proba RN2 cantitatea de clor este de 157,6 mg/L, iar în proba RN1 cantitatea de clor este de 31,2 mg/L.

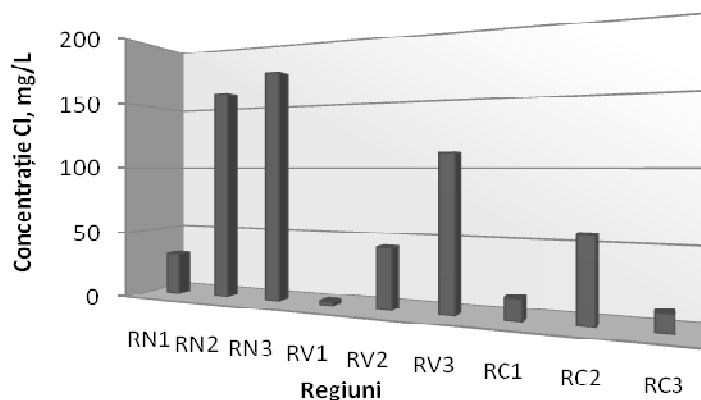


Figura II.105. Variația conținutului de cloruri funcție de regiuni (zone) – România

Cantitatea maximă de clor în cazul zonei de Vest a României a fost determinată în cazul probei RV3 (110,7 mg/L), 44,5 mg/L pentru proba RV2, iar cea mai mică cantitate, 2,8 mg/L, s-a înregistrat în cazul probei RV1.

În zona de Centru a României cantitatea maximă de clor a fost înregistrată la proba RC2 (58,0 mg/L), minimul s-a obținut în cazul probei RC3 (12,2 mg/L), iar proba RC1 a înregistrat o valoare de 14,8 mg/L.

În zona de Centru a Ciprului (figura II.106) cel mai ridicat conținut de clor a fost determinat în cazul probei, CC2 (338,9 mg/L), pentru proba CC1 cantitatea de clor este de 196,7 mg/L, iar în proba CC3 cantitatea de clor este de 182,7 mg/L. Cantitatea maximă de

clor în cazul zonei de Sud a fost determinată în cazul probei CS2 (162,4 mg/L), 141,0 mg/L pentru proba CS3, iar cea mai mică cantitate, 65,0 mg/L, s-a înregistrat în cazul probei CS1.

Cantitatea maximă de clor pentru zona de Vest a Ciprului a fost înregistrată la proba CV2 (99,4 mg/L), minimul s-a obținut în cazul probei CV3 (93,6 mg/L), iar proba CV1 a înregistrat o valoare de 93,9 mg/L.

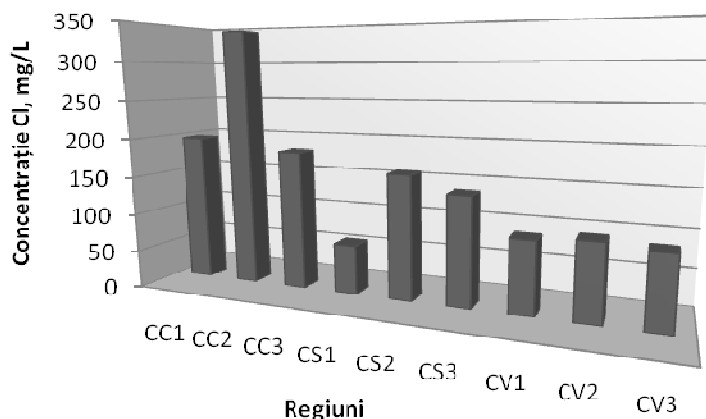


Figura II.106. Variația conținutului de cloruri funcție de regiuni (zone) – Cipru

În cazul celor două țări concentrația ionului de clor variază între 2,8 mg/L – 338,9 mg/L. Conform directivei de apă potabilă 98/83/EC se observă că în cazul Ciprului valoarea ionului de clor este depășită, limita fiind de 250 mg/L.

În România, în cazul ionului sulfat valorile determinate în zona de Nord au fost cuprinse între 52,2 – 84,7 mg/L, cu maxim la proba RN3 (84,7 mg/L) și minimul înregistrat a fost la proba RN1 (52,2 mg/L). Cantitatea cea mai mare de sulfat din zona de Vest a fost determinată în cazul probei RV2 (57,1 mg/L), iar minimul a fost înregistrat în cazul probei RV1 (8,6 mg/L).

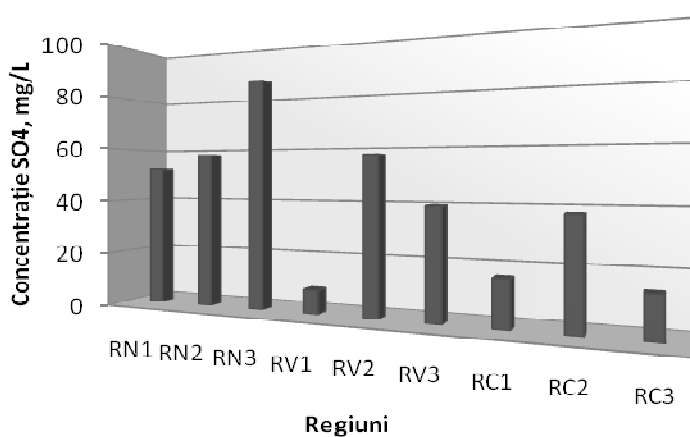


Figura II.107. Variația conținutului de sulfat funcție de regiuni (zone) – România

În cazul zonei de Centru (România) cantitatea maximă de sulfat a fost determinată în cazul probei RC2 (37,7 mg/L), proba RC1 (16,6 mg/L), iar minimul s-a înregistrat în cazul probei RC3 (14,6 mg/L).

În zona de Nord a României (figura II.107) cel mai ridicat conținut în sulfați a fost determinat în cazul probei RN3 (84,7 mg/L), iar minimul a fost determinat în cazul probei RV1 (8,6 mg/L).

În Cipru, în zona de Centru, sulfați prezintă valoarea maximă în cazul probei CC2 (211,1 mg/L), 65,2 mg/L pentru proba CC1, iar valoarea minimă a fost determinată în cazul probei CC3 (57,7 mg/L) (figura II.108).

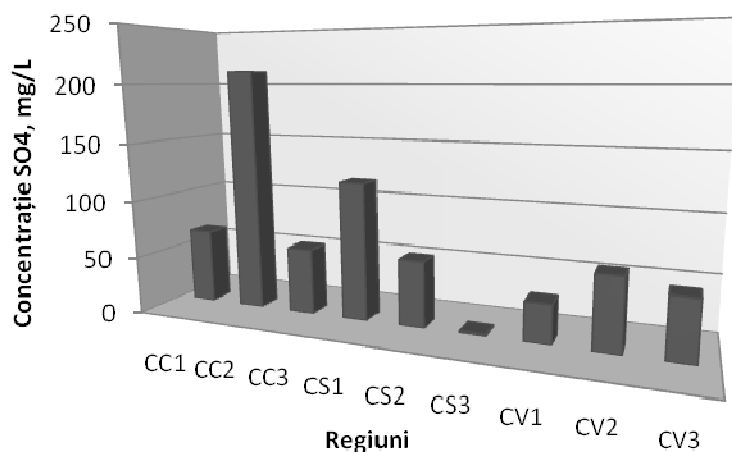


Figura II.108. Variația conținutului de sulfați funcție de regiuni (zone) - Cipru

Pentru zona de Sud (Cipru), sulfați prezintă valoarea maximă la proba CS1 (118,8 mg/L), pentru proba CS2 s-a obținut o cantitate de 57,2 mg/L, iar minimul determinat a fost în cazul probei CS3 (1,8 mg/L).

În zona de Vest a Ciprului valoarea maximă a ionului de sulfat s-a înregistrat la proba CV2 (61,5 mg/L), minimul la proba CV1 (33,5 mg/L), iar valoarea obținută pentru proba CV3 a fost de 50,7 mg/L.

Concentrația ionului de sulfat în cazul celor două țări variază între 1,8 mg/L – 211,1 mg/L. Conform directivei apei potabile 98/83/EC se observă că în nici o țară concentrația nu a fost depășită.

În cazul ionului nitrat, în România, maximul a fost înregistrat în zona de Nord pentru proba RN1 (0,8 mg/L), minimul fiind de 0,4 mg/L pentru proba RN2, iar în proba RN3 s-a identificat 0,6 mg/L. Cel mai ridicat conținut în nitrați a fost determinat în zona de Centru

pentru proba RC2 (11,9 mg/L), cel mai scăzut conținut fiind înregistrat în zona de Nord pentru proba RN2 (0,4 mg/L) (figura II.109).

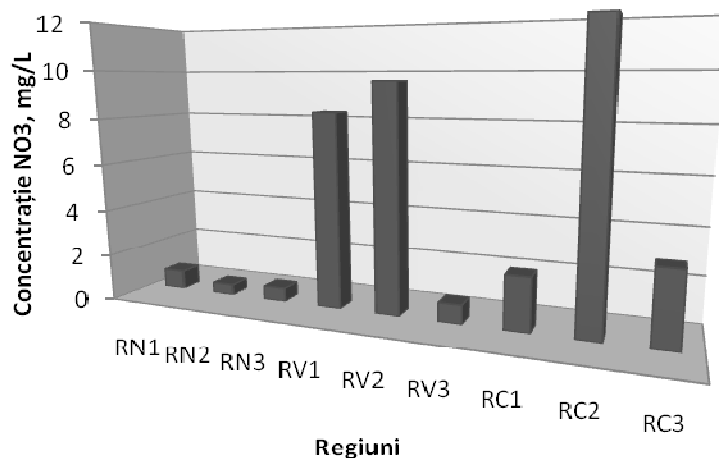


Figura II.109. Variația conținutului de nitrați funcție de regiuni (zone) – România

În Cipru, în zona de Vest s-a determinat valoarea maximă a ionului de nitrat (14,4 mg/L), iar minimul s-a înregistrat în zona de Centru 0,3 mg/L (figura II.110).

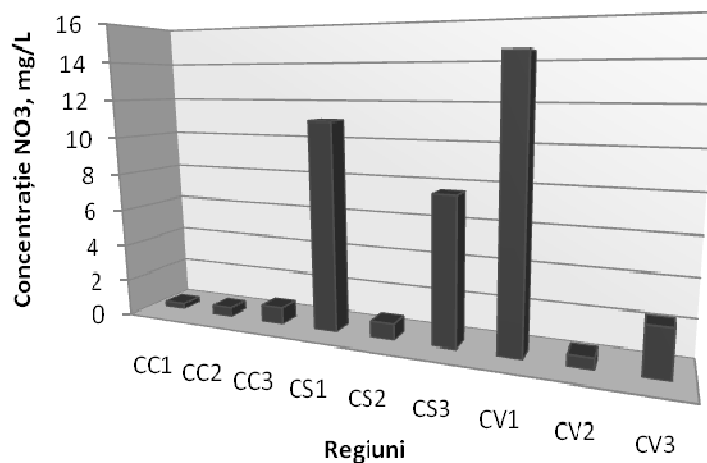


Figura II.110. Variația conținutului de nitrați funcție de regiuni (zone) – Cipru

Concentrația ionului de nitrat în cazul celor două țări variază între 0,3 mg/L – 14,4 mg/L. Conform directivei apei potabile 98/83/EC se observă că atât în cazul României cât și a Ciprului valoarea ionului de nitrat nu este depășită, limita fiind de 50 mg/L.

Proba cu cea mai mare cantitate de anioni determinată (figura II.111) se regăsește în zona de Centru a Ciprului, CC2 (550,4 mg/L), iar proba cu cantitatea cea mai mică de anioni este încadrată în zona de Vest a României, RV1 (19,8 mg/L).

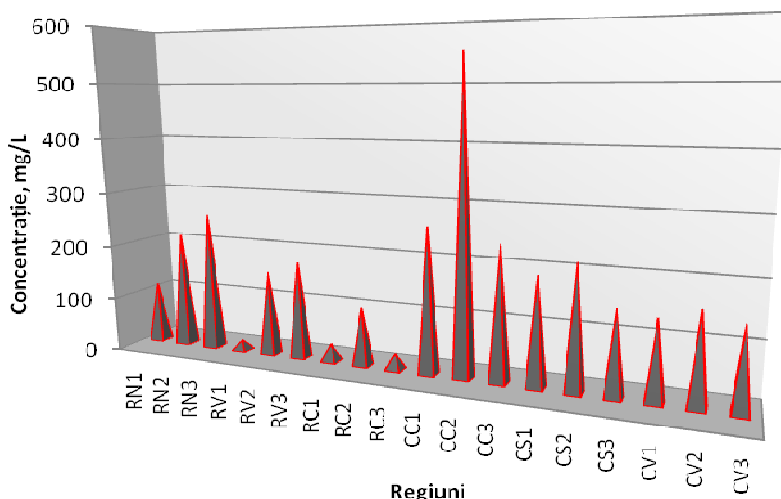


Figura II.111. Variația conținutului total de anioni funcție de regiuni (zone) în România și Cipru

În figurile II.112 - II.119 sunt prezentate distribuțiile concentrației cationilor în apele potabile din sistemele publice de alimentare din cele două țări România și Cipru.

În urma examinării acestor distribuții se pot trage următoarele concluzii:

În zona de Nord a României (figura II.112) cel mai ridicat conținut de sodiu a fost determinat în cazul probei RN3 (136,4 mg/L), pentru proba RN2 s-a obținut o cantitate de 99,7 mg/L, cel mai scăzut conținut de sodiu îl prezintă proba RN1 (19,2 mg/L).

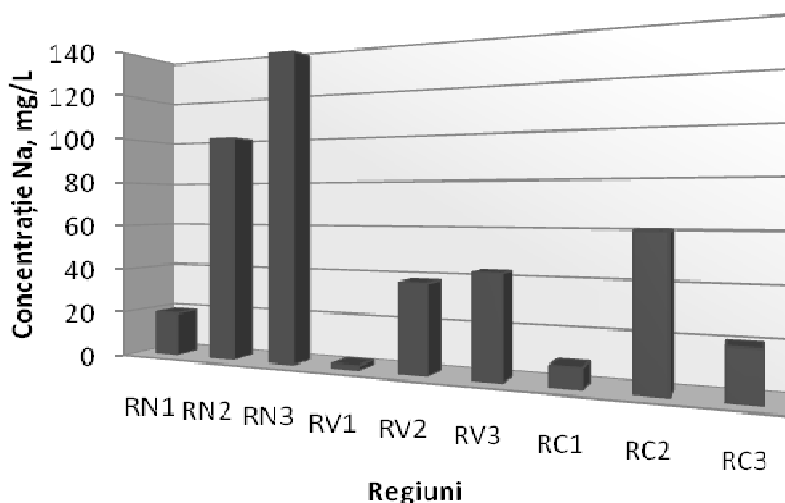


Figura II.112. Variația conținutului de sodiu funcție de regiuni (zone) – România

În zona de Vest a României, ionul de sodiu înregistrează maximul în cazul probei RV3 (42,9 mg/L), minimul a fost înregistrat în proba RV1 (2,0 mg/L), iar pentru proba RV2 s-a înregistrat o cantitate de 37,9 mg/L. În zona de Centru valoarea maximă a ionului de sodiu a fost determinată în cazul probei RC2 (60,2 mg/L), valoarea minimă fiind atinsă în cazul probei RC1 (8,5 mg/L), iar pentru proba RC3 s-a înregistrat o valoare de 19,9 mg/L.

În zona de Centru a Ciprului (figura II.113) cel mai ridicat conținut de sodiu a fost determinat în cazul probei, CC2 (270,5 mg/L), pentru proba CC1 cantitatea de sodiu este de 125,1 mg/L, iar în proba CC3 cantitatea de sodiu este de 120,9 mg/L.

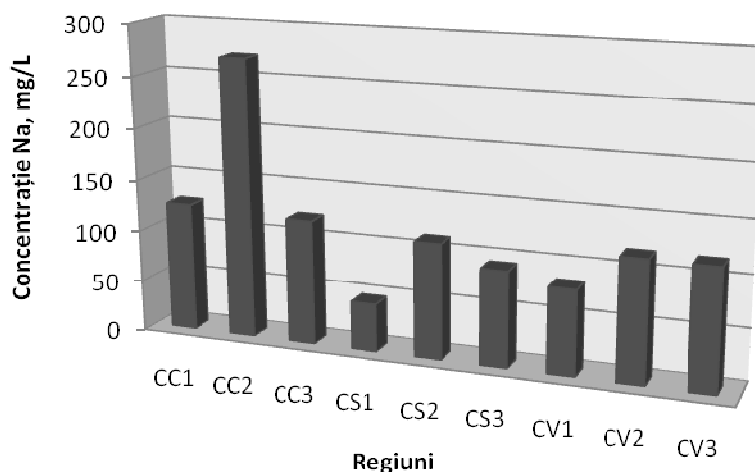


Figura II.113. Variația conținutului de sodiu funcție de regiuni (zone) – Cipru

Concentrația ionului de sodiu în cazul celor două țări variază între 2,0 mg/L – 270,5 mg/L. Conform directivei apei potabile 98/83/EC se observă că în cazul Ciprului valoarea ionului de sodiu este depășită, limita fiind de 200 mg/L.

În zona de Nord a României (figura II.114), valorile înregistrate au fost cuprinse între 2,4 - 4,3 mg/L, cu maxim la proba RN3 (4,3 mg/L) și minimul înregistrat a fost la proba RN1 (2,4 mg/L).

În zona de Vest a României, ionul de potasiu înregistrează maximul în cazul probei RV1 (3,9 mg/L), iar minimul s-a determinat la proba RV2 (0,5 mg/L). În zona de Centru valorile înregistrate au fost cuprinse între: < 0,07 mg/L – 5,1 mg/L.

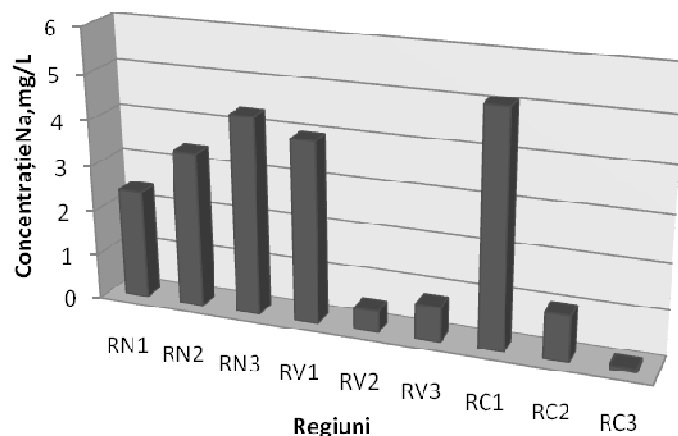


Figura II.114. Variația conținutului de potasiu funcție de regiuni (zone) – România

În Cipru, în zona de Centru valorile determinate pentru cationul potasiu (figura II.115) au fost cuprinse între 4,7 – 10,6 mg/L, cu maxim la proba CC2 (10,6 mg/L) și minimul la proba CC1 (4,7 mg/L).

Cantitatea cea mai mare de potasiu din zona de Sud a fost determinată în cazul probei CS2 (3,6 mg/L), iar minimul a fost înregistrat în cazul probei CS1 (1,5 mg/L). În zona de Vest valorile înregistrate au fost cuprinse între: 0,2 mg/L – 3,8 mg/L.

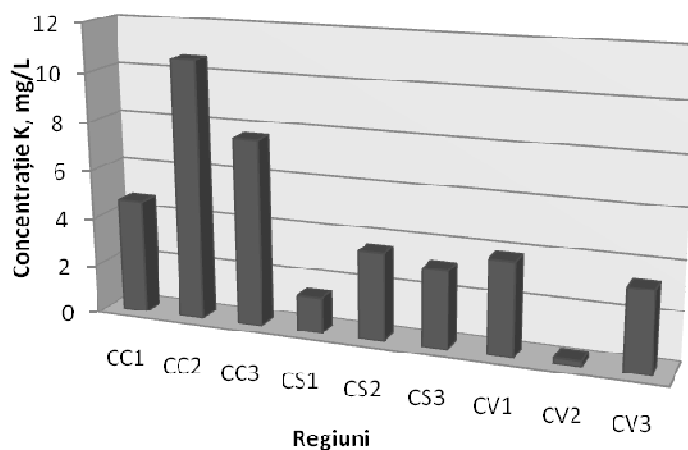


Figura II.115. Variația conținutului de potasiu funcție de regiuni (zone) – Cipru

Concentrația ionului de potasiu în cazul celor două țări variază între: < 0,07 mg/L – 10,6 mg/L.

În zona de Nord a României cel mai ridicat conținut de magneziu a fost determinat în cazul probei RN3 (38,6 mg/L), pentru proba RN2 s-a obținut o cantitate de 13,6 mg/L, cel mai scăzut conținut de sodiu îl prezintă proba RN1 (12,2 mg/L) (figura II.116).

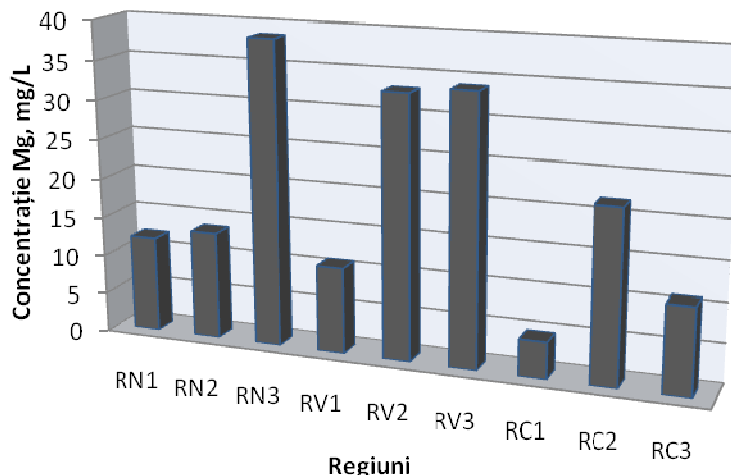


Figura II.116. Variația conținutului de magneziu funcție de regiuni (zone) – România

În zona de Vest a României, magneziu înregistrează maximum în cazul probei RV3 (33,9 mg/L), minimum a fost înregistrat în proba RV1 (10,9 mg/L), iar pentru proba RV2 s-a înregistrat o cantitate de 33,1 mg/L. În zona de Centru valorile înregistrate pentru cationul de magneziu variază între 4,7 mg/L – 21,8 mg/L.

În zona de Centru a Ciprului cel mai ridicat conținut de magneziu a fost determinat în cazul probei, CC2 (61,3 mg/L), pentru proba CC1 cantitatea de magneziu este de 14,4 mg/L, iar în proba CC3 cantitatea de magneziu este de 17,6 mg/L (figura II.117).

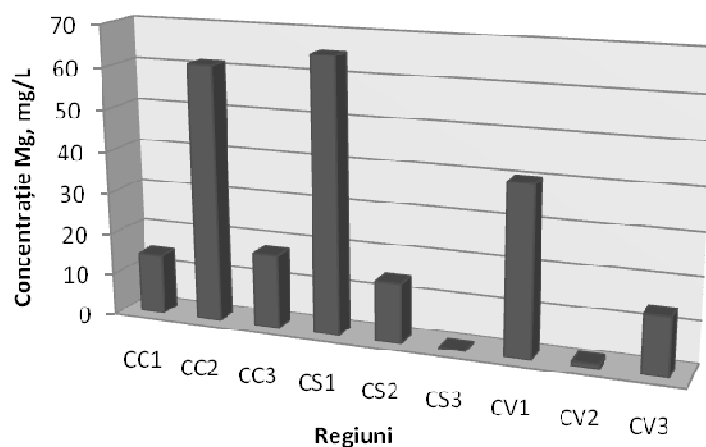


Figura II.117. Variația conținutului de magneziu funcție de regiuni (zone) – Cipru

Concentrația ionului de magneziu în cazul celor două țări variază între: 0,2 mg/L – 65,3 mg/L.

În cazul zonei de Nord a României, calciu înregistrează valoarea maximă pentru proba RN1 (105,1 mg/L), 35,0 mg/L pentru proba RN3, iar valoarea minimă a fost identificată în proba RN2 (31,4 mg/L) (figura II.118).

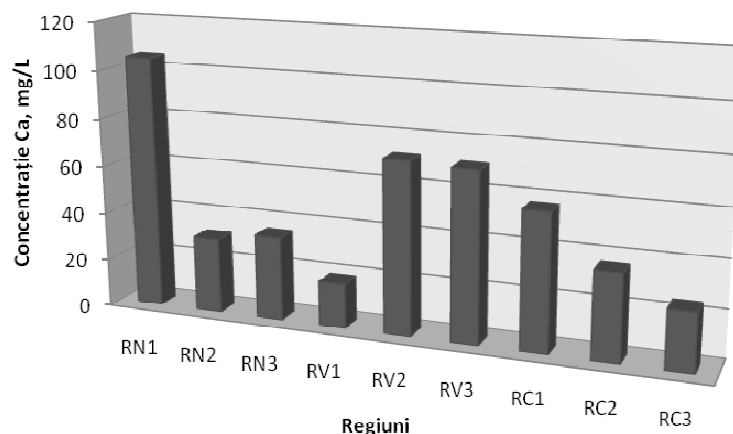


Figura II.118. Variația conținutului de calciu funcție de regiuni (zone) – România

În zona de Vest a României, calciu înregistrează valoarea maximă la proba RV2 (71,9 mg/L), pentru proba RV3 s-a obținut o cantitate de 70,7 mg/L, iar minimul identificat a fost pentru proba RV1 (18,5 mg/L). În zona de Centru valorile înregistrate variază între 24,4 mg/L – 57,0 mg/L.

În Cipru, în zona de Centru, valorile înregistrate pentru ionul de calciu au fost cuprinse între 30,7 mg/L – 62,9 mg/L, cu maxim la proba CC3 (62,9 mg/L) și minimul înregistrat a fost la proba CC1 (30,7 mg/L) (figura II.119).

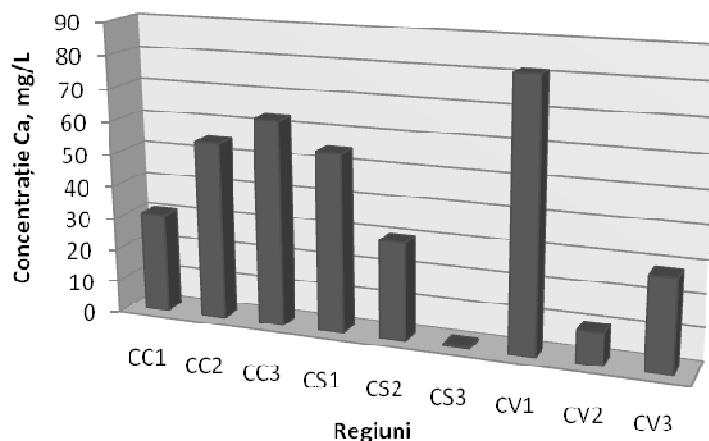


Figura II.119 Variația conținutului de calciu funcție de regiuni (zone) – Cipru

În zona de Sud a Ciprului cantitatea cea mai mare de calciu a fost determinată în cazul probei CS1 (54,8 mg/L), iar minimul înregistrat a fost la proba CS3 (0,6 mg/L). În zona de Vest valorile înregistrate au fost cuprinse între: 9,8 mg/L – 81,5 mg/L.

Concentrația ionului de calciu în cazul celor două țări variază între: 0,6 mg/L – 105,1 mg/L (figura II.119).

Variația conținutului total de cationi din probele analizate funcție de regiuni (zone) este redată în figura II.120.

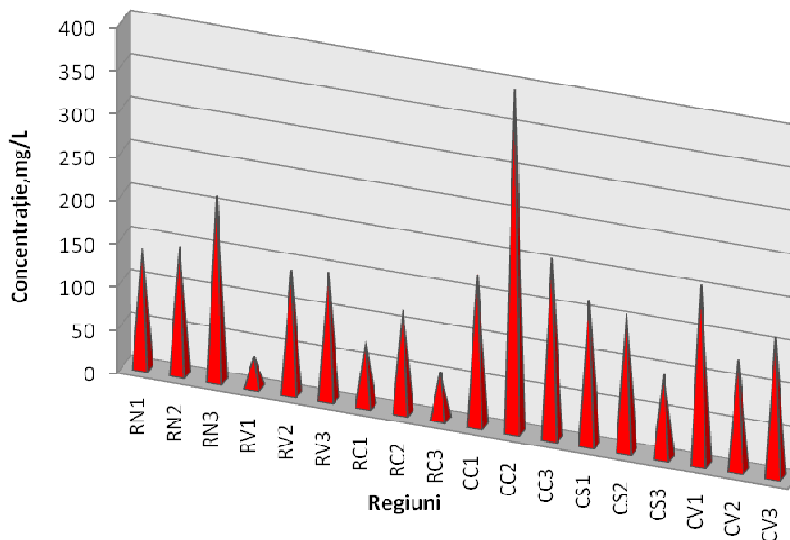


Figura II.120. Variația conținutului total de cationi funcție de regiuni (zone) în România și Cipru

Cantitatea cea mai mare de cationi înregistrată se află în proba din zona de Centru a Ciprului, CC2 (397,1 mg/L), iar proba cu cantitatea cea mai mică de cationi se află în zona de Vest a României, RV1 (35,4 mg/L).

În urma determinărilor experimentale pentru apele potabile prelevate din România și Cipru, valorile obținute pentru pH și conductivitate electrică nu depășesc limitele impuse de legislațiile în vigoare (tabel II.71). În cazul probelor de apă potabilă prelevate din România valoarea pH-lui variază între 7,15 - 8,25, iar valoarea conductivității electrice este cuprinsă între 181 [$\mu\text{S}/\text{cm}$] – 794 [$\mu\text{S}/\text{cm}$]. Valoarea pH-lui probelor de apă potabilă prelevată din Cipru variază între 6,73 – 8,23, iar în cazul conductivității electrice valorile sunt cuprinse între 621 [$\mu\text{S}/\text{cm}$] – 1988 [$\mu\text{S}/\text{cm}$].

În cazul Ciprului cantitatea de substanțe dizolvate în apa potabilă distribuită prin sisteme publice de alimentare este mult mai mare comparativ cu probele de apă potabilă prelevate din România.

II.3.1.3. Analiza microbiologică a probelor de apă potabilă distribuită prin sisteme publice de alimentare – România și Cipru [181,203]

Analiza microbiologică a probelor de apă potabilă din zona (regiunea) de Nord a României

În tabelul II.72 sunt prezentate rezultatele analizei microbiologice a probelor de apă potabilă din zona (regiunea) de Nord a României:

Tabel II.72. Rezultate microbiologice – zona (regiunea) de Nord a României

Zonă (Regiune)	Parametru	Rezultat	Limite Directiva 98/83/EC
RN1	Număr total de bacterii aerobe, 37°C	> 300 ufc/ mL	< 20 ufc/mL
	Coliformi, 37°C	> 200 MPN/100 mL	ND/100 mL
	Escherichia Coli	25 /100 mL	ND/100 mL
	Enterococi intestinali	49 ufc/ mL	ND/100 mL
RN2	Număr total de bacterii aerobe, 37°C	ND/ mL	< 20 ufc/mL
	Coliformi, 37°C	ND /100 mL	ND/100 mL
	Escherichia Coli	ND /100 mL	ND/100 mL
	Enterococi intestinali	ND /100 mL	ND/100 mL
RN3	Număr total de bacterii aerobe, 37°C	ND/ mL	< 20 ufc/mL
	Coliformi, 37°C	ND /100 mL	ND/100 mL
	Escherichia Coli	ND /100 mL	ND/100 mL
	Enterococi intestinali	ND /100 mL	ND/100 mL

ND – nedetectat.

Din tabelul II.72 se observă că în:

- apa potabilă sursa 1 (RN1) s-au identificat valori foarte mari pentru toți parametrii analizați; numărul total de bacterii aerobe este mai mare de 300 ufc/ mL;
- apa potabilă sursa 2 (RN2) și în apa potabilă sursa 3 (RN3) nu s-a identificat nimic.

Analiza microbiologică a probelor de apă potabilă din zona (regiunea) de Vest a României

În tabelul II.73 sunt prezentate rezultatele analizei microbiologice a probelor de apă potabilă din zona (regiunea) de Vest a României:

Tabel II.73. Rezultate microbiologice – zona (regiunea) de Vest a României

Zonă (Regiune)	Parametru	Rezultat	Limite Directiva 98/83/EC
RV1	Număr total de bacterii aerobe, 37°C	ND/ mL	< 20 ufc/mL
	Coliformi, 37°C	ND /100 mL	ND/100 mL
	Escherichia Coli	ND /100 mL	ND/100 mL
	Enterococi intestinali	ND /100 mL	ND/100 mL
RV2	Număr total de bacterii aerobe, 37°C	ND/ mL	< 20 ufc/mL
	Coliformi, 37°C	ND /100 mL	ND/100 mL
	Escherichia Coli	ND /100 mL	ND/100 mL
	Enterococi intestinali	ND /100 mL	ND/100 mL
RV3	Număr total de bacterii aerobe, 37°C	ND/ mL	< 20 ufc/mL
	Coliformi, 37°C	ND /100 mL	ND/100 mL
	Escherichia Coli	ND /100 mL	ND/100 mL
	Enterococi intestinali	ND /100 mL	ND/100 mL

ND – nedetectat.

Din tabelul II.73 se observă că în apa potabilă sursa 1 (RV1), apa potabilă sursa 2 (RV2), și apa potabilă sursa 3 (RV3) nu s-a identificat nimic.

Analiza microbiologică a probelor de apă potabilă din zona (regiunea) de Centru a României

În tabelul II.74 sunt prezentate rezultatele analizei microbiologice a probelor de apă potabilă din zona (regiunea) de Centru a României.

Tabel II.74. Rezultate microbiologice – zona (regiunea) de Centru a României

Zonă (Regiune)	Parametru	Rezultat	Limite Directiva 98/83/EC
RC1	Număr total de bacterii aerobe, 37°C	ND/ mL	< 20 ufc/mL
	Coliformi, 37°C	ND /100 mL	ND/100 mL
	Escherichia Coli	ND /100 mL	ND/100 mL
	Enterococi intestinali	ND /100 mL	ND/100 mL
RC2	Număr total de bacterii aerobe, 37°C	ND/ mL	< 20 ufc/mL
	Coliformi, 37°C	ND /100 mL	ND/100 mL
	Escherichia Coli	ND /100 mL	ND/100 mL
	Enterococi intestinali	ND /100 mL	ND/100 mL
RC3	Număr total de bacterii aerobe, 37°C	ND/ mL	< 20 ufc/mL
	Coliformi, 37°C	ND /100 mL	ND/100 mL
	Escherichia Coli	ND /100 mL	ND/100 mL
	Enterococi intestinali	ND /100 mL	ND/100 mL

ND – nedetectat.

Din tabelul II.74 se observă că în apa potabilă sursa 1 (RC1), apa potabilă sursa 2 (RC2), și apa potabilă sursa 3 (RC3) nu s-a identificat nimic.

Analiza microbiologică a probelor de apă potabilă din zona (regiunea) de Centru a Ciprului

În tabelul II.75 sunt prezentate rezultatele analizei microbiologice a probelor de apă potabilă din zona (regiunea) de Centru a Ciprului.

Tabel II.75. Rezultate microbiologice – zona (regiunea) de Centru a Ciprului

Zonă (Regiune)	Parametru	Rezultat	Limite Directiva 98/83/EC
CC1	Număr total de bacterii aerobe, 37°C	> 300 ufc/ mL	< 20 ufc/mL
	Coliformi, 37°C	157 MPN /100 mL	ND/100 mL
	Escherichia Coli	ND /100 mL	ND/100 mL
	Enterococi intestinali	< 10 /100 mL	ND/100 mL
CC2	Număr total de bacterii aerobe, 37°C	ND / mL	< 20 ufc/mL
	Coliformi, 37°C	ND /100 mL	ND/100 mL
	Escherichia Coli	ND /100 mL	ND/100 mL
	Enterococi intestinali	ND /100 mL	ND/100 mL
CC3	Număr total de bacterii aerobe, 37°C	> 300 ufc / mL	< 20 ufc/mL
	Coliformi, 37°C	182 MPN /100 mL	ND/100 mL
	Escherichia Coli	43 /100 mL	ND/100 mL
	Enterococi intestinali	54 /100 mL	ND/100 mL

ND – nedetectat.

Rezultatele experimentale au arătat că în cele trei surse de apă potabilă distribuită prin sisteme publice de alimentare s-au indentificat următoarele:

- în apa potabilă sursa 1 (CC1) numărul total de bacterii aerobe este mai mare de 300 ufc/ mL;
- în apa potabilă sursa 3 (CC3) s-au identificat valori foarte mari pentru parametrii analizați: numărul total de bacterii aerobe este mai mare de 300 ufc/ mL.

Analiza microbiologică a probelor de apă potabilă din zona (regiunea) de Sud a Ciprului

În tabelul II.76 sunt prezentate rezultatele analizei microbiologice a probelor de apă potabilă din zona (regiunea) de Sud a Ciprului.

Tabel II.76. Rezultate microbiologice – zona (regiunea) de Sud a Ciprului

Zonă (Regiune)	Parametru	Rezultat	Limite Directiva 98/83/EC
CS1	Număr total de bacterii aerobe, 37°C	TNTC/ mL	< 20 ufc/mL
	Coliformi, 37°C	1 MPN/100 mL	ND/100 mL
	Escherichia Coli	ND /100 mL	ND/100 mL
	Enterococi intestinali	ND /100 mL	ND/100 mL
CS2	Număr total de bacterii aerobe, 37°C	> 300 cfu/ mL	< 20 ufc/mL
	Coliformi, 37°C	ND /100 mL	ND/100 mL
	Escherichia Coli	ND /100 mL	ND/100 mL
	Enterococi intestinali	ND /100 mL	ND/100 mL
CS3	Număr total de bacterii aerobe, 37°C	> 300 cfu / mL	< 20 ufc/mL
	Coliformi, 37°C	ND /100 mL	ND/100 mL
	Escherichia Coli	ND /100 mL	ND/100 mL
	Enterococi intestinali	ND /100 mL	ND/100 mL

ND – nedetectat; TNTC – prea numeros pentru a putea fi numărat.

Din tabelul II.76 se observă că în apele potabile sursa 1 (CS1), sursa 2 (CS2) și sursa 3 (CS3) numărul total de bacterii aerobe este mai mare de 300 ufc/mL.

Analiza microbiologică a probelor de apă potabile din zona (regiunea) de Vest a Ciprului

În tabelul II.77 sunt prezentate rezultatele analizei microbiologice a probelor de apă potabilă din zona (regiunea) de Vest a Ciprului.

Tabel II.77. Rezultate microbiologice – zona (regiunea) de Vest a Ciprului

Zonă (Regiune)	Parametru	Rezultat	Limite Directiva 98/83/EC
CV1	Număr total de bacterii aerobe, 37°C	257 ufc/ mL	< 20 ufc/mL
	Coliformi, 37°C	ND /100 mL	ND/100 mL
	Escherichia Coli	ND /100 mL	ND/100 mL
	Enterococi intestinali	28 /100 mL	ND/100 mL
CV2	Număr total de bacterii aerobe, 37°C	> 300 ufc / mL	< 20 ufc/mL
	Coliformi, 37°C	ND /100 mL	ND/100 mL
	Escherichia Coli	> 200 /100 mL	ND/100 mL
	Enterococi intestinali	213 /100 mL	ND/100 mL
CV3	Număr total de bacterii aerobe, 37°C	247 ufc/ mL	< 20 ufc/mL
	Coliformi, 37°C	ND /100 mL	ND/100 mL
	Escherichia Coli	ND /100 mL	ND/100 mL
	Enterococi intestinali	ND /100 mL	ND/100 mL

ND – nedetectat.

În toate cele trei surse de apă potabilă distribuită prin rețeaua de alimentare publică s-au identificat depășiri ale valorilor impuse de directiva 98/83/EC.

În apa potabilă sursa 1 (CV1), sursa 2 (CV2), sursa 3 (CV3) numărul total de bacterii coliforme este cuprins între 247 ufc/ mL și > 300 ufc/ mL.

Examinarea datelor experimentale (tabelele II.72 – II.77) privind analiza microbiologică a probelor de apă potabilă distribuite prin sisteme publice de alimentare, din România și Cipru a condus la următoarele concluzii [181,203]:

A. Pentru România

- În cazul determinării *Escherichiei Coli* și a bacteriilor coliforme toate testele efectuate s-au dovedit a fi negative în afară de proba RN1 din zona de Nord (*Escherichia Coli*: 25 /100 mL; Coliformi: > 200 MPN/100 mL).
- În cazul determinării *Enterococilor intestinali*, numai în cazul probei RN1 testele s-au dovedit a fi pozitive: 49 ufc/mL.
- Numărul total de bacterii aerobe (37°C) s-a dovedit a fi pentru proba RN1, în urma testelor efectuate > 300 ufc/mL, depășind astfel maxima impusă de către Directiva 98/83/EC (< 20 ufc/ mL).

B. Pentru Cipru

- În cazul determinării bacteriilor coliforme toate testele efectuate s-au dovedit a fi pozitive pentru probele CC1 (157 MPN /100 mL), CC3 (182 MPN /100 mL), CS1 (1 MPN/100 mL).
- Numărul total de bacterii aerobe (37°C) s-a dovedit a fi pozitiv pentru toate probele analizate, între 247 ufc/mL (proba CV3) – TNTC (proba CS1), depășind astfel maxima impusă de către Directiva 98/83/EC (< 20 ufc/ mL).

În urma analizelor efectuate asupra probelor de apă potabilă distribuite prin sisteme publice de alimentare se observă faptul că parametrii fizico – chimici și microbiologici ai apelor din România sunt mult mai buni decât cei din Cipru. În cazul României doar o singură probă (RN1) nu a respectat din punct de vedere microbiologic limitele impuse de către directiva 98/83/EC în vigoare. Astfel s-a demonstrat că din cauza condițiilor climatice mult mai severe în cazul Ciprului apa distribuită prin sisteme publice de alimentare poate prezenta unele probleme în ceea ce privește nivelul concentrației de clor, sodiu precum și cel al bacteriilor.

Deoarece apa distribuită prin sisteme publice este stocată în bazine fără a fi curățate sau dezinfectate la o anumită perioadă de timp, calitatea indicatorilor fizico-chimici și microbiologici este mai scăzută, motiv pentru care administrațiile publice vor trebui să ia măsurile necesare pentru încadrarea valorilor acestora în normele impuse de către legislațiile în vigoare.

II.3.2. Studiu comparativ al calității apelor freactice din România și Cipru utilizând modelele matematice predictive

II.3.2.1. Introducere

Importanța apei potabile pentru organism poate fi sintetizată astfel: element vital, mediul de desfășurare a absorbției, difuziei și excreției, contribuind la menținerea constantelor de bază ale organismului.

Deosebit de importante în localitățile rurale care nu dispun de distribuție cu apă potabilă din sisteme publice de alimentare, sunt fântânile care, reprezintă surse de apă subterană folosite pentru diferite scopuri, apa nefiind tratată și fiind supusă frecvent poluării chimice și microbiologice din surse antropogene.

Aprecierea calității apei se face prin determinarea anumitor parametrii (fizici, chimici, microbiologici) a căror limite sunt precizate legal (paragraful I.2.3). Cu toate acestea poluarea apei este continuă [204,205].

Poluarea biologică a apei se realizează prin apele fecaloid-menajere, apele reziduale din spitale, clinici umane și veterinare, laboratoarele de diagnostic, abatoare, ecarisaj [206-208].

Apa poluată constituie **o sursă de infecții** și infestații parazitare nu numai la animale ci și la oameni [209], iar bacteriile patogene care se transmit prin apă determină **bacteriozele** la om și animale.

Escherichia Coli se poate transmite prin consumul apei și produce gastroenterite și septicemii la copii și tineretul diferitelor specii de animale [208].

Incidența lui *E. Coli* este de 17,5% în apa de fântână, supraviețuind în apa potabilă din fântâni o perioadă de 6 luni și în apa de canal 4 luni [206]. O severă epidemie de gastroenterită transmisă prin apă a avut loc în Anglia, în 1980, datorită sistemului defectuos de canalizare, care a permis contaminarea apei potabile [207].

Consumul apei poluate (cu însușiri modificate) generează starea de boală, de aceea se impune tot mai pregnant protecția calității apei. Lipsa de educație privind consumul apei nepotabile constituie un factor major de risc, letalitatea datorată acesteia prezentând un procent ridicat, de 3,34 %.

Consumul apei de fântână apare ca o situație nouă generată de ideea că aceasta este mai bună și mai sănătoasă decât apa de rețea și nu costă.

Pentru a accentua legătura existentă între microorganismele prezente în apa potabilă și cantitatea de azot, în lucrare s-au prezentat aspecte cu privire la circuitul azotului în apă.

Organismele vii, substanța organică moartă, compușii minerali și organici solviți dintr-un ecosistem acvatic nu se găsesc nici un moment în stare inertă, ele se află într-o permanentă transformare și circulație ce condiționează existența sistemelor vii. Astfel, între componentele ecosistemului se creează relații complexe care asigură stabilitatea în evoluție a acestor componente sau echilibrul evolutiv al structurii în ansamblul său.

Azotul, nutrient de mare importanță în ecosistemele acvatice, pătrunde pe mai multe căi și se găsește în apă în multiple forme: azot molecular, oxizi de azot, amoniac, amoniu, azotiți și azotați.

În ecosistem, azotul intră în circuitul biogeochimic, determinat de un complex interacțional de factori din ecosistemul acvatic. Algele, pot utiliza atât azotul liber din apă cât și săruri amoniacale (NH_3) și după epuizarea acestora, azotați (NO_3^-) [210].

Bacteriile au un rol important în vehicularea azotului în circuitul specific ecosistemelor acvatice. Fazele transformărilor bacteriene ale compușilor azotului sunt reversibile, sensul desfășurării proceselor fiind dependent mai ales de concentrația oxigenului solvit.

Circuitul azotului în ecosistemele acvatice a fost reprezentat de Beupied într-un mod complet, simplificat și extrem de sugestiv (figura II.121) [210].

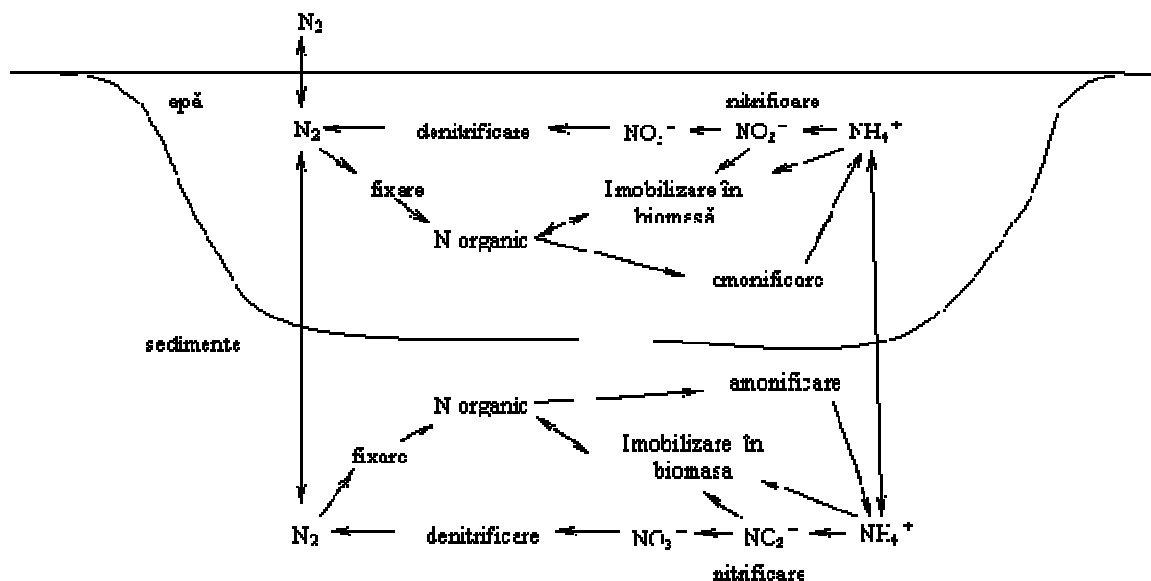


Figura II.121. Circuitul azotului în apă

Nitriții (azotiții) apar în urma poluării cu substanțe organice, fie prin oxidarea parțială a radicalului aminic, fie prin reducerea nitraților. Prezența lor indică o poluare mai veche a apei.

II.3.2.2. Studiu comparativ al calității apelor freactice din România și Cipru

În cadrul cercetărilor efectuate pe această direcție în cadrul laboratorului de analize fizico-chimice și de cercetare, Gemanalysis Ltd., în anul 2009 au fost analizate un număr de 26 de probe de apă subterană necentralizată (de fântână) de pe teritoriul României și 35 de probe de pe teritoriul Ciprului. Toate probele au fost prelevate în aceeași perioadă a anului – luna septembrie în condiții standard adecvate, atât din punct de vedere fizico-chimic cât și din punct de vedere microbiologic.

În tabelul II.78 sunt prezentate rezultatele analizelor microbiologice a probelor de apă subterană prelevate în condiții standard adecvate din diferite localități ale României. Se observă depășiri ale limitelor admise în probele de apă analizate, astfel: numărul total de bacterii coliforme/mL până la 560 colonii în sursa aflată în Brașov, precum și în Siret – 440 colonii, Rădăuți – 410 colonii, Târgu Jiu și Baia Mare cu câte 320 colonii.

Legea numărul 311/2004 (România) și legea numărul 87(I) /2001 (Cipru) nu mai precizează limite pentru apa din fântâni, ci doar pentru apa potabilă, iar limita maximă admisă pentru numărul total de bacterii coliforme (ufc/mL) este „coborâtă” la 20 colonii, în condițiile în care metodologia de analiză este aceeași cu cea din STAS 3001 [88].

Tabel II.78. Parametrii microbiologici ai apelor de fântână din România

Proba	Parametru Localitate	Bacterii aerobe, [ufc/mL]	E. Coli/100mL	Enterococi/100mL
1	Siret	440	444	500
2	Rădăuți	410	820	83
3	Suceava	225	163	46
4	Vatra Dornei	242	378	240
5	Iași	135	35	65
6	Botoșani	168	23	38
7	Alba Iulia	194	340	230
8	Sebeș	310	30	40
9	Blaj	137	0	77
10	Timișoara	200	56	46
11	Lugoj	260	24	23
12	Petroșani	148	34	75

Proba	Parametru Localitate	Bacterii aerobe, [ufc/mL]	E. Coli/100mL	Enterococi/100mL
13	Jimbolia	210	102	65
14	Sânicolau Mare	210	1100	230
15	Reșița	216	51	54
16	Hunedoara	230	0	64
17	Deva	102	24	71
18	Ohaba	152	62	56
19	Târgu Jiu	320	58	43
20	Brașov	560	67	32
21	Oradea	182	84	65
22	Dej	240	86	0
23	Cluj Napoca	170	0	100
24	Baia Mare	320	1090	72
25	București	217	1100	215
26	Constanța	150	130	49

În probele de apă subterană analizate, valorile indicatorilor fizico-chimici și microbiologici nu au fost corespunzători, au depășit limitele impuse de legislațiile în vigoare.

Din tabelul II.78 se observă că localitatea cu cea mai mică cantitate de bacterii coliforme este Deva (102 ufc/mL), iar maximul de bacterii este atins în cazul localității Brașov (560 colonii).

În cazul *Escherichiei Coli* rezultatele obținute variază între 0 – 1100 /100mL (Sânicolau Mare, București). Rezultatele obținute în urma analizei microbiologice pentru detectarea enterococilor intestinali variază între 0-500/100mL, maximul a fost depistat în cazul localității Siret.

În cazul parametrilor: *Escherichia Coli*, doar trei probe se încadrează în cerințele legislației (cele recoltate din Blaj, Hunedoara și Cluj Napoca), pe când *enterococi* sunt în limitele impuse de către legislațiile în vigoare doar la Dej.

Aceste rezultate sugerează că și pânza freatică din localitățile în care au fost prelevate probele a fost la rândul ei poluată.

Conform normativelor în vigoare toate probele de apă subterană prelevate, au reacționat pozitiv prezentând valori pentru analiza microbiologică peste limitele admise.

În tabelul II.79 sunt prezentate rezultatele obținute în urma analizelor microbiologice a probelor de apă subterană (de fântână) prelevate în condiții standard adecvate din diferite localități de pe teritoriul Ciprului.

Tabel II.79. Parametrii microbiologici ai apelor de fântână din Cipru

Proba	Parametru Localitate	Bacterii aerobe, [ufc/mL]	E. Coli/100mL	Enterococi/100mL
1	Agios Silas	> 300	134	ND
2	Nicosia 1	> 300	173	197
3	Nicosia 2	116	0	ND
4	Nicosia 3	> 300	89	167
5	Nicosia 4	> 300	0	28
6	Nicosia 5	>300	0	43
7	Nicosia 6	120	0	25
8	Nicosia 7	156	> 200	186
9	Nicosia 8	> 300	0	17
10	Nicosia 9	> 300	156	ND
11	Nicosia 10	> 300	176	87
12	Aradipou	> 300	34	ND
13	Agia Varvara	> 300	178	57
14	Kornos 1	70	157	78
15	Kornos 2	11	78	95
16	Kokkinotrimithia	69	0	ND
17	Engomi	> 300	0	ND
18	Pafos	> 300	79	64
19	Limassol	> 300	143	157
20	Agios Trimithias	40	0	ND
21	Agios Epifanios	88	96	478
22	Dali	11	0	ND
23	Potamia	74	46	143
24	Mitsero	98	68	157
25	Athienou 1	> 300	156	168
26	Athienou 2	> 300	137	183
27	Athienou 3	145	0	ND
28	Athienou 4	> 300	167	127
29	Athienou 5	124	> 200	169
30	Larnaca 1	45	69	ND
31	Larnaca 2	135	78	ND
32	Larnaca 3	> 300	0	ND
33	Strovolos 1	59	69	135
34	Strovolos 2	78	189	86
35	Strovolos 3	110	0	ND

ND- nedetectat

La probele prelevate din Cipru se observă că localitățile cu cea mai mică cantitate de bacterii coliforme sunt Dali și Kornos 2 (11 ufc/mL), iar maximul de bacterii este atins în cazul mai multor localități (Agios Silas, Nicosia, Aradipou, Agia Varvara, Engomi, Pafos, Limassol, Athienou, Larnaca - > 300 ufc/mL). În cazul Escherichiei Coli rezultatele obținute variază între 0 – > 200/100mL (Athienou și Nicosia7). Rezultatele obținute în urma analizei

microbiologice pentru detectarea enterococilor intestinali variază între 0 – 478 / 100mL, maximul a fost depistat în cadrul localității Agios Epifanios.

Se constată ca în aceeași localitate, apa din fântâni situate în zone diferite (amonte, aval, centrul localității) prezintă încărcătură microbiană crescută, dar apropiată ca valoare (localitatea Nicosia, Athienou).

În probele de apă subterană analizate, valorile indicatorilor microbiologici nu au fost corespunzători, au depășit limitele impuse de legislațiile în vigoare, atât în România cât și în Cipru.

Un număr de bacterii aerobe (ufc/mL) crescut indică riscul prezenței în apă a unor agenți patogeni (bacterii, virusuri, ciuperci, agenți parazitari).

Se poate admite că depășirea limitelor admise pentru parametrii microbiologici este cauzată de poluarea apelor din fântâni datorită infiltrațiilor provenite din ape uzate, dejecții etc.

În continuare se prezintă determinările experimentale efectuate în vederea măsurării parametrilor fizico-chimici în probele de apă de fântână (surse necentralizate) prelevate de pe teritoriul celor două țări (tabel II.80, tabel II.81).

Tabel II.80. Parametrii fizico-chimici ai apelor de fântână din România

Parametru Localitate	Cl⁻ [mg/L]	SO₄²⁻ [mg/L]	NO₃⁻ [mg/L]	Na⁺ [mg/L]	K⁺ [mg/L]	Mg²⁺ [mg/L]	Ca²⁺ [mg/L]	Conduc- tivitate [μS/cm]	pH
Rădăuți	28,3	56,7	87,3	52,7	8,4	29,3	145,7	1245	7,68
Siret	25,0	53,0	78,2	47,7	5,0	26,6	124,3	1060	7,44
Suceava	10,4	25,8	67,8	34,7	2,5	19,8	98,5	820	7,34
Vatra Dornei	13,8	36,8	21,0	9,8	1,3	43,2	115,6	978	7,32
Brașov	14,7	26,6	52,2	8,4	5,0	44,6	98,0	906	7,79
Târgu Jiu	23,8	45,7	32,0	52,0	48,0	73,0	134,0	1620	7,40
Sânicolau Mare	20,2	41,4	74,3	45,0	34,0	40,4	79,5	1013	7,35
Timișoara	14,0	24,6	34,2	68,0	65,6	48,3	97,3	1345	7,84
Jimbolia	17,9	35,6	49,5	87,0	53,4	47,5	68,5	1248	7,67
Ohaba	21,5	46,7	42,5	62,0	42,5	56,7	88,6	1289	7,35
Sebeș	10,4	23,5	27,8	13,5	1,6	45,7	110,5	992	7,46
Blaj	14,7	34,7	42,4	9,3	3,8	38,5	97,5	854	7,21
Alba Iulia	11,4	24,7	27,8	10,7	6,2	42,6	89,5	861	7,04
Baia Mare	14,8	19,7	2,4	2,5	1,1	14,4	71,2	456	7,07

Parametru Localitate	Cl⁻ [mg/L]	SO₄²⁻ [mg/L]	NO₃⁻ [mg/L]	Na⁺ [mg/L]	K⁺ [mg/L]	Mg²⁺ [mg/L]	Ca²⁺ [mg/L]	Conduc- tivate [μS/cm]	pH
București	16,8	35,7	89,0	56,0	32,0	78,0	113,7	1534	7,65
Constanța	34,6	65,7	84,4	67,3	12,5	46,9	178,5	1600	7,34
Iași	24,7	53,6	57,3	70,6	57,9	37,5	94,3	1234	7,63
Botoșani	35,6	70,4	98,7	65,2	10,4	37,2	178,3	1502	7,20
Hunedoara	24,7	56,3	76,6	56,3	53,4	47,4	115,3	1345	7,67
Deva	31,0	61,0	51,9	64,2	56,6	56,4	174,2	1760	7,45
Lugoj	23,8	45,3	52,1	54,2	48,5	45,5	108,3	1280	7,43
Petroșani	12,7	26,5	21,3	24,1	7,6	43,3	98,2	972	7,31
Oradea	10,2	21,2	32,2	21,1	6,5	41,3	90,4	904	7,22
Reșița	24,4	48,2	56,8	52,4	52,7	47,2	113,2	1320	7,65
Dej	17,9	35,7	76,3	27,6	9,5	44,6	68,5	860	7,03
Cluj	16,3	31,2	53,2	26,4	8,4	43,5	114,3	1066	7,56

Datele obținute în urma investigării calității apei freatice au avut ca scop depistarea unor impurificatori specifici, zone și surse de poluare (gospodării, unități zootehnice, fertilizarea necontrolată a terenurilor agricole, industrie poluantă, etc).

Tabel II.81. Parametrii fizico-chimici ai apelor de fântână din Cipru

Parametru Localitate	Cl⁻ [mg/L]	SO₄²⁻ [mg/L]	NO₃⁻ [mg/L]	Na⁺ [mg/L]	K⁺ [mg/L]	Mg²⁺ [mg/L]	Ca²⁺ [mg/L]	Conduc- tivate [μS/cm]	pH
Agios Silas	188,4	139,6	3,4	222,8	4,2	31,7	45,7	1344	7,61
Nicosia 1	586,2	546,3	79,4	540,4	16,7	106,3	69,2	3180	7,55
Nicosia 2	4459,8	7,9	9,8	2613,6	30,6	85,7	40,6	12500	8,40
Nicosia 3	1284,7	417,1	2,0	783,8	10,8	106,4	64,5	4680	7,82
Nicosia 4	404,3	125,6	11,2	276,8	6,3	55,9	65,2	1901	7,43
Nicosia 5	2154,3	332,3	6,1	1213,5	8,5	6,7	403,4	7520	7,45
Nicosia 6	2147,1	888,6	6,8	1888,3	24,3	14,1	95,2	8835	7,89
Nicosia 7	617,6	203,4	45,6	95,0	69,5	415,6	12,5	2930	7,50
Nicosia 8	609,9	199,2	47,6	405,1	11,4	70,4	95,7	2790	7,30
Nicosia 9	707,43	112,7	68,0	201,4	2,1	117,2	173,2	2500	7,41
Nicosia 10	282,9	262,8	114,9	279,2	7,0	105,4	119,4	2080	7,54
Aradipou	631,8	1311,7	248,6	446,3	24,3	154,4	465,0	4370	6,96
Agia Varvara	422,8	152,2	51,4	151,2	2,1	63,9	216,7	2040	6,94
Kornos 1	47,3	64,2	1,0	81,9	0,3	51,7	37,1	827	7,46
Kornos 2	74,4	71,1	10,9	53,8	0,5	39,3	104,6	841	7,35
Kokkinotrimithia	290,4	268,7	0,8	280,3	3,0	35,3	38,0	1576	7,90
Engomi	236,9	132,3	0,1	324,9	2,4	1,8	6,5	1388	8,61

Parametru Localitate	Cl⁻ [mg/L]	SO₄²⁻ [mg/L]	NO₃⁻ [mg/L]	Na⁺ [mg/L]	K⁺ [mg/L]	Mg²⁺ [mg/L]	Ca²⁺ [mg/L]	Conduc- tivitate [μS/cm]	pH
Pafos	61,4	143,0	1,1	44,7	0,1	62,5	80,7	893	7,54
Limassol	53,0	155,4	< 0,08	53,2	0,3	60,1	63,5	840	7,58
Agios Trimithias	293,8	162,9	54,4	209,8	1,6	53,4	56,3	1489	7,79
Agios Epifanios	34,3	183,1	< 0,02	82,0	0,3	35,4	45,2	719	7,69
Dali	128,0	247,0	26,0	79,0	0,8	42,7	135,6	1186	7,36
Potamia	93,6	50,76	2,8	117,2	3,3	13,7	28,2	825	8,10
Mitsero	320,0	1894,8	11,5	288,8	6,8	138,0	540,0	4300	7,02
Athienou 1	371,5	630,3	0,6	383,7	13,6	120,8	115,4	2890	7,35
Athienou 2	459,9	494,3	236,0	370,0	144,0	121,2	211,5	3080	6,91
Athienou 3	1026,7	2181,1	74,0	863,1	30,8	265,4	677,5	6670	6,89
Athienou 4	1279,4	1004,6	2,0	904,2	11,0	158,0	179,5	5805	7,66
Athienou 5	97,9	41,0	0,9	91,6	3,5	29,5	27,5	744	7,84
Larnaca 1	369,1	174,7	47,4	174,7	3,8	72,2	161,1	2030	7,29
Larnaca 2	436,2	219,9	2,5	387,5	15,2	71,8	66,2	2460	7,66
Larnaca 3	403,5	132,4	< 0,02	287,2	15,0	62,1	52,2	1874	7,49
Strovolos 1	1033,5	1348,6	163,3	594,9	17,4	258,5	399,4	5560	7,13
Strovolos 2	575,5	70,2	41,5	539,0	6,0	33,5	34,6	2830	7,97
Strovolos 3	469,0	255,7	65,7	232,0	4,5	79,0	173,7	2310	7,46

Pentru probele analizate valoarea pH-ul reprezintă indicele care definește aciditatea apei, iar conductivitatea indică totalitatea sărurilor dizolvate în apă [211].

În cazul parametrilor fizico-chimici determinați se înregistrează depășiri ale limitelor admise de legislația în vigoare, însă per ansamblu apele din România prezintă valori net inferioare celor din Cipru.

Toate localitățile luate în studiu, prezentau rezultate necorespunzătoare în urma analizelor microbiologice, iar din punct de vedere fizico-chimic se constată că valorile elementelor minerale din localitățile Vatra Dornei, Brașov, Târgu Jiu, Timișoara, Jimbolia, Ohaba, Sebeș, Blaj, Alba Iulia, Baia Mare, Petroșani, Oradea (România) și valorile elementelor minerale din localitățile Agios Silas, Kornos, Pafos, Limassol, Agios Epifanios, Potamia și Athienou (Cipru) se încadrează în limitele impuse de către Directiva Europeană 98/83/CE.

În cazul probelor analizate din cadrul localităților din România și Cipru se observă din tabelul II.80 și tabelul II.81 că valorile ionului de clor variază între 10,2 mg/L - 35,6 mg/L (România) și 34,3 mg/L – 4459,8 mg/L (Cipru), valoarea maximă fiind atinsă în cazul localității Oradea (România) și localitatea Nicosia (Cipru).

În cazul ionului sulfat valoarea maximă în România a fost detectată în localitatea Botoșani (70,4 mg/L), iar în cazul Ciprului valorile variază între 41,0 mg/L – 2181,1 mg/L (Athienou).

În România valoarea maximă a ionului nitrat a fost detectată în cazul localității Botoșani (98,7 mg/L), iar în cazul Ciprului în cazul localității Aradipou (248,6 mg/L). În ambele țări valorile nitraților sunt mult peste limita impusă de legislațiile în vigoare (50 mg/L).

În România ionul de sodiu înregistrează valoarea maximă în cazul localității Jimbolia (87,0 mg/L), iar valoarea minimă fiind atinsă în cazul localității Baia Mare (2,5 mg/L). Valorile ionului de sodiu, în cazul Ciprului, variază între 44,7 mg/L – 2613,6 mg/L. În cazul ionului de potasiu valoarea maximă în România a fost detectată în localitatea Timișoara 65,6 mg/L, iar în cazul Ciprului valorile variază între 0,3 mg/L- 144,0 mg/L (Athienou 2).

În România, maximul în cazul ionului de magneziu, a fost înregistrat în localitatea Ohaba (56,7 mg/L), iar în Cipru în cazul localității Athienou (265,4 mg/L). Valorile ionului de calciu variază între 68,5 mg/L- 178,3 mg/L (România), și 6,5 mg/L – 677,5 mg/L (Cipru).

Totalitatea sărurilor dizolvate în apă variază între 719 [$\mu\text{S}/\text{cm}$] – 12500 [$\mu\text{S}/\text{cm}$] în cazul Ciprului, iar în România se observă că valorile obținute nu depășesc limitele impuse de directiva 98/83/CE.

În general pentru a da o imagine clară a particularităților chimice ale diferitelor categorii de ape naturale, pentru ilustrarea comparativă a proporției diferiților ioni dintr-o singură probă sau mai multe, recoltate din același punct sau din puncte diferite, sunt folosite *diagramele Piper* [212]. Pentru generarea acestor diagrame s-au utilizat soft-ul AqQA versiunea 1.1.1.

Profilul hidrochimic al apelor studiate din Cipru stabilit cu ajutorul diagramei Piper este prezentat în figura II.122.

Din punct de vedere al conținutului de anioni, unele ape sunt bicarbonate, iar altele conțin în special ionul de Cl⁻.

Din punct de vedere al conținutului de cationi, unele ape conțin în principal cationi ai metalelor alcalino-pământoase, iar altele cationi ai metalelor alcaline.

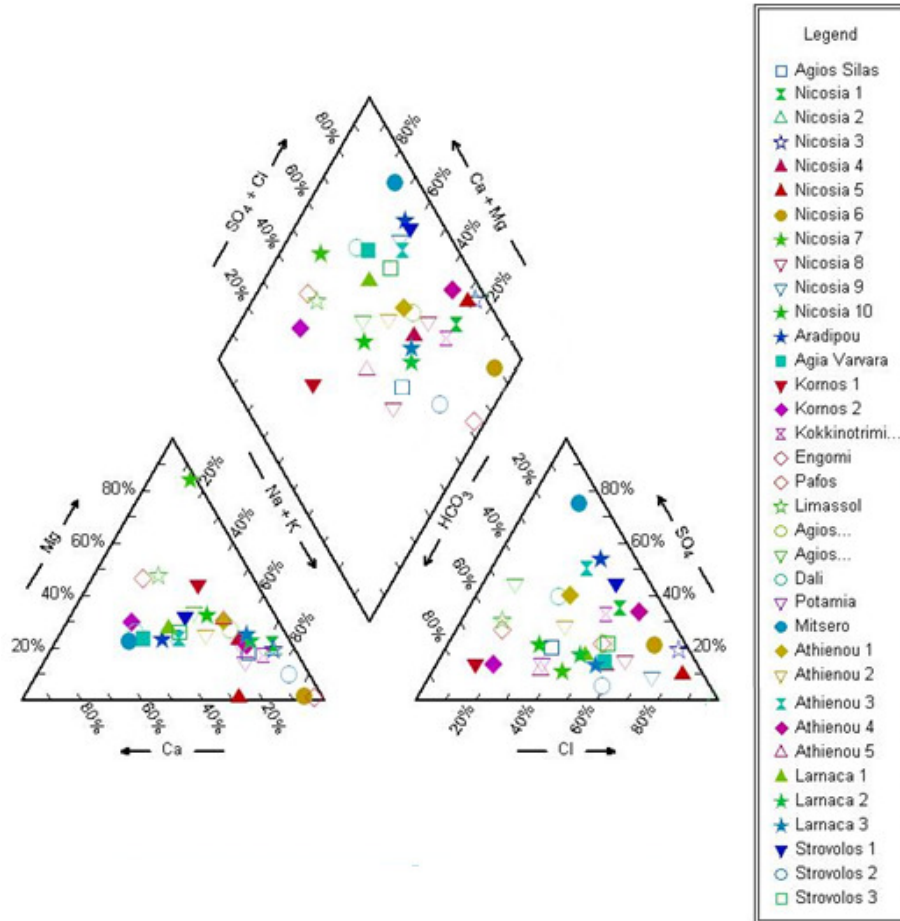


Figura II.122. Diagrama Piper care indică compoziția generală a apei subterane din zonele studiate din Cipru

În România, după cum se poate vedea din figura II.123, din punct de vedere al conținutului de anioni, unele ape sunt bicarbonate, iar altele conțin în special ionul sulfat (SO_4^{2-}).

Din punct de vedere al conținutului de cationi, unele ape conțin în principal cationi ai metalelor alcalino-pământoase, iar altele cationi ai metalelor alcaline.

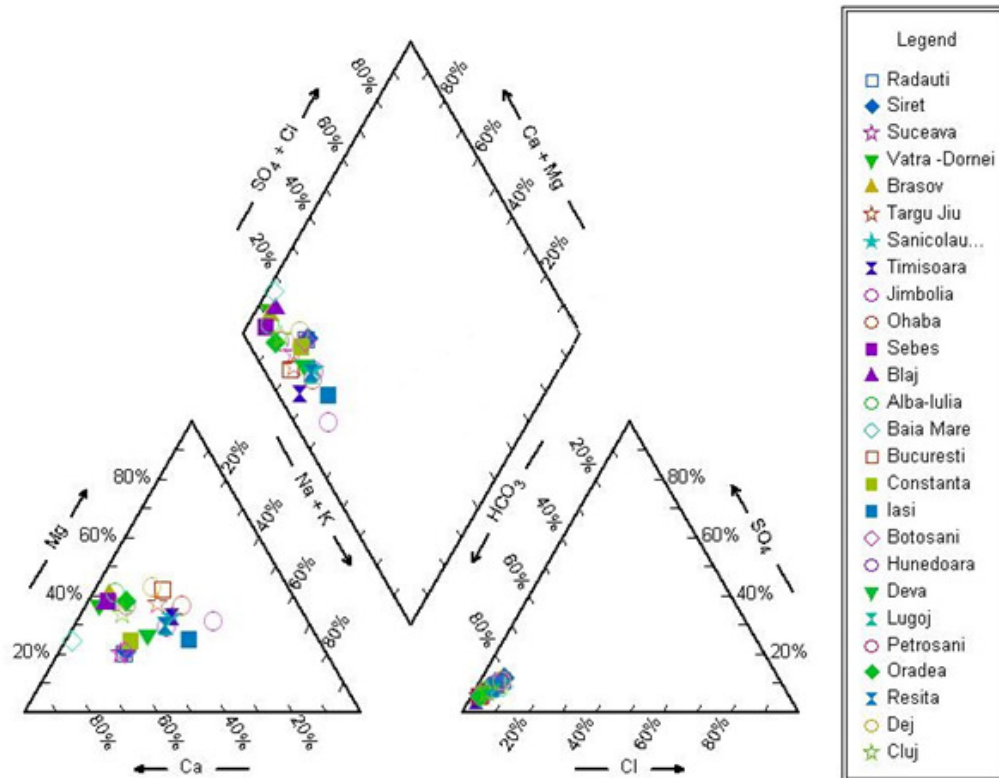


Figura II.123. Diagrama Piper care indică compoziția generală a apei subterane din zonele studiate din România

Ponderea concentrațiilor cationilor principali, Ca^{2+} și Mg^{2+} , reprezintă peste 40% din concentrația totală a ionilor prezenți în apele subterane analizate.

În vederea elaborării modelelor matematice statistice de predicție care să reflecte dependențele existente în cazul apelor de fântână între numărul total de bacterii aerobe, concentrația anionilor NO_3^- , NO_2^- , concentrația cationilor NH_4^+ (vezi subcapitolul II.3.2.1) și timp, precum și numărul total de bacterii aerobe, concentrația anionilor Cl^- și timp, în cele ce urmează se prezintă metodologia utilizată.

Ca studii de caz pentru aceste modele matematice statistice s-a ales pentru România ca sursă de apă analizată cea din localitatea Botoșani, iar pentru Cipru sursa de apă analizată cea din localitatea Strovolos (sursa 1).

Datele experimentale obținute în urma analizei parametrilor fizico-chimici și microbiologici sunt prezentate în tabelul II.82 (localitatea Botoșani - România), respectiv tabelul II.83 (localitatea Strovolos sursa 1 - Cipru).

Tabel II.82. Variația parametrilor fizico-chimici și microbiologici în timp la sursa analizată din localitatea Botoșani

Timp [luni]	NO₃⁻ [mg/L]	NO₂⁻ [mg/L]	NH₄⁺ [mg/L]	Cl [mg/L]	Bacterii aerobe, [ufc/mL]	Bacterii aerobe, log [ufc/mL]
1	62,1	0,07	0,2	139,8	78	1,89
2	86,2	0,09	0,2	168,4	94	1,97
3	87,7	0,1	0,2	182,8	103	2,01
4	87,8	0,2	0,2	176,2	122	2,09
5	87,4	0,2	0,2	190,9	154	2,19
6	89,4	0,2	0,3	203,8	178	2,25
7	94,3	0,2	0,3	226,2	195	2,29
8	98,7	0,2	0,3	252,9	168	2,23
9	95,8	0,3	0,3	254,7	169	2,23
10	81,5	0,1	0,2	267,8	154	2,19
11	74,4	0,1	0,2	249,3	104	2,02
12	72,8	0,05	0,1	198,5	92	1,96
13	72,4	0,09	0,1	162,0	90	1,95
14	76,4	0,1	0,1	198,5	97	1,99
15	80,1	0,1	0,2	206,6	105	2,02
16	82,6	0,1	0,3	206,2	112	2,05
17	82,2	0,2	0,5	237,7	110	2,04
18	85,6	0,4	0,5	267,4	132	2,12
19	84,2	0,5	0,5	252,8	136	2,13
20	88,7	0,5	0,4	223,3	161	2,21
21	85,1	0,3	0,3	194,3	158	2,20
22	77,1	0,2	0,2	172,5	138	2,14

Figura II.83. Variația parametrilor fizico-chimici și microbiologici în timp la sursa analizată din localitatea Strovolos (sursa 1)

Timp, [luni]	NO₃⁻ [mg/L]	NO₂⁻ [mg/L]	NH₄⁺ [mg/L]	Cl [mg/L]	Bacterii aerobe, [ufc/mL]	Bacterii aerobe, log [ufc/mL]
1	143,5	0,5	3,4	434,5	40	1,60
2	147,7	0,5	3,4	387,4	47	1,67
3	147,8	0,6	3,5	412,5	45	1,65
4	147,4	0,5	3,4	376,8	42	1,62
5	149,4	0,7	3,6	357,4	49	1,69
6	153,8	0,8	3,7	275,3	54	1,73
7	155,7	0,9	3,9	272,5	54	1,73
8	163,3	1,6	4,2	243,2	59	1,77
9	162,1	1,6	4,0	224,6	78	1,89
10	157,1	1,0	3,9	227,8	77	1,89
11	152,2	0,7	3,5	479,3	72	1,86
12	146,8	0,5	2,9	436,6	47	1,67
13	148,8	0,6	3,5	457,6	50	1,70

Timp, [luni]	NO₃⁻ [mg/L]	NO₂⁻ [mg/L]	NH₄⁺ [mg/L]	Cl [mg/L]	Bacterii aerobe, [ufc/mL]	Bacterii aerobe, log [ufc/mL]
14	147,0	0,6	3,5	412,7	63	1,80
15	148,2	0,6	3,5	376,3	79	1,90
16	162,3	1,6	4,3	276,4	97	1,99
17	153,1	0,7	3,8	347,4	74	1,87
18	163,3	1,6	4,6	246,3	86	1,93
19	162,4	1,7	4,9	258,4	88	1,94
20	157,9	1,2	4,0	213,6	69	1,84
21	146,8	0,5	3,4	564,3	36	1,56
22	135,2	0,5	2,4	612,5	11	1,04

Probele de apă prelevate în condiții standard adecvate au fost analizate în timp, lunar, pe perioada ianuarie 2009 - octombrie 2010.

În multe cazuri practice legătura dintre doi sau mai mulți parametri care descriu un anumit proces este suficient de strânsă astfel încât variația unui parametru poate fi controlată și exprimată pe baza variației celorlalți parametri [94]. Legăturile funcționale de acest fel se numesc legături stohastice sau probabilistice. Studiul legăturilor de acest fel a condus la dezvoltarea teoriei corelației multiple [94].

În vederea elaborării modelelor matematice statistice de predicție s-a realizat evaluarea efectului influenței a doi parametri prin realizarea unei analize de corelație multiplă între încărcătură microbiană (bacterii aerobe) ca variabilă dependentă, respectiv conținutul de azotați (nitrați, nitriți), amoniu și timpul, ultimele două fiind variabile independente.

Pentru descrierea cât mai exactă a dependenței încărcăturii microbiene, de conținutului de azotați (nitrați, nitriți), amoniu și timp, s-a dorit obținerea unei expresii matematice, o ecuație polinomială de ordin doi.

Ecuația (II.30) reprezintă forma generală a modelelor matematice ce descriu corelația polinomială de ordin doi.

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_1 \cdot x_2 + a_4 \cdot x_1^2 + a_5 \cdot x_2^2 \quad (\text{II.30})$$

În ecuația (II.30) a_i reprezintă coeficienții ecuației, iar variabilelor x_1 , x_2 și y le corespund următorii parametri:

y – număr total de bacterii aerobe, log [ufc/mL];

x_1 – conținutul de NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺ [mg/L];

x_2 – timp, [luni].

Valorile coeficienților, în cazul regresiei polinomiale de ordin doi, corespund minimumului funcției obiectiv:

$$S = \sum_{j=1}^m (\hat{y}_j - (a_0 + a_1 \cdot x_{1j} + a_2 \cdot x_{2j} + a_3 \cdot x_{1j}^2 + a_4 \cdot x_{1j} \cdot x_{2j} + a_5 \cdot x_{2j}^2))^2 \quad (\text{II.31})$$

Prin anularea derivatelor parțiale ale funcției S în raport cu coeficienții a_i a rezultat un sistem de ecuații liniar. Matricea coeficienților sistemului A și vectorul coeficienților liberi, B, sunt (II.32):

$$A = \begin{bmatrix} \sum_{j=1}^m 1 & \sum_{j=1}^m x_{1j} & \sum_{j=1}^m x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{2j}^2 \\ \sum_{j=1}^m x_{1j} & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j}^3 & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j}^2 \\ \sum_{j=1}^m x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{2j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{2j}^3 \\ \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{1j}^3 & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j}^4 & \sum_{j=1}^m x_{1j}^3 \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 \cdot x_{2j}^2 \\ \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{1j}^3 \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 \cdot x_{2j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j}^3 \\ \sum_{j=1}^m x_{2j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{2j}^3 & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 \cdot x_{2j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j}^3 & \sum_{j=1}^m x_{2j}^4 \end{bmatrix} \quad B = \begin{bmatrix} \sum_{j=1}^m \hat{y}_j \\ \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot \hat{y}_j \\ \sum_{j=1}^m x_{2j} \cdot \hat{y}_j \\ \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 \cdot \hat{y}_j \\ \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j} \cdot \hat{y}_j \\ \sum_{j=1}^m x_{2j}^2 \cdot \hat{y}_j \end{bmatrix} \quad (\text{II.32})$$

Prin utilizarea limbajului de programare MATLAB s-a rezolvat sistemul de ecuații, s-au prelucrat și analizat datele experimentale.

Datele experimentale împreună cu suprafețele generate de modelele matematice statistice sunt prezentate în figurile II.124 și II.129.

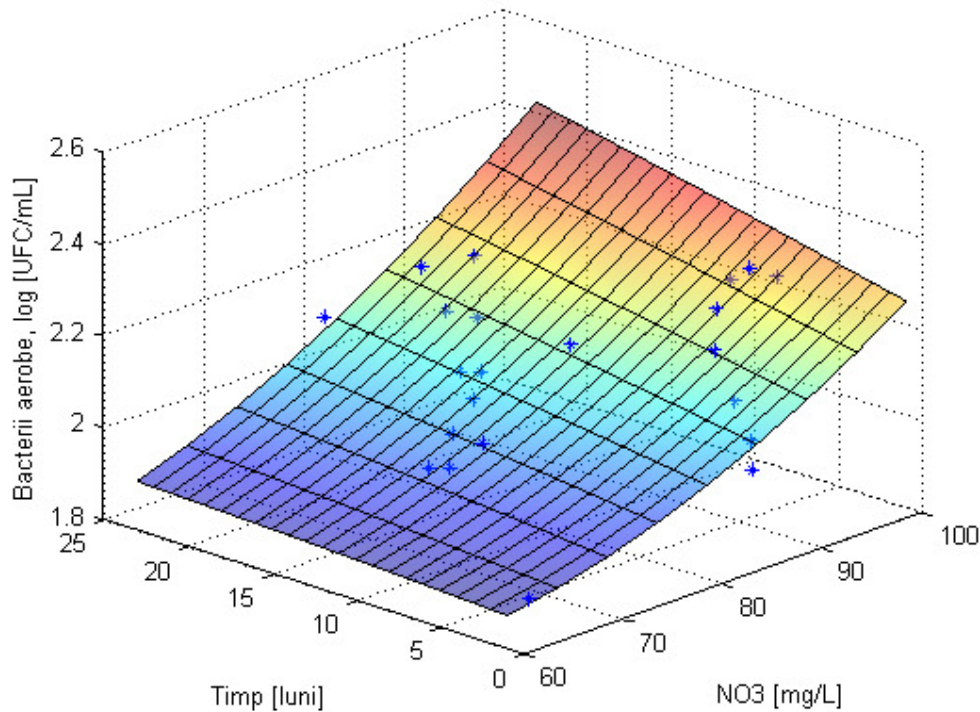


Figura II.124. Variația încărcăturii microbiene în funcție de conținutul de nitrați și timp – Localitatea Botoșani - România

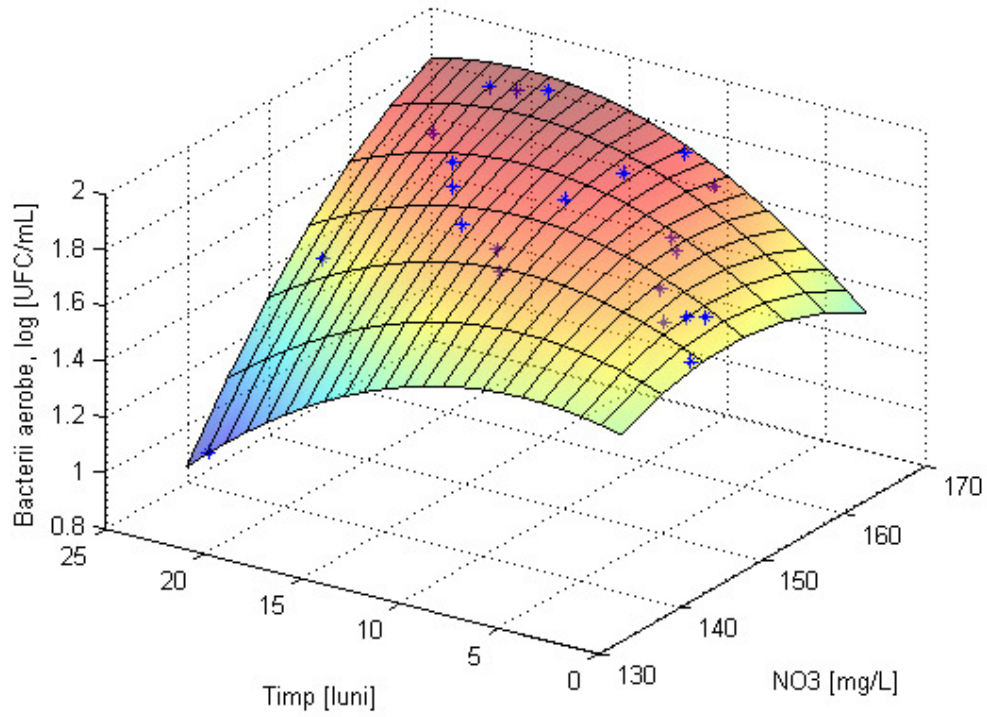


Figura II.125. Variația încărcăturii microbiene în funcție de conținutul de nitrați și timp – Localitatea Strovolos (sursa 1) - Cipru

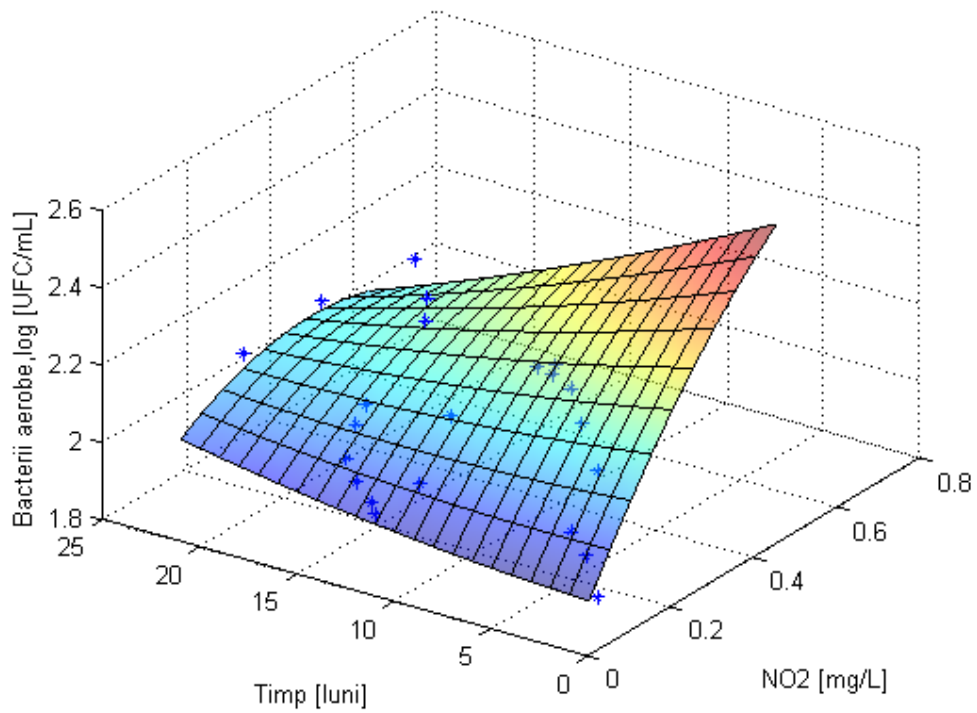


Figura II.126. Variația încărcăturii microbiene în funcție de conținutul de nitriți și timp – Localitatea Botoșani - România

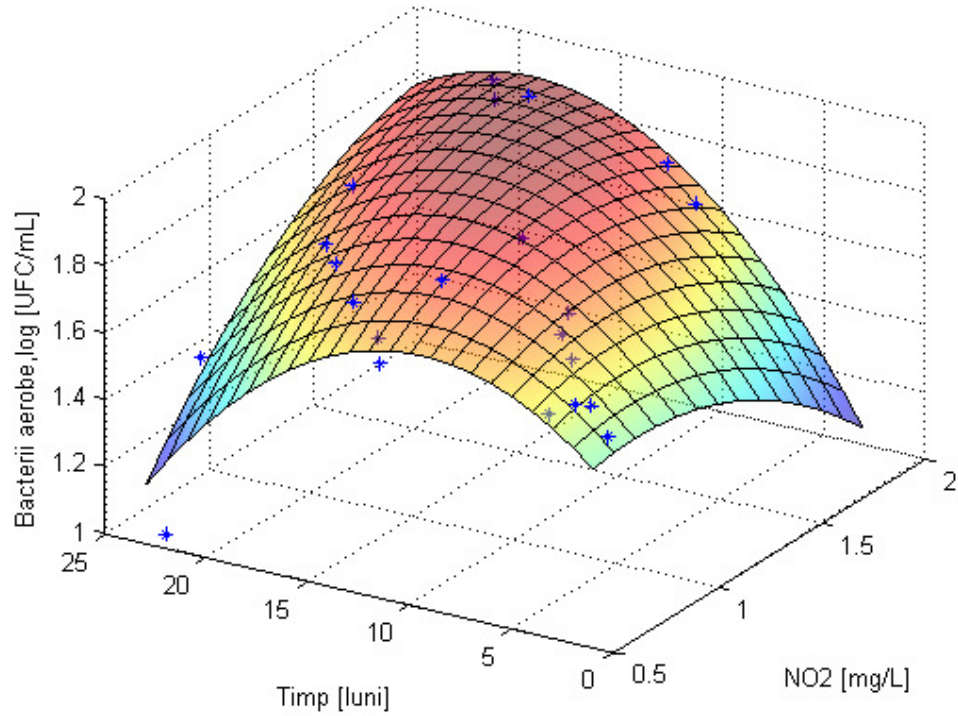


Figura II.127. Variația încărcăturii microbiene în funcție de conținutul de nitriți și timp – Localitatea Strovolos (sursa 1) - Cipru

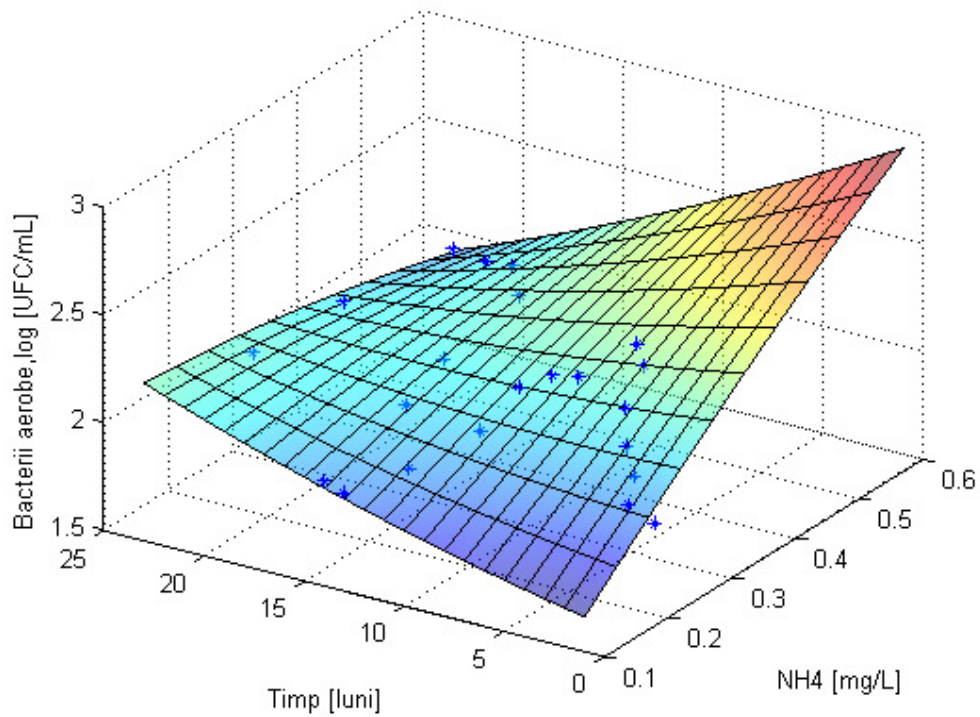


Figura II.128. Variația încărcăturii microbiene în funcție de conținutul de amoniu și timp – Localitatea Botoșani - România

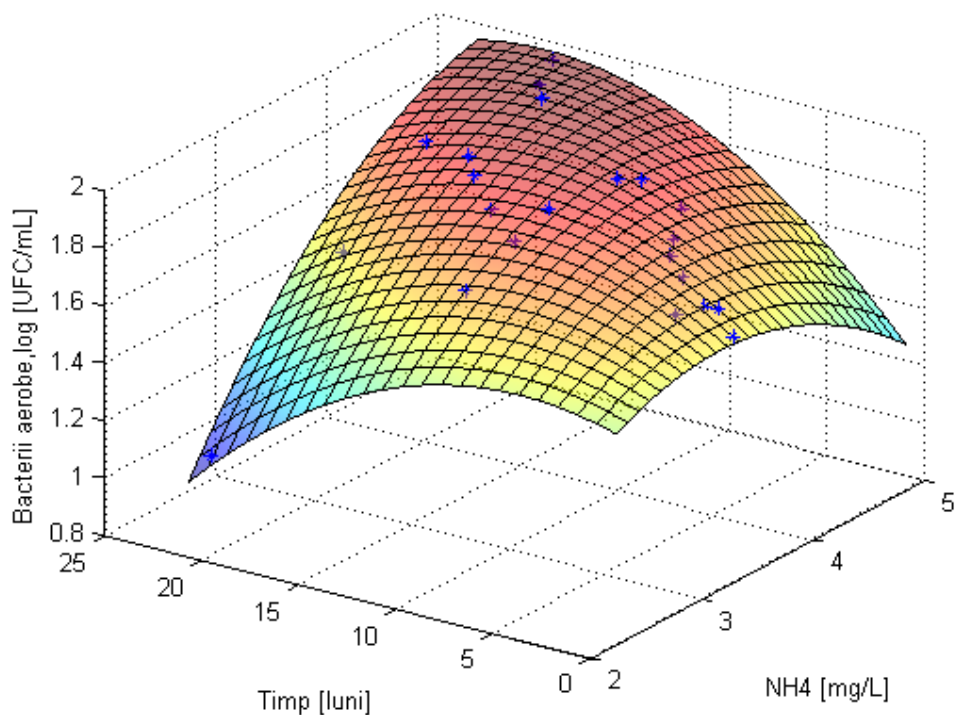


Figura II.129. Variația încărcăturii microbiene în funcție de conținutul de amoniu și timp – Localitatea Strovolos (sursa 1) - Cipru

Ecuțiile modelelor matematice statistice obținute în urma regresiei multiple liniare sunt prezentate în tabelul II.84. Ele sunt valabile pe domeniul de valori studiat.

Tabelul II.84. Ecuțiile modelelor statistice obținute în cazul probelor studiate din România și Cipru

Localitate	Ecuțiile modelelor matematice statistice
Botoșani – România (NO_3^-)	$y = 2,192 - 0,014 \cdot x_1 - 0,007 \cdot x_2 + 1,592 \cdot 10^{-4} \cdot x_1 \cdot x_2 + 1,453 \cdot 10^{-4} \cdot x_1^2 - 2,079 \cdot 10^{-5} \cdot x_2^2$
Strovolos (sursa1) – Cipru (NO_3^-)	$y = -11,092 + 0,172 \cdot x_1 - 0,188 \cdot x_2 + 0,002 \cdot x_1 \cdot x_2 - 5,870 \cdot 10^{-4} \cdot x_1^2 - 0,002 \cdot x_2^2$
Botoșani – România (NO_2^-)	$y = 1,784 + 2,255 \cdot x_1 + 0,005 \cdot x_2 - 0,062 \cdot x_1 \cdot x_2 - 1,225 \cdot x_1^2 + 1,824 \cdot 10^{-4} \cdot x_2^2$
Strovolos (sursa1) –Cipru (NO_2^-)	$y = 1,347 + 0,425 \cdot x_1 + 0,039 \cdot x_2 + 0,037 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,327 \cdot x_1^2 - 0,003 \cdot x_2^2$
Botoșani – România (NH_4^+)	$y = 1,339 + 3,127 \cdot x_1 + 0,031 \cdot x_2 - 0,141 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,675 \cdot x_1^2 + 3,698 \cdot 10^{-4} \cdot x_2^2$
Strovolos (sursa1) – Cipru (NH_4^+)	$y = 0,340 + 0,741 \cdot x_1 - 0,027 \cdot x_2 + 0,021 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,115 \cdot x_1^2 - 0,002 \cdot x_2^2$

După calcularea coeficienților modelului, este necesar să se efectueze o comparație între prezicerile modelului și datele furnizate de procesul real. Drept indicatori ai adecvantei modelului s-au folosit dispersia, deviația standard, coeficientul de corelație R, coeficientul de precizie R^2 (tabel II.85).

Tabel II.85. Indicatorii de adecvănță ai modelelor statistice determinate

Localitate	Valoarea medie, v_m	Dispersia, σ^2	Deviația standard, σ	Indicatorul de precizie al modelului, R^2	Coeficientul de corelație, R
Botoșani – România (NO_3^-)	2,098	0,004	0,063	0,687	0,829
Strovolos (sursa1) – Cipru (NO_3^-)	1,743	0,003	0,053	0,929	0,964
Botoșani – România (NO_2^-)	2,098	0,003	0,057	0,744	0,863
Strovolos (sursa1) – Cipru (NO_2^-)	1,743	0,008	0,089	0,798	0,893
Botoșani – România (NH_4^+)	2,098	0,004	0,063	0,688	0,829
Strovolos (sursa1) – Cipru (NH_4^+)	1,743	0,002	0,049	0,940	0,969

Indicatorii de adecvănță calculați pentru modelele matematice arată corelarea între datele obținute experimental și cele obținute pe baza ecuațiilor matematice ce descriu dependențele dintre parametrii.

De obicei, pentru validarea modelelor matematice obținute se efectuează operația de testare a acestora. Această operație constă în compararea valorilor calculate cu ajutorul modelului propriu-zis cu valorile reale măsurate.

Având în vedere că numărul determinărilor experimentale este foarte mare, în cadrul lucrării s-a efectuat operația de testare numai pentru dependențele ce caracterizează variația încărcăturii microbiene în funcție de conținutul nitrați și timp (România).

Pe baza valorilor experimentale obținute se calculează pentru fiecare dintre dependențele considerate valoarea teoretică y conform modelului (tabel II.84). Aceste date se compară cu cele obținute experimental. Drept indicatori ai adecvantei modelului se folosesc coeficientul de corelație R și abaterea medie pătratică.

În continuare s-au determinat modele matematice statistice de predicție prin realizarea unei analize de corelație multiplă între încărcătura microbiană (bacterii aerobe), ca variabilă

dependentă, respectiv conținutul de cloruri și timp, ultimele două fiind variabile independente.

Pentru descrierea cât mai exactă a dependenței încărcăturii microbiene, de conținutul de cloruri și timp, s-a dorit obținerea unei expresii matematice, o ecuație polinomială de ordin doi.

Ecuația (II.30) reprezintă forma generală a modelelor matematice ce descriu corelația polinomială de ordin doi. În ecuația (II.30) a_i reprezintă coeficienții ecuației, iar variabilelor x_1 , x_2 și y le corespund următorii parametri:

- y – număr total de bacterii aerobe, log [ufc/mL];
- x_1 – conținutul de cloruri, Cl^- [mg/L];
- x_2 – timp, [luni].

Prin utilizarea limbajului de programare MATLAB s-a rezolvat sistemul de ecuații (II.32), s-au prelucrat și analizat datele experimentale (tabel II.82, tabel II.83).

Datele experimentale împreună cu suprafețele generate de modelele matematice statistice sunt prezentate în figurile II.130 și II.131.

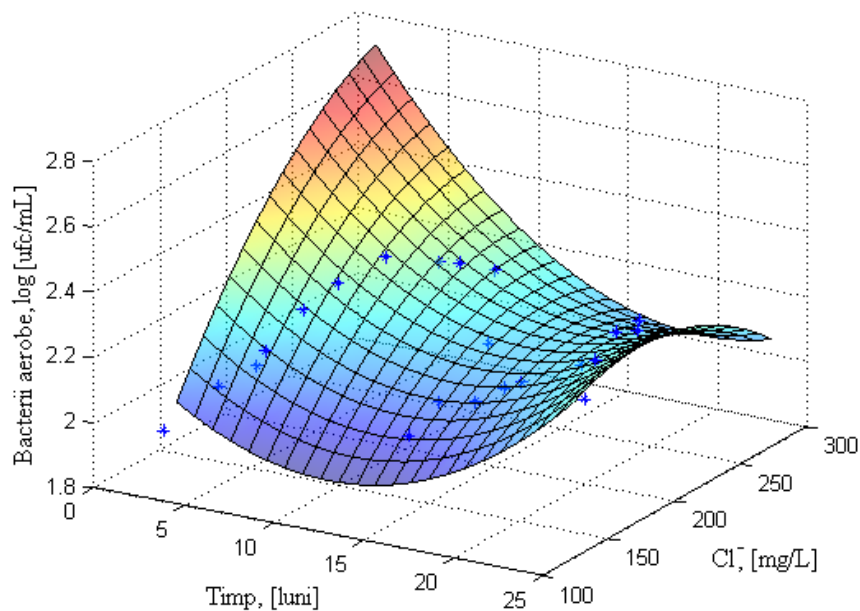


Figura II.130. Variația încărcăturii microbiene în funcție de conținutul de cloruri și timp
– Localitatea Botoșani - România

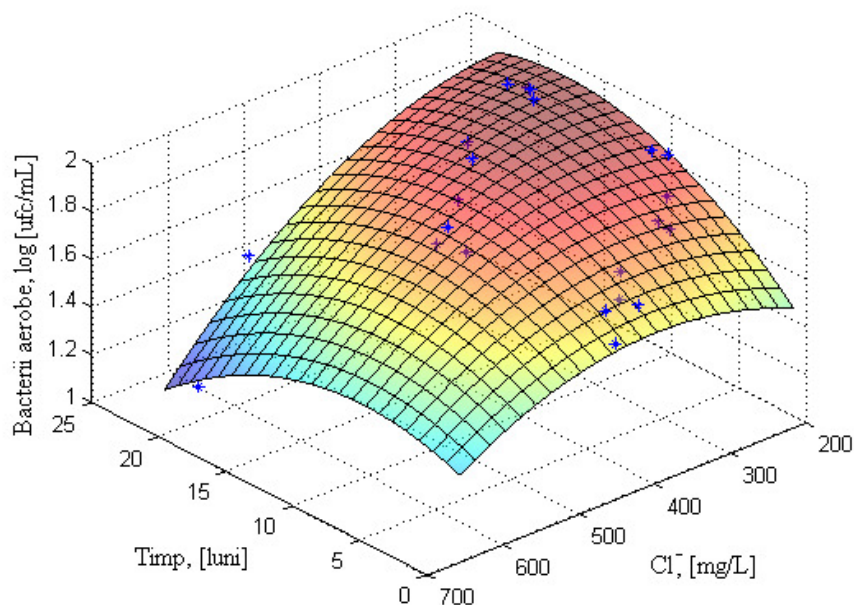


Figura II.131. Variația încărcăturii microbiene în funcție de conținutul de cloruri și timp
– Localitatea Strovolos (sursa 1) - Cipru

Ecuțiile modelelor matematice statistice obținute în urma regresiei multiple liniare sunt prezentate în tabelul II.86. Ele sunt valabile pe domeniul de valori studiat.

Tabelul II.86. Ecuțiile modelelor statistice obținute în cazul probelor studiate din România și Cipru

Localitate	Ecuțiile modelelor matematice statistice
Botoșani - România	$y = 0,236 + 0,001 \cdot x_1 + 0,015 \cdot x_2 - 2,723 \cdot 10^{-4} \cdot x_1 \cdot x_2 + 0,002 \cdot x_1^2 - 2,148 \cdot 10^{-5} \cdot x_2^2$
Strovolos (sursa1) -Cipru	$y = 0,926 + 0,075 \cdot x_1 + 0,003 \cdot x_2 - 7,417 \cdot 10^{-5} \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,002 \cdot x_1^2 - 3,986 \cdot 10^{-6} \cdot x_2^2$

După calcularea coeficienților modelului, este necesar să se efectueze o comparație între prezicerile modelului și datele furnizate de procesul real. Drept indicatori ai adecvănței modelului s-au folosit dispersia, deviația standard, coeficientul de corelație R, coeficientul de precizie R^2 (tabel II.87).

Tabel II.87. Indicatorii de adecvanță ai modelelor statistice determinate

Localitate	Valoarea medie, v_m	Dispersia, σ^2	Deviația standard, σ	Indicatorul de precizie al modelului, R^2	Coefficientul de corelație, R
Botoșani - România	2,098	0,004	0,065	0,669	0,818
Strovolos (sursa1) - Cipru	1,743	0,006	0,076	0,852	0,923

În urma analizelor efectuate se constată că unul sau toți parametrii determinați, la majoritatea probelor de apă din surse subterane, sunt mult peste limita maximă admisă de lege.

Din România și Cipru au fost prelevate probe de apă de fântână din 43 de localități. În urma determinărilor experimentale efectuate asupra acestor probe s-a observat că toate erau poluate din punct de vedere microbiologic.

S-a constatat că probele de apă analizate sunt poluate microbiologic indiferent de modul de amenajare al fântânilor, de anotimp sau de zona din care provin, deci calitatea apei nu mai este dată de adâncimea fântânii, tipul construcției și modul de exploatare al acesteia.

Rezultă că incidența poluării apei din fântâni este mare astfel încât sănătatea animalelor și a oamenilor, din localitățile amintite în lucrare, este expusă bolilor hidrice.

Se constată și o poluare microbiologică difuză în unele localități, ceea ce denotă faptul că fenomenele de purificare naturală suferă transformări; natura nu mai reușește, prin mijloacele proprii, să-și îndeplinească rolul de purificator.

Ecuatiile modelelor matematice statistice obținute pot fi utilizate ca și modele de predicție. Cu ajutorul acestora se poate aproxima încărcătura microbiană în apele de fântână cunoscând perioada anului când se recoltează proba și conținutul de azotați (nitrați + nitriți), respectiv conținutul de amoniu a probei.

Parametrii de corelare argumentează o capacitate de predicție bună a modelelor matematice statistice. Totodată predicțiile modelelor pot constitui și un criteriu în controlul aprecierii calității apelor subterane.

II.4. Implementarea sistemelor de siguranță și calitate în cadrul laboratoarelor de analize fizico- chimice și microbiologice în conformitate cu ISO 17025

În cadrul acestui subcapitol s-a efectuat o documentare teoretică în ceea ce privește implementarea sistemelor de siguranță și calitate în cadrul laboratoarelor de analize fizico-chimice în conformitate cu ISO 17025:2005.

Implementarea standardului ISO 17025 în cadrul unui laborator de analize fizico-chimice (Gemanalysis - laborator la a cărui organizare și punere în funcțiune am participat activ încă din faza de proiectare în calitate de director de calitate), reprezintă un pas important pentru asigurarea calității muncii. Un laborator acreditat în baza unui sistem de management al calității (ISO 17025:2005) demonstrează că este competent tehnic și că este capabil să genereze rezultate valide din punct de vedere tehnic.

II.4.1. Importanța calității

În momentul actual calitatea și siguranța produselor reprezintă o preocupare globală în continuă creștere. US Navy Medicine definesc calitatea: ‘a oferi produse și servicii rapide, bune și ieftine’. Această abordare este în acord cu așteptările clienților din zilele noastre care doresc o calitate superioară și un preț scăzut în timp scurt [213].

Până la formularea definiției standard, calitatea a fost definită în diferite moduri de către diverși cercetători în domeniu, astfel (tabelul II.88):

Tabel II.88. Calitate - definiții

Autor	Afirmație
J.M. Juran	Aptitudine sau adecvanță la utilizare.
Deming, 1993	Un produs sau un serviciu dispune de calitate doar dacă ajută pe cineva și se bucură de o piață bună și durabilă.
Crosby, 1979	Un produs este de calitate dacă este potrivit necesităților.

Autor	Afirmație
G. Taguchi	Calitatea este costul minim pe care un produs îl impune societății. Definiția se bazează pe principiile: - <i>a preveni este mai ieftin decât a prepara;</i> - <i>a face totul bine de la început.</i>
P. Drucker	Calitatea reprezintă ceea ce clientul este dispus să plătească în funcție de ceea ce obține și valorifică.

Aplicațiile managementului calității (TQM) asigură grija continuă pentru îmbunătățirea produselor și serviciilor în găsirea sau eventuala depășire a nevoilor și așteptărilor consumatorilor:

Total (T): posibilitatea de a lua în considerare toți factorii implicați în calitate;

Calitate (Q): reprezintă ansamblul proprietăților și caracteristicile unui serviciu / produs care îi conferă acestuia aptitudinea de a satisface necesitățile exprimate sau implicite;

Management (M): reprezintă acel proces prin care se coordonează, se conduce, se planifică și se controlează acțiunile desfășurate într-o organizație, astfel încât să se asigure atingerea scopurilor acesteia, cu maximul de eficiență [213].

P.Kotler spunea despre calitate că poate fi privită sub două aspecte: nivel și consistență. Calitatea produsului reprezintă capacitatea unui produs de a-și îndeplini funcțiile. În această noțiune se includ: durabilitatea, siguranța, precizia, ușurința în funcționare și reparare, împreună cu alte atribute. Calitatea strategică presupune obținerea unui avantaj în fața concurenților prin oferirea în mod constant de produse și servicii care satisfac mai bine nevoile și preferințele legate de calitate ale consumatorilor.

Calitatea a devenit o necesitate impusă de concurență, deoarece numai companiile care oferă cea mai bună calitate vor supraviețui în viitor. Rezultă că termenul de calitate are un înțeles mai larg. El cuprinde o latură intrinsecă sau tehnică legată strict de caracteristicile și proprietățile produsului sau serviciului. Din acest punct de vedere un produs poate avea un nivel de calitate mai ridicat decât altul.

Calitatea unui serviciu sau a unui produs este principala caracteristică a serviciului / produsului care face ca acesta să se vândă. Factorii care determină succesul vânzării sunt mulți și variați. Ei includ condițiile de piață, natura serviciului / produsului, imaginea creată prin reclamă, particularitățile socio-culturale ale clienților, etc. Factorul major care asigură

vandabilitatea unui serviciu/produs este însă calitatea lui așa cum a fost probată de către clienți. Vânzările repetate și susținute pot fi obținute numai pe baza serviciilor / produselor de calitate la un preț rezonabil. Interesul pentru o firmă poate să eșueze în anumite circumstanțe, în ciuda unor servicii / produse de calitate, dar dacă serviciile / produsele sunt de proastă calitate nici o firmă nu se poate susține pentru mult timp. O slabă calitate a serviciilor / produselor duce în mod inevitabil la creșterea cheltuielilor generale ale unei companii datorate în special următorilor factori [214]:

- rebutarea serviciilor / produselor neconforme;
- costuri cu manopera de refacere a serviciilor / produselor neconforme;
- pierdere de timp și bani pentru rezolvarea litigiilor cu clienții nemulțumiți;
- penalizări datorate neîndeplinirii cerințelor clienților.

Analiza acestor costuri suplimentare datorate slabei calități a serviciilor / produselor a dus la concluzia că ele pot ajunge la 15-20 % din costurile totale ale serviciilor / produselor.

Toate funcțiile legate de calitate pot fi grupate în cadrul unei companii în una din categoriile:

- planificarea și ingineria calității;
- controlul calității.

II.4.2. Conceptul de Management al Calității

J. M. Juran susține că “managementul calității are trei funcții: planificarea, ținerea sub control și îmbunătățirea calității”. Acesta a propus patru niveluri de planificare a calității:

1. Nivelul muncitorilor;
2. Nivelul departamental;
3. Nivelul multifuncțional;
4. Nivelul corporativ sau de divizie.

Sistemul de Management al Calității în organizații are ca scop *integrarea tuturor elementelor care influențează calitatea unui produs sau serviciu oferit de o companie*.

Majoritatea producătorilor sau furnizorilor de servicii doresc să obțină calitate și depun eforturi considerabile pentru a atinge acest obiectiv. O mare parte a eforturilor se îndreaptă

către activități de verificare și remediere a rebuturilor. S-a dovedit însă că numai controlul calității poate rezolva calitatea unui produs sau serviciu. Calitatea unui produs și în general a tuturor activităților trebuie să fie proiectată și fabricată. Conștientizarea calității trebuie să înceapă cu identificarea clară a cerințelor clientului, a cerințelor de reglementare (norme, legi, standarde aplicabile, etc.). Acest efort de conștientizare trebuie să treacă prin diferite stadii, începând cu analiza cerințelor clienților, a cerințelor de reglementare și continuând cu toate celelalte procese interne ale companiei implicate în realizarea serviciului (analizei) / produsului [213].

Domeniile funcționale și activitățile incluse în abordarea SMC sunt următoarele:

- Marketingul și prospectarea pieței;
- Analiza cerințelor clienților și a cerințelor de reglementare;
- Comunicarea cu clientul;
- Proiectarea și dezvoltarea;
- Alimentarea;
- Planificarea proceselor de realizare efectivă a produselor;
- Realizarea efectivă a serviciilor / produselor;
- Verificarea, încercarea, examinarea;
- Păstrarea produselor (ambalare, conservare, depozitare, etc);
- Livrare, distribuție;

Conceptele moderne de management al calității prevăd pe lângă funcțiile prezentate anterior și o serie de alte funcții ca de exemplu [214]:

- Managementul resurselor (umane, de infrastructură, mediu de lucru);
- Monitorizarea și măsurarea proceselor SMC;
- Măsurarea gradului de satisfacție al clienților;
- Analiza datelor.

Avantajele implementării unui Sistem de Management al Calității (SMC)

Principalele avantaje ale implementării unui SMC sunt:

- mai bună relație cu clienții și cu furnizorii de servicii și materiale;
- o mai bună proiectare a serviciilor/produselor;
- reducerea reclamațiilor clienților;
- o calitate îmbunătățită a serviciilor/produselor;
- utilizarea eficientă a personalului și a infrastructurii organizației prin creșterea productivității;
- eliminarea disfuncționalităților în producție și a atmosferei de lucru;
- obținerea conștientizării calității și a unei satisfacții mai mari a muncii printre angajați, creând astfel un cult al calității la nivelul organizației;
- creșterea gradului de încredere și al satisfacției clienților;
- îmbunătățirea imaginii organizației și a credibilității pe piața internă și externă ceea ce este esențial pentru succesul în afaceri al organizației.

Un Sistem de Management al Calității vizează pe lângă identificarea tuturor sarcinilor legate de calitatea produselor, distribuirea responsabilităților, stabilirea relațiilor de colaborare. De asemenea are ca scop stabilirea mecanismelor pentru integrarea tuturor funcțiilor într-un sistem integrat. Orice SMC trebuie să fie transparent în așa fel încât atât personalul propriu, cât și furnizorii și clienții săi să înțeleagă clar cum intenționează compania să se asigure că serviciile/produsele oferite/livrate vor satisface cerințele clienților [214].

Globalizarea în continuă creștere a comerțului, aderarea României și a Ciprului la Uniunea Europeană, fac ca un Sistem de Management al Calității să fie esențial pentru orice organizației. Un astfel de sistem face posibil ca organizațiile să asigure dovada obiectivă a funcționării unui SMC care le-ar înlesni îndeplinirea tuturor cerințelor clienților precum și a celor de reglementare.

Implementarea unui SMC inspiră încrederea clienților în situații contractuale. Este, de asemenea, de o inestimabilă valoare pentru toate organizațiile pentru că transformă sistemele aleatoare ale controlului calității în sisteme organizate care pot asigura avantaje competitive

organizațiilor prin combinarea unei calități ridicate cu aspecte legate de continua îmbunătățire a organizației și creșterea performanțelor generale. Un număr tot mai mare de organizații, nu numai că implementează Sisteme de Management al Calității în propriile societăți, dar și insistă ca principalii lor furnizori de servicii și materiale să aibă Sisteme de Management al Calității implementate și certificate [214].

II.4.3. Organizația Internațională de Standardizare

Organizația Internațională de Standardizare (ISO) este o federație mondială care cuprinde organismele mondiale de standardizare (organisme membre ISO). Activitatea de elaborare a standardelor internaționale se desfășoară, în mod normal, în cadrul comitetelor tehnice ISO. Fiecare organism membru interesat într-un subiect pentru care a fost înființat un comitet tehnic are dreptul să fie reprezentat în acel comitet [214].

Organizațiile internaționale, guvernamentale și neguvernamentale, în legătură cu ISO, iau de asemenea parte la activitatea de elaborare a standardelor internaționale.

Organizația Internațională de Standardizare a elaborat modelele pentru sistemele calității ISO 17025, seria de standarde ISO 9000 precum și pentru alte tipuri de sisteme ca de exemplu: siguranța alimentului (ISO 22000) [214,215], managementul mediului (ISO 14001) ș.a. Organizația Internațională de Standardizare a dezvoltat seriile de standarde de mai sus ca răspuns la provocările globalizării crescânde a producției și a piețelor de desfacere a produselor. Luând ca exemplu activitățile de certificare, în continuă creștere din Canada și Marea Britanie, membrii statelor Comunității Europene (CE), au adoptat *conceptul de sisteme ale calității*, tendințe similare se dezvoltă în SUA și Asia de Sud-Est.

Companii importante și guverne alocă în prezent resurse considerabile dezvoltării infrastructurilor pentru a fi în conformitate cu aceste standarde, fapt ce constituie o necesitate, atât pentru furnizorii de produse / servicii, cât și pentru cei guvernamentali. Pentru industrii aflate în interiorul sau exteriorul CE, *certificarea sistemelor calității*, în conformitate cu standardele ISO constituie un *pașaport* pentru intrarea pe piața CE. Chiar și marile companii din SUA și Japonia sunt în căutare de certificări ale sistemelor calității în conformitate cu standardele elaborate de ISO.

ISO 17025 (ultima versiune 2005) este un standard care conține cerințele acreditării laboratoarelor de analize, încercări și etalonări. La baza fiecărui sistem de management stau cerințele standardului ISO 9001, ele fiind completate de alte cerințe precizate în alte standarde

specifice domeniului de activitate. Astfel, standardul internațional ISO 17025 vine în completarea standardului ISO 9001 privind managementul calității și este cel mai folosit standard pentru acreditarea laboratoarelor de analize chimice.

ISO 17025 a făcut carieră internațională nu în ultimul rând datorită faptului că dă posibilitatea utilizatorului să asigure transparența competențelor și a interfețelor, să documenteze procesele într-un mod corespunzător, pentru că ISO 17025 încurajează rezolvarea independentă și creativă a problemelor, contribuind astfel la îmbunătățirea funcționării laboratorului [214].

II.4.4. Elaborarea unei organigrame performante de concepție proprie pentru organizarea unui laborator de analize fizico-chimice

În concordanță cu ISO 17025:2005 structura de management și organizare trebuie să fie clară pentru a putea menține sistemul în cele mai bune condiții. Directorul de calitate are responsabilitatea de a verifica dacă sistemul este implementat și urmărit în orice moment. El, directorul de calitate, are acces direct la cel mai înalt nivel de management.

Sistemul de calitate trebuie să fie operațional la trei nivele: management înalt; personalul de supraveghere și personalul care efectuează analiza. Sistemul de calitate al unui laborator de analize chimice trebuie construit în concordanță cu ISO 17025:2005 și trebuie descris în Manualul Calității (figura II.132).

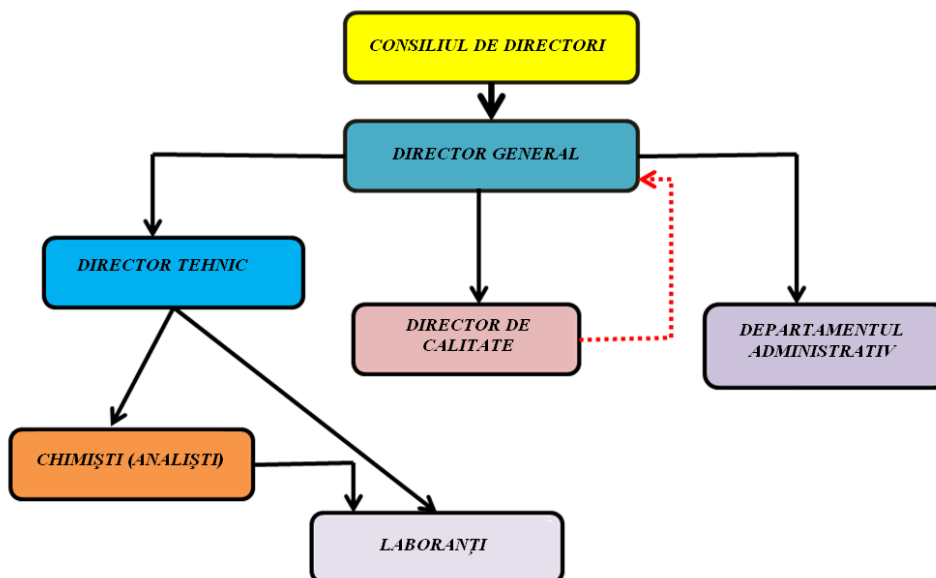


Figura II.132. Organigramă performantă pentru organizarea unui laborator de analize fizico-chimice în concordanță cu cerințele ISO 17025:2005

Organigrama prezentată în figura II.128 a fost utilizată pentru organizarea laboratorului de analize fizico-chimice și microbiologice, Gemanalysis, în vederea obținerii certificatului de acreditare în concordanță cu cerințele ISO 17025:2005.

Obiectivul sistemului de calitate explicat în cadrul manualului de calitate este de a clarifica relațiile dintre anumite niveluri (personal, clienți), definirea unor obiective specifice, de a oferi informații cu privire la organizarea personalului, proceduri și documentări generale și de a oferi personalului acces direct la informații. Realizarea unui manual de calitate este unul dintre fundamentele principale în scopul de a obține acreditarea metodelor chimice și microbiologice dn cadrul unui laborator.

Nu există o “*rețea*” universală cu privire la structura de documente a unui SMC, totuși se consideră ca fiind adecvată următoarea structură piramidală [214]:

Nivelul I

- Manualul Calității la nivelul laboratorului.

Nivelul II

- Manualul operațional care cuprinde procedurile pentru elementele SMC;
- Planurile Calității.

Nivelul III

- Instrucțiuni de lucru.

Nivelul VI

- Înregistrări referitoare la SMC.

Nivelul I. Manualul Calității

Manualul calității este călăuză în sistemul de management al calității al unui laborator de analize fizico – chimice și microbiologice. El servește nu numai formării unei imagini de ansamblu asupra sistemului, ci caută și descrie, asemenea unei hărți, toate responsabilitățile și procesele esențiale. Trebuie astfel conceput încât să satisfacă următoarele obiective:

- să fie instrumentul de lucru pentru implementarea efectivă a SMC;
- să constituie instrumentul de comunicare a Politicii și a obiectivelor în domeniul calității adoptate de conducerea laboratorului;
- să asigure continuitatea SMC și în perioadele afectate de schimbări majore;

- să constituie referința pentru auditarea SMC;
- să constituie instrumental de instruire a personalului cu privire la modul în care cerințele ISO 17025 au fost implementate în cadrul laboratorului;
- să prezinte SMC implementat în cadrul laboratorului la orice solicitare externă [214].

Nivelul II. Manualul operațional

Este constituit din suma procedurilor pentru elementele din SMC elaborate în conformitate cu cerințele ISO 17025. Acolo unde se impune sunt elaborate proceduri de sistem, în care sunt detaliate obiective, modul de desfășurare a unor activități care pot influența calitatea, precum și responsabilitățile, autoritățile și inter-relațiile personalului care coordonează, efectuează, verifică sau analizează astfel de activități.

Procedurile indică metodele și instrumentele de utilizat și pot include referințe la instrucțiuni detaliate, precum și utilizarea formularelor și a altor documente. Deci, procedurile descriu modul în care este executat controlul managementului asupra activităților sau funcțiilor la care se referă și sunt necesare în mod deosebit acolo unde pot fi luate decizii sau se pot face alegeri ale managementului între diferite căi de acțiune, mai ales dacă acestea sunt rezultatul unei activități la interfața între două funcții sau compartimente.

Procedurile pot furniza auditorului informații detaliate despre ce activități ar putea fi desfășurate, cine are responsabilitatea pentru îndeplinirea lor și cum este înregistrată activitatea.

Structura posibilă a unei proceduri trebuie să cuprindă [214]:

- Scopul procedurii;
- Domeniul/activitatea tratat de procedură;
- Terminologie și abrevieri;
- Documente de referință și formulare utilizate în cuprinsul procedurii;
- Descrierea procedurii;
- Responsabilități;
- Formulare de lucru;
- Anexe.

Nivelul II. Planurile calității

Sunt documente care prezintă practicile, resursele și secvențele de activități specifice calității, pentru un anumit serviciu, produs, contract sau proiect [214].

Nivelul III. Instrucțiunile de lucru

Se întocmesc pentru prezentarea detaliată a unor activități. Ele descriu cum se realizează sarcinile specifice și sunt necesare, de regulă, numai pentru sarcini complexe care nu pot fi descrise corespunzător printr-un paragraf dintr-o procedură (exemplu: validarea metodelor de analiză, instrucțiuni de utilizare a instrumentelor, etc) [214].

Nivelul IV. Înregistrări referitoare la SMC

Înregistrările referitoare la SMC sunt documente prin care se dovedește funcționarea SMC. Ele se pot prezenta în diferite forme, pot fi pe suport hârtie sau în format electronic. Exemple de înregistrări pot fi [214]: planuri; formulare completate cu date specifice – forme de lucru; cataloage.

ISO 17025 impune ca pentru fiecare înregistrare să fie stabilite responsabilități în legătură cu:

- emiterea documentelor;
- modul de transmitere, înregistrare și arhivare;
- durata de archivare.

Standardul internațional este aplicabil tuturor organizațiilor care efectuează încercări și/sau etalonări și include laboratoare de primă parte, de secundă parte și de terță parte, precum și laboratoare în care încercările și/sau etalonările fac parte din inspecția și certificarea produsului.

Standardul este aplicabil tuturor laboratoarelor indiferent de numărul personalului sau de amploarea domeniului activităților de încercare și/sau etalonare. El este destinat utilizării de către laboratoare în dezvoltarea sistemelor de management al calității, administrativ și al funcționării tehnice. Clienții laboratorului, autoritățile de reglementare și organismele de acreditare pot să îl utilizeze și ei pentru confirmarea sau recunoașterea competenței laboratoarelor.

Îmbunătățirea continuă a eficacității sistemului de management este o prioritate a laboratorului și se realizează prin utilizarea politicii referitoare la calitate, a obiectivelor calității, a rezultatelor auditurilor, a analizei datelor, a acțiunilor corective și preventive și a

analizei efectuată de management. Rezultatele acestor analize sunt utilizate pentru determinarea oportunităților de îmbunătățire și pentru emiterea și realizarea programului de îmbunătățire.

CONCLUZII GENERALE ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE**Concluzii generale**

Studiile efectuate în cadrul lucrării au avut ca scop o prezentare actuală a literaturii de specialitate de ultimă oră, a tehnologiilor, a analizelor de laborator uzuale și nu numai, cât și aducerea unor contribuții personale în vederea posibilităților de îmbunătățire a indicatorilor de calitate ai apelor potabile prin utilizarea tehnicilor moderne de simulare, și modelare matematică. Crearea pieței unice europene la care România și Cipru iau parte, tendințele de globalizare a economiei mondiale favorizează și stimulează laboratoarele de analize chimice să ofere servicii de calitate superioară, într-o structură concordantă corespunzătoare legislațiilor în vigoare.

Cerințele mereu în creștere ale consumatorilor privind calitatea alimentelor trebuie permanent satisfăcute de către organele în drept. Aceștia trebuie să efectueze teste de calitate pentru a asigura sănătatea populației. Controlul microbiologic joacă un rol important într-o astfel de asigurare a calității. Studiul efectuat are un caracter interdisciplinar și a făcut apel la mai multe domenii cum ar fi: chimie analitică, chimie organică, chimie - fizică, microbiologie, matematică, statistică, informatică (Matlab, Excel) și inginerie chimică.

Cercetările teoretice efectuate în cadrul acestei lucrări, rezultatele experimentale obținute și prelucrarea acestora au urmărit în principal șase aspecte:

1. Aducerea unor contribuții personale la studiul posibilităților de îmbunătățire a indicatorilor de calitate ai apelor potabile din România și Cipru.
2. Abordarea prin prisma teoriei sistemelor și a principiilor fundamentale utilizate în ingineria chimică a problemelor legate de măsurarea indicatorilor de calitate ai apelor potabile în cele două țări.
3. Utilizarea avantajelor incontestabile ale tehnicilor de modelare matematică în vederea studierii dependențelor existente între indicatorii de calitate ai apelor potabile și subterane și o serie de parametri fizico-chimici și microbiologici.
4. Determinarea prin prelucrarea datelor experimentale a unor diagrame specifice pentru diferite categorii de ape naturale (diagramele Piper) din România și Cipru.

5. Elaborarea unor modele matematice statistice de predicție cu ajutorul cărora să se poată previziona modalități concrete de intervenții tehnice, tehnologice sau chimice, pentru îmbunătățirea și optimizarea valorilor indicatorilor de calitate ai apelor potabile atât din sistemele publice de alimentare, cât și a celor freactice în cele două țări.
6. Elaborarea unei organigrame performante de concepție proprie pentru organizarea și acreditarea unui laborator de analize fizico-chimice.

Îmbinând aceste aspecte interdisciplinare complexe, obiectivele propuse au fost în totalitate atinse și rezolvate astfel:

- 1. Realizarea unei documentării bibliografice referitoare la tehnologiile de obținere a apelor potabile, precum și considerații generale asupra posibilităților de măsurare a parametrilor fizico-chimici în contextul monitorizării factorilor de mediu.**

Acest prim obiectiv s-a realizat prin studierea unui număr mare de referințe bibliografice, lucrări apărute în țară și în străinătate, în lucrare fiind surprinse aspecte privind poluarea apelor, tehnologii actuale de obținere a apelor potabile, precum și considerații generale asupra posibilităților de măsurare a parametrilor fizico-chimici cu ajutorul instrumentației de ultimă generație.

- 2. Documentarea bibliografică asupra legislației actuale și a normelor legale din România, Cipru și din Uniunea Europeană referitoare la proprietățile și calitățile obligatorii ale apelor potabile.**

Pentru atingerea și îndeplinirea acestui obiectiv s-au studiat un număr mare de standarde naționale și internaționale. Un alt aspect important și prezentat se referă la indicatorii de calitate ai apelor potabile și anume: organoleptici, fizico-chimici și microbiologici.

România și Cipru, state membre ale Uniunii Europene, trebuie să respecte anumite legi în ceea ce privește calitatea apei potabile. Atât în Cipru cât și în România din punct de vedere

legal calitatea apei potabile este definită de legislațiile locale (legea nr. 311/2004 - România, legea nr. 87 (I) / 2001 - Cipru) care transpun Directiva 98/83/CE privind apa potabilă.

3. Documentare privind modelarea matematică și simularea numerică, ca modalități moderne de realizare a cunoașterii.

Acest aspect este legat de abordarea problematicii lucrării, și s-a concretizat prin prezentarea noțiunilor generale legate de modelarea matematică, simularea numerică și a interdependențelor existente între acestea. În lucrare au fost surprinse tendințele actuale în abordarea teoriei modelării, sunt definite conceptele de sistem, model și modelare, tratate prin prisma teoriei sistemelor, și sunt prezentate elementele caracteristice ale modelelor statistice. A fost evidențiat rolul simulării în descrierea comportării sistemelor reale, simularea fiind înțeleasă ca o limitare a comportării sistemului real reprezentat prin modelul său.

4. Considerații asupra conceptului de măsurare și a erorilor de măsurare.

Pentru a sublinia importanța pe care o are măsurarea în majoritatea activităților efectuate de către o persoană, în lucrare sunt prezentate aspecte privind procesul de măsurare, clasificarea și definirea erorilor de măsurare, estimarea valorii adevărate a unei mărimi măsurate precum și caracteristicile mijloacelor de măsurare.

5. Validarea și evaluarea statistică a performanțelor funcționării instrumentelor și a metodelor de analiză.

Pentru rezolvarea acestor prime obiective ale părții experimentale s-a apelat la baza materială a laboratorului de analize fizico-chimice și microbiologice Gemanalysis din Nicosia, Cipru. În lucrare au fost prezentate instrumente și metode de analiză de ultimă generație, precum și aspecte generale privind validarea unor metode analitice. Au fost realizate studii privind validarea unor metode de determinare a anionilor, cationilor, pH-ului și a conductivității electrice, din ape potabile.

În primele două studii s-a efectuat caracterizarea comportării statice a cromatografului ionic de înaltă performanță HPIC în cazul anionilor, respectiv a cationilor, s-a calculat limita

de detecție (LD) și de cuantificare (LQ), s-a evaluat precizia metodei în condiții de repetabilitate și reproductibilitate, s-a calculat incertitudinea standard compusă, incertitudinea erorii sistematice, incertitudinea materialelor de referință certificate, incertitudinea extinsă, precum și limitele diagramelor de control cu ajutorul repartiției normale Gauss – Laplace.

Pentru validarea metodelor de măsurare de pH și conductivitate s-a evaluat precizia metodei în condiții de repetabilitate și reproductibilitate, s-a calculat incertitudinea standard compusă, incertitudinea erorii sistematice, incertitudinea materialelor de referință certificate, incertitudinea extinsă, precum și limitele diagramelor de control cu ajutorul repartiției normale Gauss – Laplace. Pentru efectuarea determinărilor experimentale s-au folosit materiale de referință certificate, precum și soluții preparate cu apă ultrapură.

6. Determinarea indicatorilor fizico-chimici și microbiologici de calitate ai apei potabile distribuită prin sisteme publice de alimentare din România și Cipru.

Acest obiectiv a fost îndeplinit în primă fază prin efectuarea unui studiu experimental asupra caracteristicilor și proprietăților apelor potabile distribuite prin sisteme publice de alimentare din România și Cipru. S-au efectuat următoarele:

- a) Determinarea conținutului de elemente minerale (anioni și cationi) din apele studiate cu ajutorul cromatografiei de înaltă performanță (HPIC);
- b) Analiza microbiologică a apelor studiate: numărul total de bacterii aerobe, Escherichia Coli, Coliformi, Enterococi intestinali

Analiza HPIC a apelor potabile distribuite prin sisteme publice de alimentare din România și Cipru, a permis identificarea anionilor și cationilor din cele șase regiuni (zone) studiate.

În urma analizei cantitative a anionilor din cele 18 probe de apă potabilă provenită din sisteme publice de alimentare au fost identificați următorii anioni: cloruri, sulfati, nitrați.

Cantitatea cea mai mare de anioni în cazul României a fost înregistrată în zona (regiunea) de Nord la proba RN3 (256,8 mg/L), iar cantitatea cea mai mică de anioni a fost înregistrată în zona (regiunea) de Vest la proba RV1 (19,8 mg/L) (figura II.111).

În cazul Ciprului maximul de anioni a fost înregistrat în zona de Centru la proba CC2 (550,4 mg/L), iar minimul s-a înregistrat în zona de Vest la proba CV1 (141,8 mg/L) (figura II.111).

În urma analizei chimice cantitative a cationilor din cele 18 probe de apă potabilă distribuită prin sisteme publice de alimentare au fost identificați următorii cationi: sodiu, potasiu, magneziu și calciu.

În cazul României cantitatea cea mai mare de cationi a fost înregistrată în zona de Nord la proba RN3 (214,4 mg/L), iar minimul s-a înregistrat în zona de Vest la proba RV1 (35,4 mg/L) (figura II.120).

În Cipru cantitatea maximă de cationi a fost înregistrată în zona de Centru la proba CC2 (397,1 mg/L), minimul a fost înregistrat în zona de Sud la proba CS3 (96,8 mg/L) (figura II.120).

Cerințele pentru metodele practice a testelor microbiologice sunt cele care permit determinări reproductibile și cantitative a urmelor de contaminare și care pot fi efectuate eficient, economic și rapid în condiții obișnuite.

Analiza microbiologică a apelor potabile distribuite prin sisteme publice de alimentare din România și din Cipru, a condus la următoarele concluzii:

- În cazul determinării numărului total de bacterii aerobe (37°C) la probele din România s-a înregistrat depășirea limitei impuse de legislațiile în vigoare la o singură probă, proba 1 din zona de Nord RN1, testele efectuate la celelalte probe s-au dovedit a fi negative.
- În cazul determinării numărului total de bacterii aerobe (37°C) la probele din Cipru s-au înregistrat depășiri ale limitelor la mai multe probe, proba CC1 (proba 1 din zona de Centru) , proba CC3 (proba 3 din zona de Centru), proba CS1, CS2 și CS3 (proba 1, 2, respective 3 din zona de Sud), CV1, CV2 și CV3 (probele 1, 2, respectiv 3 din zona de Vest);
- În cazul determinării Escherichia Coli și a bacteriilor coliforme, toate testele s-au dovedit a fi negative în afară de probele RN1 din zona de Nord a României, CC1 (coliformi), CV2 (Escherichia Coli), CC3 din zona de Centru a Ciprului

(coliformi), iar în cazul probei CS1 din zona de Sud a Ciprului doar valoarea bacteriilor coliforme a fost depășită.

În urma analizelor efectuate asupra probelor de apă potabilă distribuite prin sisteme publice de alimentare se observă faptul că parametrii fizico – chimici și microbiologici ai apelor din România sunt mult mai buni decât cei din Cipru.

În cazul României doar o singură probă (RN1) nu a respectat din punct de vedere microbiologic limitele impuse de către directiva 98/83/EC în vigoare. Astfel s-a demonstrat că din cauza condițiilor climatice mult mai severe în cazul Ciprului apa distribuită prin sisteme publice de alimentare poate prezenta unele probleme în ceea ce privește nivelul concentrației de clor, sodiu precum și cel al bacteriilor.

Deoarece apa distribuită prin sisteme publice este stocată în bazine fără a fi curățate sau dezinfectate la o anumită perioadă de timp, calitatea indicatorilor fizico-chimici și microbiologici este mai scăzută, motiv pentru care administrațiile publice vor trebui să ia măsurile necesare pentru încadrarea valorilor acestora în normele impuse de către legislațiile în vigoare.

7. Studiu comparativ al calității apelor freactice (surse necentralizate - fântâni) din România și Cipru utilizând modelele matematice predictive.

Acest obiectiv a fost îndeplinit prin realizarea unui studiu comparativ al calității apelor subterane (surse necentralizate - fântâni) din România și Cipru. În anul 2009 au fost analizate un număr de 26 de probe de apă de fântână de pe teritoriul României și 35 probe de pe teritoriul Ciprului. Toate probele au fost prelevate în aceeași perioadă a anului – luna septembrie.

Pentru toate probele prelevate s-au efectuat analize microbiologice (număr total de bacterii coliforme – 37 °C, Escherichia Coli, Enterococi intestinali), analiză HPIC, pH și conductivitate electrică.

În cazul României se observă depășiri ale limitelor admise în probele de apă analizate, astfel: numărul total de bacterii coliforme /mL până la 560 colonii în sursa aflată în Brașov, precum și în Siret – 440 colonii, Rădăuți – 410 colonii, Târgu Jiu și Baia Mare cu câte 320 colonii. Localitatea cu cea mai mică cantitate de bacterii coliforme este Deva (102 ufc/mL), iar maximul de bacterii este atins în cazul localității Brașov (560 colonii). În cazul Escherichiei Coli rezultatele obținute variază între 0 – 1100 /100mL (Sânicolau Mare,

București). Rezultatele obținute în urma analizei microbiologice pentru detectarea enterococilor intestinali variază între 0-500/100mL, maximul a fost depistat în cazul localității Siret (tabel II.78).

În cazul Ciprului localitatea cu cea mai mică cantitate de bacterii coliforme este Dali și Kornos 2 (11 ufc/mL), iar maximul de bacterii este atins în cazul mai multor localități (Agios Silas, Nicosia, Aradipou, Engomi, Pafos, Limassol, Athienou, Larnaca - > 300 ufc/mL). În cazul Escherichiei Coli rezultatele obținute variază între 0 – > 200/100mL (Athienou și Nicosia7). Rezultatele obținute în urma analizei microbiologice pentru detectarea enterococilor intestinali variază între < 10 – 478 / 100 mL, maximul a fost depistat în cazul localității Agios Epifanios (tabel II.79).

La probele prelevate din Cipru, în aceeași perioadă a anului, un procent mai mic de probe au reacționat pozitiv la unul sau toți parametrii microbiologici determinați, comparativ cu apele analizate de pe teritoriul României. Din punct de vedere microbiologic probele analizate din localitățile menționate prezintă rezultate necorespunzătoare.

Din punct de vedere fizico-chimic se constată că valorile elementelor minerale din localitățile Vatra Dornei, Brașov, Târgu Jiu, Timișoara, Jimbolia, Ohaba, Blaj, Alba Iulia, Baia Mare, Petroșani, Oradea (România) și valorile elementelor minerale din localitățile Agios Silas, Kornos, Pafos, Limassol, Agios Epifanios, Potamia și Athienou (Cipru) se încadrează în limitele impuse de către directiva Europeană 98/83/CE.

Pentru a oferi o imagine clară a particularităților chimice a apelor freatice studiate și pentru a oferi o ilustrare comparativă a proporției diferiților ioni prezenți s-au întocmit *diagramele Piper*.

Profilul hidrochimic al apelor studiate din Cipru și România este prezentat în figurile II. 122 (Cipru), respectiv II.123 (România).

Astfel, în Cipru, din punct de vedere al conținutului de anioni, unele ape sunt bicarbonate, iar altele conțin în special ionul de Cl. Din punct de vedere al conținutului de cationi, unele ape conțin în principal cationi ai metalelor alcalino-pamâtoase, iar altele cationi ai metalelor alcaline.

În România din punct de vedere al conținutului de anioni, unele ape sunt bicarbonate, iar altele conțin în special ionul SO_4^{2-} . Din punct de vedere al conținutului de cationi, unele ape conțin în principal cationi ai metalelor alcalino-pamâtoase, iar altele cationi ai metalelor alcaline.

În vederea elaborării modelelor matematice statistice de predicție care să reflecte dependențele existente în cazul apelor de fântână între numărul total de bacterii aerobe,

concentrația anionilor NO_3^- , NO_2^- , concentrația cationilor NH_4^+ (vezi subcapitolul II.3.2.1) și timp, precum și numărul total de bacterii aerobe, concentrația anionilor Cl^- și timp, în cele ce urmează se prezintă metodologia utilizată.

Ca studii de caz pentru aceste modele matematice statistice s-a ales pentru România ca sursă de apă analizată cea din localitatea Botoșani, iar pentru Cipru sursa de apă analizată cea din localitatea Strovolos (sursa 1). Datele experimentale obținute în urma analizei parametrilor fizico-chimici și microbiologici sunt prezentate în tabelul II.82 (localitatea Botoșani - România), respectiv tabelul II.83 (localitatea Strovolos sursa 1 - Cipru).

În vederea elaborării modelelor matematice statistice de predicție s-a realizat evaluarea efectului influenței a doi parametri prin realizarea unei analize de corelație multiplă între încărcătura microbiană ca variabilă dependentă, respectiv conținutul de azotați (nitrați, nitriți), conținutul de amoniu și timpul, ultimile două fiind variabile independente. Indicatorii de adecvanță calculați pentru modelele matematice arată o bună corelare între datele obținute experimental și cele obținute pe baza ecuațiilor matematice ce descriu dependențele dintre parametri (tabel II.85).

Ecuațiile modelelor matematice statistice obținute pot fi utilizate ca și modele de predicție. Cu ajutorul acestora se poate aproxima încărcătura microbiană în apele de fântână cunoscând perioada anului când se recoltează proba și conținutul de azotați (nitrați + nitriți), respectiv conținutul de amoniu a probei.

Parametrii de corelare argumentează o capacitate de predicție bună a modelelor matematice statistice. Totodată predicțiile modelelor pot constitui și un criteriu în controlul aprecierii calității apelor subterane.

De asemenea s-au determinat modele matematice statistice de predicție prin realizarea unei analize de corelație multiplă între încărcătura microbiană (bacterii aerobe), ca variabilă dependentă, respectiv conținutul de cloruri și timp, ultimile două fiind variabile independente.

Indicatorii de adecvanță calculați pentru modelele matematice sunt prezentați în tabelul II. 87. Ecuațiile modelelor statistice pot aproxima încărcătura microbiană în apele de fântână cunoscând perioada anului când se recoltează proba și conținutul de cloruri a probei. Parametrii de corelare calculați fiecare pe baza celui alt argumentează o capacitate de predicție bună a modelelor matematice statistice.

În concluzie în cadrul cercetărilor efectuate, pentru elaborarea tezei de doctorat, au fost prelevate, pregătite și analizate un număr mare de probe de apă: apă potabilă distribuită prin sisteme publice de alimentare și ape subterane (surse necentralizate - fântâni).

Pe baza determinărilor experimentale efectuate asupra acestor probe de apă prelevate în condiții standard adecvate, s-a realizat un studiu comparativ între calitatea apei din România și calitatea apei din Cipru.

8. Implementarea sistemelor de siguranță și calitate în cadrul laboratoarelor de analize fizico- chimice și microbiologice în conformitate cu ISO 17025:2005.

În cadrul acestui subcapitol s-a efectuat o documentare teoretică în ceea ce privește implementarea sistemelor de siguranță și calitate în cadrul laboratoarelor de analize fizico-chimice în conformitate cu ISO 17025:2005.

Implementarea standardului ISO 17025 în cadrul unui laborator de analize fizico-chimice, laboratorul Gemanalysis (laborator la a cărui organizare și punere în funcțiune am participat activ încă din faza de proiectare în calitate de director de calitate), reprezintă un pas important pentru asigurarea calității muncii. Un laborator acreditat în baza unui sistem de management al calității (ISO 17025:2005) demonstrează că este competent tehnic și că este capabil să genereze rezultate valide din punct de vedere tehnic.

În prima parte s-a efectuat un studiu privind importanța calității în cadrul unei companii care oferă servicii pentru întreaga populație, s-a explicat noțiunea de management al calității și s-au enumerate avantajele implementării unui sistem de management al calității în cadrul unui laborator de analize fizico-chimice și microbiologice.

Implementarea standardului ISO 17025:2005 reprezintă un pas important pentru asigurarea calității muncii în cadrul unui laborator de analize fizico - chimice. Un laborator acreditat în baza standardului internațional de calitate demonstrează că este competent din punct de vedere tehnic și că este capabil să genereze rezultate corecte. Structura de organizare și cea de management conform standardului de calitate ISO 17025:2005 trebuie să fie clară de aceea s-a elaborat o organigramă performantă (figura II.132). Conform organigramei întocmite și a standardului ISO 17025 directorul de calitate are responsabilitatea de a verifica dacă sistemul funcționează și este urmărit în orice moment. În cazul în care sistemul prezintă probleme el are acces la cel mai înalt nivel de management. Acreditarea unui laborator după standardul internațional de calitate ISO 17025:2005 este un proces care cere timp, resurse financiare și multă muncă din partea personalului angajat. Deoarece se pare că obținerea certificatului de acreditare este un lucru greu de realizat, în realitate păstrarea lui este o operație mult mai dificilă.

Contribuții personale

Principalele contribuții personale aduse în prezenta lucrare sunt următoarele:

- Realizarea unei documentări bibliografice privind poluarea apelor potabile, tehnologiile actuale de obținere a apelor potabile și prezentarea metodelor moderne de analiză.
- Prezentarea într-un mod sistematic al conceptelor de modelare matematică și simulare numerică, privite ca modalități moderne de realizare a cunoașterii.
- Prezentarea instrumentației și a metodelor de lucru, de ultimă generație cu ajutorul cărora s-au efectuat determinările experimentale.
- Evaluarea preciziei metodelor de analiză în condiții de repetabilitate și reproductibilitate, calculul limitei de detecție (LD), a limitei de cuantificare (LQ).
- Calculul indicatorilor statistici ce caracterizează incertitudinea rezultatului măsurării pentru toate instrumentele folosite în cadrul lucrării.
- Verificarea normalității distribuției prin utilizarea diagramelor de control.
- Studiul comparativ al calității probelor de apă potabilă distribuite prin sisteme publice de alimentare din România și Cipru.
- Studiu comparativ al calității probelor de apă subterane (surse necentralizate - fântâni) din România și Cipru.
- Întocmirea diagramelor Piper pentru probele de apă subterane (surse necentralizate - fântâni) din România și Cipru.

- Elaborarea și validarea unor modele matematice care descriu dependențele existente între diferiți parametri fizico-chimici și microbiologici ce influențează indicatorii de calitate ai apelor subterane din România și Cipru
- Întocmirea unei organigrame performante de concepție proprie de funcționare a unui laborator de analize fizico-chimice și microbiologice în concordanță cu standardul internațional de calitate ISO 17025:2005.

BIBLIOGRAFIE

1. Bodor Katalin - Teză de doctorat, Universitatea "Politehnica" Timișoara, 2005.
2. *** <http://www.greenagenda.org/eco-aqua/potabil.htm> - Eco - Aqua - Apa potabilă, București, 2002, consultat 24.10.2010.
3. Hegheduș-Mîndru G. - Teză de doctorat, Universitatea "Politehnica" Timișoara, ISBN 978-973-625-705-6, Timișoara, 2009.
4. *** Directiva 98/83/EC - Calitatea apei potabile dată spre consumul uman; 3 noiembrie 1998.
5. ***http://facultate.regielive.ro/proiecte/ecologie/proiect_mediu_calitatea_apei_in_romania-20717.html- Proiect mediu - Calitatea Apei în România, domeniul Ecologie, 2000.
6. Pasăre Liliana, Popescu Georgeta, Radu M., Rață Daniela, Vezure Ioana - Purificarea apelor prioritate națională în beneficiul sănătății omului; Simpozionul "Implicarea fondului acvatic dobrogean în menținerea echilibrului ecologic al populației umane", Techirghiol, Proceeding, 2005.
7. Perju Delia, **Calisevici Mirela** - Tehnologii moderne de incinerare a deșeurilor. I. Principiile teoretice și descrierea fenomenelor asociate, Buletinul A.G.I.R., nr.1-2, Timișoara, 2008, p. 234-240.
8. Călin Camelia, Botez Florica, Frasinianu I, Dimonu V. - Tehnologie și inovare, Curs în format digital, <http://www.biblioteca-digitala.ase.ro/biblioteca/biblioteca1.asp?id=20>, București, 2003.
9. *** <http://www.scribd.com/doc/41296760/CIPRU>, consultat 02.11.2010.
10. Păcală A., Vlaicu I., Radu B., Bogatu C., Cosma C. , Manea F., Danielescu C., Lupșa I.- Tehnologii neconvenționale cu membrane de microfiltrare și ultrafiltrare în potabilizarea apei - studiu pe stație pilot, București, 2008.

11. Horea I. N., Lorentz J. - Chimie analitică și instrumentală, Academic Pres & AcademicDirect, 2006.
12. Tița D. – Chimia analitică calitativă, Editura Politehnica, Timișoara, 2002.
13. Kekedy L. - Chimia analitică calitativă, Scrisul Românesc, Craiova, 1982.
14. Oprescu Didina, Stoia Marcela, Chiriac Veronica, Muntean Cornelia - Analiza chimică titrimetrică, Editura Politehnica, Timișoara, 2001.
15. Oprescu Didina, Stoia Marcela - Noțiuni fundamentale de chimie analitică, Editura Politehnica, Timișoara, 2003.
16. Togwell A., West M., Leppard Gary G. - Accumulation of Heavy Metals by Individually Analyzed Bacterial Cells and Associated Nonliving Material in Polluted Lake Sediments, Environmental Science & Technology, p. 3795-3801, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.
17. Bishop A., Stedman H., Hektner Mary, Ray John D. - An In-Use Snowmobile Emission Survey in Yellowstone National Park, Environmental Science & Technology, p. 3924-3926, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.
18. Pilar F., Vilanova Rosa M., Grimalt O. - Sediment Fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in European High Altitude Mountain Lakes, Environmental Science & Technology, p. 3716-3722, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.
19. Taran Y. A., Fischer T. P., Cienfuegos E. Morales P. - Geochemistry of hydrothermal fluids from an intraplate ocean island; Everman volcano, Socorro Island, Mexico, Chemical Geology, p. 51-63, Volume 188, Issues 1-2, 30 August 2002.
20. Aleinikoff J. N., Wintsch R. P., Fanning C., Dorais J., - U-Pb geochronology of zircon and polygenetic titanite from the Glastonbury Complex; Connecticut, USA: an integrated SEM, EMPA, TIMS, and SHRIMP study, p. 125-147, Volume 188, Issues 1-2, 30 August 2002.

21. Shi Ji Ping, Harrison M. - Investigation of Ultrafine Particle Formation during Diesel Exhaust Dilution; *Environmental Science & Technology*, p. 3730-3736, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.
22. Haefliger P., Bucheli D., Zenobi R. - Comment on Real-Time Characterization of the Organic Composition and Size of Individual Diesel Engine Smoke Particles; *Environmental Science & Technology*, p. 3932-3932, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.
23. Reilly T., Gieray A., Whitten B., Ramsey J. - Response to Comment on "Real-Time Characterization of the Organic Composition and Size of Individual Diesel Engine Smoke Particles", *Environmental Science & Technology*, p. 3933-3934, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.
24. Swackhamer Deborah, Schottler Shawn, Pearson R. - Air-Water Exchange and Mass Balance of Toxaphene in the Great Lakes, *Environmental Science & Technology*, p. 3864-3872, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.
25. Wehner B., Bond T., Birmili W., Heintzenberg J., Wiedensohler A., Charlson R., Climate- Relevant Particulate Emission Characteristics of a Coal Fired Heating Plant, *Environmental Science & Technology*, p. 3881-3886, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.
26. Emmrich Monika - Kinetics of the Alkaline Hydrolysis of 2,4,6-Trinitrotoluene in Aqueous Solution and Highly Contaminated Soils, *Environmental Science & Technology*, p. 3802-3805, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.
27. Paulson A., Balistreri Laurie - Modeling Removal of Cd, Cu, Pb, and Zn in Acidic Groundwater during Neutralization by Ambient Surface Waters and Groundwaters, *Environmental Science & Technology*, p. 3850-3856, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.
28. Bond T., Bussemer M., Wehner B., Keller S., Charlson R. J., Heintzenberg J. - Light Absorption by Primary Particle Emissions from a Lignite Burning Plant, *Environmental Science & Technology*, p. 3887-3891, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.

29. Gallego-Juárez J. A., Riera-Franco De Sarabia E., Rodríguez-Corral G., Hoffmann T.L., Gálvez-Moraleda J. C., Rodríguez-Maroto Jesus J., Gómez-M. F. J., Bahillo-Ruiz A., Martín-Espigares M., Acha M. - Application of Acoustic Agglomeration to Reduce Fine Particle Emissions from Coal Combustion Plants, *Environmental Science & Technology*, p. 3843-3849, Volume 33, Issue 21, November 1, 1999.
30. Martin T. M., Gupta R. B., Roberts C.B. - Measurements and Modeling of Cloud Point Behavior for Poly(propylene glycol) in Ethane and in Ethane - Cosolvent Mixtures at High Pressure, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, p. 185-194, Volume 39, Issue 1, January 4, 2000.
31. Mussari Lelia, Postigo M., Lafuente C., Royo F. M., Urieta José S. - Viscosity Measurements for the Binary Mixtures of 1,2-Dichloroethane or 1,2-Dibromoethane with Isomeric Butanols, *Journal of Chemical & Engineering Data*, p. 86-91, Volume 45, Issue 1, January 13, 2000.
32. Dunstan D. E., Stokes J. - Diffusing Probe Measurements of Polystyrene Latex Particles in Polyelectrolyte Solutions: Deviations from Stokes-Einstein Behavior, *Macromolecules*, p. 193-198, Volume 33, Issue 1, January 11, 2000.
33. Devireddy R.V., Barratt P. R., Storey K. B., Bischof J. C., - Liver Freezing Response of the Freeze-Tolerant Wood Frog, *Rana sylvatica*, in the Presence and Absence of Glucose. I. Experimental Measurements, *American Society, CRYO*, p. 310-326, Volume 38, Issue 4, 1999.
34. Lau Ka-Sing, Ngai Sze-Man - Multifractal Measures and a Weak Separation Condition, *American Society, AIMA*, p. 45-96, Volume 141, Issue 1, 1999.
35. Roncin Jean-Yves, Launay F., Bredohl H., Dubois I., - The Vacuum Ultraviolet Absorption Bands of the Pink Afterglow Spectrum of Molecular Nitrogen Revisited at High Resolution, *American Society, JMSP*, p. 243-249, Volume 194, Issue 2, 1999.

36. Meng Q., Daniels-Race T., Luo Z., McNeil L. E. - The polarization sensitivity of optical absorption in tensile strained GaAs/InAlAs double quantum wells, American Society, SPMI, p. 583-590, Volume 25, Issue 4, 1999.
37. Baldo M.A. - Very high - efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence, Applied Physics Letters, 75, 4, July 5, 1999.
38. Peddle D. R., Hall F., LeDrew Ellsworth F., - Spectral Mixture Analysis and Geometric-Optical Reflectance Modeling of Boreal Forest Biophysical Structure, Remote Sensing of Environment, p. 288-297, Volume 67, Issue 3, March, 1999.
39. Kendrick B., Kerwin A., Chang Byeong S. Philo John S. - Online Size-Exclusion High-Performance Liquid Chromatography Light Scattering and Differential Refractometry Methods to Determine Degree of Polymer Conjugation to Proteins and Protein-Protein or Protein Ligand Association States, p. 136-146, Analytical Biochemistry, Volume 299, Issue 2, 15 December, 2001.
40. Ortiz T. M., Meyer B. A., Razani A. - Empirical Correlation of Equilibrium Separation Factors in the Pd-H₂/D₂ System with Temperature and Composition, Journal of Chemical & Engineering Data, p. 120- 123, Volume 45, Issue 1, January 13, 2000.
41. Dillingham S., Wigley B., Webb R. - Demonstration of Unidirectional Single-Stranded DNA Translocation by PcrA Helicase, Measurement of Step Size and Translocation Speed, Biochemistry, p. 205-212, Volume 39, Issue 1, January 11, 2000.
42. Laarhoven J., Mulder P. - α -C-H Bond Strengths in Tetralin and THF: Application of Competition Experiments in Photoacoustic Calorimetry, The Journal of Physical Chemistry B, p. 73-77, Volume 101, Issue 1, January 2, 1997.
43. Mitchell T. E., Hirth J. P., Misra A. - Apparent activation energy and stress exponent in materials with a high Peierls stress, p. 1087-1093, Acta Materialia, Volume 50, Issue 5, 14 March, 2002.

44. Cedeño F., Prieto María M., Xiberta Jorge - Measurements and Estimate of Heat Capacity for Some Pure Fatty Acids and Their Binary and Ternary Mixtures, Journal of Chemical & Engineering Data, p. 64-69, Volume 45, Issue 1, January 13, 2000.
45. Dai Wenbin, Kojima K., Ochi K. - Measurement and Correlation of Excess Molar Enthalpies of Carbon Dioxide + 2-Butanol and 2-Propanol Systems at the Temperatures 303.15 K and 308.15 K and at Pressures from 7.0 to 8.5 MPa, Journal of Chemical & Engineering Data, p. 6-10, Volume 45, Issue 1, January 13, 2000.
46. Sârbu C., Jäntschi L. - Validarea și Evaluarea Statistică a Metodelor Analitice prin Studii Comparative. I. Validarea Metodelor Analitice folosind Analiza de Regresie, Revista de Chimie, București, p. 19-24, 49(1), 1998.
47. Nașcu H., Jäntschi L., Hodișan T., Cimpoiu Claudia, Câmpan Gabriela, - Some Applications of Statistics in Analytical Chemistry, Reviews in Analytical Chemistry (Freud Publishing House), p. 409- 456, XVIII(6), 1999.
48. Baker G. L., Gollub J., Blackburn J. - Inverting chaos: Extracting system parameters from experimental data, Chaos, p. 528, Vol. 6, No. 4, 1999.
49. Hatton Angela D., Gibb Stuart W. - A Technique for the Determination of Trimethylamine-N-oxide in Natural Waters and Biological Media, Analytical Chemistry, p. 4886-4891, Volume 71, Issue 21, November 1, 1999.
50. Kulakov M.V., Șcepkin S.I. - Aparate automate de măsurat și de control în industria chimică, Editura Tehnică, București, 1963.
51. Ungureanu, Ș., Nagacevschi, V. - Aparate de măsură, control și automatizare, Editura Institutului Politehnic, Gh.Asachi, Iași, 1975.
52. Ungureanu, Ș., Ungureanu, F., Petrilă, C., Nagacevschi, V., Diaconescu, R., Curteanu, S.: Automatizarea proceselor din industria chimică, Îndrumar de laborator, Editura Universității Tehnice, Gh.Asachi, Iași, 1996.

53. Ungureanu.Ș., Petrilă, C. - Automatizarea proceselor din industria chimică, Editura Universității Tehnice Gh.Asachi, Iași, 2001.
54. Cristea, M.V., Agachi, Ș. - Elemente de teoria sistemelor, Editura Risoprint, Cluj-Napoca, 2002.
55. Hângănuț, M. - Noțiuni de teoria sistemelor, Cluj-Napoca, Atelierul de multiplicare al Institutului Politehnic, 1989.
56. Șerban, S., Șerbu,T., Corâci, I.- Teoria sistemelor, București, Editura MatrixRom, 2000.
57. Budișan, N. - Teoria Sistemelor, Timișoara, Institutul Politehnic Traian-Vuia, 1980.
58. Hângănuț, M. - Teoria Sistemelor, Cluj-Napoca, Universitatea Tehnică, 1996.
59. Ionescu, V. - Teoria Sistemelor, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1985.
60. Coloși, T. - Elemente de teoria sistemelor și reglaj automat, Institutul Politehnic Cluj-Napoca, 1981.
61. Mihoc, D., Ceaprau, M., Iliescu, S. St., Bornagiu, I. - Teoria și elementele sistemelor de reglare automată, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1980.
62. Șerban, S., Corâci, I. - Teoria Sistemelor, Editura Matrix Rom, București, 1997.
63. Pârvulescu Luminița - Estimarea calității sucurilor de fructe cu ajutorul analizoarelor automate, Editura Orizonturi Universitare, Timișoara, 2003.
64. Perju, Delia, Todinca, T. - Automatizarea proceselor chimice, partea a II-a, UTT, Timișoara, 1995.
65. Perju, Delia, Geantă, M., Șuta, M., Rusnac, Carmen. - Automatizarea proceselor chimice, Partea I, Editura Mirton, Timișoara, 1998.
66. Todinca, T., Perju, Delia, Șuta, M. - Optimizări în industria chimică, vol.I, Editura Mirton, Timișoara, 1993.
67. Ianculescu G. - Analizoare de gaze și lichide, Editura Tehnică, București, 1969.
68. Perju Delia - Analizoare automate de gaze - Referat documentar, IPT, Timișoara, 1974.

69. Jinescu Gheorghita, Balaban Cornelia – Operații și utilaje în industria chimică; Centrul de multiplicare I.P.B, București, 1981.
70. **Calisevici Mirela**, Perju Delia, Moldovan R., Marinescu S. - Procedeu termodensimetric pentru măsurarea concentrațiilor amestecurilor de lichide I. Principii și baze teoretice pentru analizorul în varianta cu mărime de ieșire pneumatică, Buletinul A.G.I.R., nr.1-2, Timișoara, 2008, p. 60-65.
71. **Calisevici Mirela**, Perju Delia, Brusturean Gabriela Alina, Moldovan R., Marinescu S. - Thermodensimetric Procedure For Liquid Mixtures Concentrations Measurements I. Principles; Fluid and Heat Engineering Volume, microCAD 2008 – International Scientific Conference, Miskolc, Ed.ME Sokoszosito Uzeme, Hungary, p.75-80, 2008.
72. **Calisevici Mirela**, Perju Delia, Brusturean Gabriela Alina, Moldovan R., Manea Adela - Thermodensimetric Procedure For Liquid Mixtures Concentrations Measurements II. Statistical Modeling that characterize the procedure; Fluid and Heat Engineering Volume, microCAD 2008 – International Scientific Conference, Miskolc, Ed.ME Sokoszosito Uzeme, Hungary, p.81-86, 2008.
73. Savici, L. - Aparate de analiză fizico-chimică, Editura Tehnică, București, 1980.
74. Berman, S. - Certificate of Analysis, CASS-2 Seawater, Marine Analytical Chemistry Program, National Research Council of Canada, Ottawa, Canada, 1989.
75. Ciucanu, I. - Analiza chimică instrumentală, Editura Mirton, Timișoara, 1995.
76. Epstein, M.S. - The Independent Method Concept for Certifying Chemical-Composition Reference Materials, Special Issue on reference Materials and Methods, Spectrochimica Acta, vol.46B, p.1583-1591, Gaithersburg, MD, 1991.
77. Okamoto, K. - Preparation, Analysis and Certification of Pond sediment Certified Reference Material, National Institute for Environmental Studies, Japan, 1982.
78. Reed, W.P. - Certificate of Analysis, Standard Reference Material Program, National Institute of Standard and Technology, 1990.
79. Taylor, J.K. - Standard reference Material: Handbook for Users, NBC Spec. Publ.260-100, NBS, Gaithersburg, MD., 1985.
80. Jecan, E., - Analiza cromatografică, Editura Academiei Române, București, 1982.
81. Liteanu, C., Gocan, S., Hodișan, T., Nașcu, H. - Cromatografia de lichide, Editura Științifică, București, 1974.
82. Diaconu Diana – Teză de doctorat, Universitatea de Medicină și Farmacie, Iași, 2009.

83. *** Legea nr. 311/2004 România, Parlamentul României, publicată în Monitorul Oficial al României, 2004.
84. *** Legea nr. 87 (I) / 2001 Cipru, publicată în Monitorul Oficial al Republicii, 2001.
85. *** ISO 9308 -1- Calitatea apei- Identificarea și numărarea bacteriilor colimorfe, a bacteriilor colimorfe termotolerante și a Escherichiei coli prezumtivă – Partea I: Metoda prin filtrare prin membrană.
86. *** ISO 7899-2:1984 – Calitatea apei- Identificarea și numărarea streptococilor fecali- Partea 2: Metoda prin filtrare pe membrană.
87. *** ISO 6222: 1999 – Calitatea apei – Enumerarea culturilor de microorganism.
88. *** STAS 3001-91 – Apa potabilă. Analiza bacteriologică.
89. *** ISO 8466-1: Calitatea apei – Calibrarea și evaluarea metodelor analitice, estimarea performanțelor.
90. *** Revista de specialitate - Tehnica Instalațiilor - APA: Calitate, procese de tratare. Modalități de selecție a dispozitivelor de comandă, 2006.
91. *** Guidelines for drinking water quality Third Edition, World Health Organization Geneva, 2004.
92. **Calisevici Mirela**, Perju Delia, Dumitrel Alina, Glevitzky M., Moldovan R. – Determination of anions and cations content in romanian drinking water by HPIC method; Buletinul Stiințific al Universității “Politehnica” din Timișoara, Volume 54(68), 1, p. 26-30, 2009.
93. Pocinog, G. - Modele și Metode de Simulare, Eurobit, Timișoara, 1998.
94. Moldovan R. – Teză de doctorat, Universitatea "Politehnica" Timișoara, ISSN 1842 – 8223, ISBN: 978 – 973- 625-642-4, 2008.
95. Savii G., Luchin M. – Modelare și simulare; Editura Eurostampa, Timișoara, 2000.
96. Eykhoff P. – Identificarea sistemelor; Editura Tehnică, București, 1977.
97. Eykhoff P. – Trends and progress in system identification; Pergamon Press, Oxford – NY – Toronto – Sydney- Paris – Frankfurt, 1981.
98. Savii G. – Elemente de calculatoare și programare; Litografia Institutului Politehnic Traian Vuia, Timișoara, 1980.
99. Căta Adina – Teză de doctorat, Universitatea "Politehnica" Timișoara, ISBN 978-973-625-403-1, 2007.
100. Todinca T, Geantă M. - Modelarea și simularea proceselor chimice. Aplicații în Matlab, Editura Politehnica, Timișoara, 1999.
101. Franks R.G.E. - Modelarea și simularea în ingineria chimică, Editura Tehnică, 1979.

102. Luchin M. - Clasificarea și descrierea modelelor, a XXVIII-a Sesiune de comunicări științifice cu participare internațională, Academia Tehnică Militară, București, 1999.
103. Luchin M. - Considerații asupra semnificației și conținutului conceptelor de model și modelare, a XXVIII-a Sesiune de comunicări științifice cu participare internațională, Academia Tehnică Militară, București, 1999.
104. Luchin M. - Modelarea și procesul de cunoaștere, Robotica și Management 1/1999, ISSN 1453-2069, Reșița.
105. Luchin M. - Tendințe actuale în abordarea teoriei modelării, Robotica și Management 1/1999, ISSN 1453-2069, Reșița, 1999.
106. McGraw – Hill Encyclopedia of Science and Tehnology, Vol. 9; 7th Edition, Mc.Graw-Hill Inc., New York, St.Louis, Toronto, 1992.
107. Ionescu V., Varga A. – Teoria sistemelor; Editura All, București, 1994.
108. Dragomir T.L.- Elemente de teoria sistemelor; Editura Politehnica, Timișoara, 2004.
109. Isoc D. – Analiza, modelarea și identificarea sistemelor; Editura Mediamira, 2001.
110. Popescu Dorina, Nanu S., Voloșencu C., Peană L., Dan Ana –Maria, Dragomir T. – Teoria sistemelor. Aplicații 1; Editura Politehnica, Timișoara, 2005.
111. Agachi Ș. – Automatizarea proceselor chimice; Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, 1994.
112. **Calisevici Mirela**, Moldovan R., Glevitzky M., Perju Delia - Mathematical Modelling of the Static Behaviour of a Heat Exchanger Pipe-in-Pipe Type Ensemble, microCAD 2007, International Scientific Conference, 22-23 March, 2007, p.29-34, Miskolc, Hungary, 2007.
113. Iordache O., Maria Gh., Corbu S. – Modelarea statistică și estimarea parametrilor proceselor chimice; Editura Academiei Române, București, 1991.
114. Căta Adina, Glevitzky M., Moldovan R., **Calisevici Mirela**, Perju Delia – Optimisation of Heat Exchangers Ensemble Operation in order to improve the technological indicators; Buletinul Universității Petrol – Gaze din Ploiești, Volum LVIII, Seria Tehnică Nr.1, Editura Universității Petrol – Gaze, Ploiești, p. 122 – 125, 2006.
115. Nichici A., Cicală E., Mee R. – Prelucrarea datelor experimentale. Curs și aplicații; Centrul de multiplicare, Timișoara, 1996.
116. Biran, A., Breiner M. - Matlab for Engineers, Addison-Wesley Publishing Company, Harlow, England, Taipei, 1996.
117. Busenberg, S., Forte B., Kuiken, H. K. - Mathematical Modelling of Industrial Processes, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1990.

118. Perju, D., Şuta, M., Todinca, T., Rusnac, C. - Echipamente de automatizare pneumatice de joasă presiune. Aplicații, Editura Politehnica, Timișoara, 2001.
119. Perju, D., Şuta, M., Rusnac, C.: Echipamente de automatizare pneumatice de joasă presiune, Editura Politehnica, Timișoara, 2003.
120. Voicu, M. - Introducere în automatică, Editura Polirom, Iași, 2002.
121. Landau I.D. – System Identification and control design; Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1990.
122. Terțișco, M., Stoica, P. - Identificarea și estimarea parametrilor sistemelor, Editura Academiei, București, 1980.
123. Lucaci A.I., Agachi P.Ş. - Optimizarea proceselor din industria chimică, Editura Tehnică, București, 2002.
124. Bogza, G., Muntean, O. - Reactoare chimice, Tehnică, vol I, București, 2000.
125. Muntean, O., Woinaroschy, A., Bozga, G.: Aplicații la calculul reactoarelor chimice”, Tehnică, București, 1984.
126. Bequette, B.W. - Process Dynamics. Modeling, Analysis and Simulation, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1998.
127. Perju, D., Şuta, M., Dumitrel, D., Tănăsie, C. - The use of analogue-digital systems for measuring the specific parameters of pH control system, Proceedings of the 4th International Conference of PHD Students. University of Miskolc, Engineering Sciences 1, 359, 2003.
128. Perju, D., Şuta, M., Căta, A., Brusturean, G.A. - Proceedings of the 4th International Conference of PHD Students. University of Miskolc, 413, 2003.
129. Perju, D., Şuta, M., Rusnac, C., Brusturean, G.A., Revista de Chimie, 54(3), 250, 2003.
130. Chau, P. C., Delmas, J., Guichet, P. - Commande optimale des processus, vol.I, Dunod, Paris, 1967.
131. Mihoc, Gh., Urseanu V., Ursianu Emiliana - Modele de analiză statistică; Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1982.
132. Ciucu, G. - Elemente de teoria probabilităților și statistică matematică, Editura didactică și Pedagogică, București, 1963.
133. Davies, O.L. - Statistical Methods in Research and Production with Special Reference to the Chemical Industry, Published for Imperial Chemical Industries Limited, by Oliver and Boyd, London, 1958.
134. Ozkul, T. - Data Acquisition and Process control using personal computers, Istanbul, Turkey, 1996.

135. Mihail, R. - Introducere în strategia experimentării, cu aplicații din tehnologia chimică”, Editura Științifică și Pedagogică, București, 1976.
136. Glück, A.: - Metode matematice în industria chimică”, Editura Tehnică, București, 1971.
137. Seinfeld, J.H., Lapidus, L - Mathematical Methods in Chemical Engineering, (v.3), Process Modeling, Estimation and Identification, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1974.
138. Shinskey, G. F. - Process Control System. Applications, Design and Adjustment, McGraw-Hill Book Company, USA, 1988.
139. Resa I.D., Petrescu Șt., Precupaș, M., Căra Al. - Probleme de statistică rezolvate pe calculator”, Editura Facla, Timișoara, 1984.
140. Titu, M., Oprean, C., Cicală, E. - Statistica tehnică și control statistic, Univ. “Lucian Blaga”, Sibiu, 2001.
141. Zadeh, L.A., Desoer, C.A. - Linear system theory, McGraw-Hill, New York; San Francisco; Toronto, 1963.
142. Himmelbeau, D.M. - Process Analysis by Statistical Method, V. Wiley and Sons Inc., New York, 1970.
143. Mihoc, G., Firescu, D. - Statistica matematică, Editura Didactică și Pedagogică, 1966.
144. Nalimov, V.V. - The application of mathematical statistics to chemical analysis, p.166-168, Oxford-London-Paris-Frankfurt, Pergamon Press, 1963.
145. Youden, N.J. - Statistics Methods for Chemists, S. Wiley and Sons., New York, 1962.
146. Marinoiu, V., Strățulă, C., Petcu, A., Pătrăscioiu, C., Marinescu, C. - Metode numerice aplicate în ingineria chimică, Editura Tehnică, București, 1986.
147. Kennedy H.P., Gentle J.E. – Statistical Computing; Marcel Dekker Inc., New York & Basel, 1980.
148. Tănăsescu, N. - Modelarea matematică și simularea numerică a proceselor tehnologice din industria alimentară”, Editura Matrix Rom, București, 2000.
149. Davidescu Arjana - Metrologie generală, Editura Politehnica, Timișoara, 2001.
150. Smith, C., Pike, R.W., Murril, P.W. - Formulation and Optimization of Mathematical Models, International Textbook Company, Scranton, Pennsylvania, 1970.
151. Pătrăscioiu, C. - Tehnici numerice de optimizare, Editura Matrix ROM, București, 2005.
152. Marinoiu, Cr. - Modele de regresie liniară și aplicații, Teză de doctorat, Universitatea din București, 1997.

153. Marinoiu, V., Pătrășcioiu, Cr. - Metode numerice aplicate în ingineria chimică; Editura Tehincă, București, 1986.
154. Kilyeni, S. - Metode numerice. Algoritme. Programe de calcul. Aplicații în energetică; Ed. Orizonturi Universitare, ediția a 3-a, Timișoara, 2004.
155. Borse, G.J - Numerical Methods with MATLAB®, PWS Publishing Company, Boston, 1997.
156. Ghinea, M., Firișeanu, V. - MATLAB: calcul numeric-grafică-aplicații; Editura Teora, București, 1995.
157. Ghinea, M., Firișeanu, V - MATLAB: calcul numeric-grafică-aplicații; Editura Teora, București, 2003.
158. Wheeler A.J., Ganji, A. R. - Introduction to Engineering Experimentation; Prentice Hall, New Jersey, 1996.
159. Aloman, A. - Statistică și probabilitate în experimentul științific; Editura Matrix Rom, București, 1998.
160. Moldovan R.C., Perju Delia, Șuta M., **Calisevici Mirela**, Marinescu S. – Modelling and Simulation of the Electrothermal Gas –Flowermeter Static Behaviour; Buletinul Științific al Universității Politehnica din Timișoara, Seria Chimie și Ingineria Mediului, Vol 52 (66), Nr.1, Editura Politehnica, Timișoara, p. 21-26, 2007.
161. Șuta M., Perju Delia, Moldovan R., **Calisevici Mirela** – Considerations Regarding the Improvement of the Heat Boundary Layer Flowmeter Performance; Buletinul Științific al Universității Politehnica din Timișoara, Seria Chimie și Ingineria Mediului, Vol. 50 (64), Nr. 1-2, p. 22-25, 2005.
162. Neagu, C., Ioniță, C. - Rețele neuronale. Teorie și aplicații în modelarea și simularea proceselor și sistemelor de producție; Editura MatrixRom, București, 2004.
163. Rațiu Suciuc C. – Modelarea și simularea proceselor economice, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1995.
164. Dulău M., Olteanu S. - Modelare și simulare. Lucrări de laborator; Universitatea *Petru Maior*, Târgu Mureș, 2003.
165. Dima N. – Teoria erorilor și metoda celor mai mici pătrate; Universitatea Tehnică Petroșani, 1992.
166. Puri G. – Metrologie generală, Institutul Politehnic Traian Vuia, Timișoara, 1983.
167. Botez M. – Teoria erorilor și metoda celor mai mici pătrate, Editura de Stat Didactică și Pedagogică, 1961.

168. Perju Delia, Todinca T. – Automatizarea utilajului tehnologic în industria chimică; Institutul Politehnic ‘Traian Vuia’, Timișoara, 1986.
169. Șuta M. – Sisteme analog numerice utilizate la măsurarea pH – ului; Editura Politehnica, Timișoara, 2001.
170. Ceaușescu D., Chiriac A. – Intervale de încredere. Precizia măsurătorilor; Editura Mirton, Timișoara, 2002.
171. *** Manualul inginerului chimist; Vol 1, Editura Tehnică, București, 1972.
172. *** Guide to pH Measurement, Rev. F10/1997.
173. *** Guide to Conductivity and Dissolved Oxygen, Rev. D2/1997.
174. *** Operating instruction MettlerToledo SevenMulti, 2006.
175. *** Mode d’emploi Mettler Toledo SevenMulti, 2006.
176. *** EPA Method 120.1: Conductance (Specific Conductance, umhos at 25°C), Approved for NPDES (Editorial Revision 1982), 1982.
177. *** EPA Method 150.1: pH (Electrometric), Approved for NPDES (Editorial Revision 1978, 1982), 1982.
178. Coheci D., Brânzei E., Laura Duda - Cercetări privind îmbunătățirea calității apei municipiului Timișoara; Zilele Academice Timișene - Chimia și Tehnologia Apei, Ediția a V-a, p. 46-56, 1997.
179. *** ICS-3000 Ion Chromatography System Operator’s Manual, Revision 03, September 2006.
180. *** Drinking Water, Common Water Quality, Problems and their Treatment, South Carolina Department of Health and Environmental Control ML-019012 PC 2001.
181. *** Sartorius, Microbiological Testing of Foods, Beverages and Pharmaceuticals, REG. No.1476/2001.
182. *** Enumeration of coliform bacteria and Escherichia Coli by membrane filtration, Issued by Standards Unit, Evaluations and Standards laboratory in conjunction with the Regional Food, Water and Environmental Coordinators Forum, Issue No:4, 2007.
183. Bougine, F.P., et al.1994 –Biological processes at Stains Hill water treatment plant, Kent. Journal of IWEM, p.379-392, 1994.
184. Hegheduș- Mîndru, G., Biron R.C., Perju, Delia Maria., Rusnac, L.M., Riviș, A., Ștef. D., - Evaluarea activității microbiologice a apelor minerale din județele Harghita,

- Mureș și Timiș, determinarea numărului total de germeni (NTG), determinarea sporilor de bacteria anaerobe sulfito-reducătoare (Clostridia) – *Lucrări Științifice*, vol 50/2007, ‘Agricultura românească în UE – oportunități și perspective’, Editura ‘Ion Ionescu de la Brad’, Iași ISSN 1454-7414, 2007.
185. Hegheduș- Mîndru, G., Biron R.C., Perju, Delia Maria., Rusnac, L.M., Riviș, A., Glevitzky, M. - Evaluarea activității microbiologice a apelor minerale din județele Harghita, Mureș și Timiș, identificarea Escherichiei Coli, a numărului de bacteria coliforme, determinarea streptococilor fecali (*Streptococcus Fecalis*), numărul de *Pseudomonas Aeruginosa* – *Lucrări Științifice*, vol 50/2007, ‘Agricultura românească în UE – oportunități și perspective’, Editura ‘Ion Ionescu de la Brad’, Iași, 2007.
186. Lee K.Y., Woo C.J., Heo T.R. - The effect of vacuum pressure in membrane filtration systems for the efficient detection of bacteria from natural mineral water, *Journal of microbiology and biotechnology*, Vol. 8, No.2, p. 124-128, 1998.
187. Lepeuple, A.S., Giloupe, S.E., Pierlot, M.R., de Roubin – Rapid and automated detection of fluorescent total bacteria in water samples, *International Journal of Food Microbiology*, Volume 92, Issue 3, p. 327-332, 2004.
188. *** Enumeration of enterococci by membrane filtration, Issued by Standards Unit, Evaluations and Standards laboratory in conjunction with the Regional Food, Water and Environmental Coordinators Forum, Issue No:3, 2006.
189. Berger P.S., Clark R.M., Reasoner D.J., Rice E.W., Santo Domingo J.W. - Water, Drinking, USA, *Encyclopedia of Microbiology*, Pages 121-137, 2009.
190. Todoran Angela, Glevitzky M. - Microbiological Groundwater Quality from Alba County, *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies* 2009, 15 (4), 515-520, 2009.
191. Artimon Mihaela, I.Gh.Tănase, M.Pele, G.Vasile - Studies regarding the evaluation of the performance characteristics in order to validate a method for iron determination in wines using flame atomic absorption spectrometry”, Simpozionul “115 de ani de cercetare, învățământ și producție viti-vinicolă și pomicolă la Pietroasa și Istrița”, 30-31 octombrie, Bucuresti-USAMV, Istrița și Pietroasele, Buzău, 2008.
192. *** - Citac/ Eurachem Guide – Guide to quality in analytical chemistry, Edition 2002.

193. Segaran T. - Programming Collective Intelligence, 2007.
194. Banks, J. - Principles of Quality Control, John Wiley Sons, 1989.
195. *** EPA 9056A: Determination of inorganic anions by ion chromatography, Revision 1 February 2007.
196. Does, R.J.M.M., Roes, K.C.B. – Shewart - type Charts in Nonstandard Situations Technometrics 37, p.15-40,1995.
197. Roes K.C.B., R.J.M.M. Does. – Shewart - type Control Charts for Individuals, Journal of Quality Technology 25, p.188-198,1999.
198. Singh S. S. - Total Quality Control Essentials, McGraw-Hill, 1992.
199. Barkman W. E. - Process Quality Control for Manufacturing, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1989.
200. *** GEM-IC-01: Determination of inorganic cations by ion chromatography, Ianuarie 2009.
201. Hegheduș – Mândru G., Biron R.C., Perju Delia, Rusnac L., Riviș A., Ștef D.- Cations content in the natural mineral waters of Romania with the HPIC method, Journal of Food, Agriculture & Environment – JFAE, vol 6. (3 & 4), Finland, 2008.
202. **Calisevici Mirela**, Perju Delia, Lysandrou Mihaela, Dumitrel Alina, Glevitzky M.- Determination of anions and cations content in Cyprus drinking waters by HPIC method, Journal of Food, Agriculture & Environment – JFAE, acceptată pentru publicare conform scrisorii editorului din data de 31.10.2010. Lucrarea va fi publicată în vol. 9.(1) - 2011.
203. Manea Adela, Pîrlea Harieta, Perju Delia, Brusturean Alina, **Calisevici Mirela** – Study of cosmetic creams as a function of temperature, Buletinul Științific al Universității Politehnica Timișoara, Volume 53(67), 1-2, p. 50-55, 2008.
204. Decun, M. - Igienna animalelor și a mediului, Editura Mirton, Timișoara, 2007.

205. Glevitzky M., Pop Mariana, Brusturean Alina, Bogdan Ioana, **Calisevici Mirela**, Perju Delia – Efficient use of antioxidants to preserve fruit juice, *Revista de Chimie*, București, 59, nr.12, p. 1291-1295, 2008.
206. Drăghici C.- Igiena animalelor și protecția mediului, Tipografia Agronomia Cluj-Napoca, 1996.
207. Man C. - Apa - Sănătatea și producțiile animalelor, Editura Cereș, București, 1989.
208. Mănescu, S. - Microbiologie sanitară, Editura Medicală București, 1989.
209. Decun M. - Igiena veterinară și protecția mediului, Editura Helicon Timișoara, 1997.
210. <http://www.scribde.com/timp-liber/pescuit/Circulatia-materiei-in-apa53263.php>-consultat 22.11.2010.
211. Muntean Cornelia, Negrea Adina, Lupa Lavinia, Negrea P., Ciopec Mihaela – Controlul calității ape subterane, *Buletinul Agir*, nr. 2-3, Timișoara, 2009.
212. Piper A. M. - A Graphic Procedure in the Geochemical Interpretation of Water Analysis. United States Geological Survey, Washington, 1953.
213. Arvanitoyannis I., Hadjicostas E. – Quality assurance & safety guide for the food and drinks industry, Mediterranean Agronomic Institute of Chania, 2001.
214. Dumitrașcu V. – Curs de managementul calității serviciilor, Universitatea Petre Andrei, Iași, Facultatea de Economie, 2000.
215. Glevitzky M., Bogdan Ioana, **Calisevici Mirela**, Brusturean Alina, Perju Delia – Critical Control points analysis in the purpose of diminishing the shelf life of cooling drink using ASLD, *The Courier of A.G.I.R.*, A.G.I.R. Publishing House, p. 54-59, 2007.