

**CONCILIUL SUPREM PENTRU ȘTIINȚĂ ȘI DEZVOLTARE
TEHNOLOGICĂ al AŞM**

UNIVERSITATEA ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI
(denumirea instituției și apartenența ei)

Nr. de înregistrare de stat

Cifrul proiectului

16.80013.5007.02/Ro



**RAPORT ȘTIINȚIFIC ANUAL
pentru anul 2016**

la proiectul **"Îmbunătățirea modului de evaluare a calității apelor de suprafață prin metode spectrometrice semicantitative multielement"**

(contract de finanțare nr. 02/ro din "01" septembrie 2016)

termen de executare "31" decembrie 2016

Conducătorul proiectului

Dr., MEREUȚA ALIONA

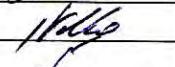
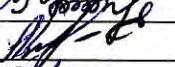
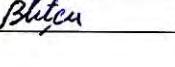
(semnătura)

Chișinău, 2016

CUPRINS

1. Rezumatul proiectului și caracteristica sarcinilor propuse spre realizare pe etape.....	3
2. Lista executanților cu numirea funcției în cadrul proiectului, titlul științific cu semnăturile.....	4
3. Rezultatele științifice ale cercetărilor efectuate în cadrul proiectului.....	5
4. Analiza rezultatelor obținute și concluzii.....	14
5. Devizul de cheltuieli real pe anul gestionar.....	20
6. Bibliografie.....	21
7. Lista publicațiilor (in revistele științifice naționale si internaționale) ce țin de rezultatele obținute în cadrul proiectului cu referință la contractul dat.....	21

**LISTA EXECUTANȚILOR CU NUMIREA FUNCȚIEI ÎN CADRUL PROIECTULUI,
TITLUL ȘTIINȚIFIC CU SEMNĂTURILE**

Nr d/o	Lista executanților	Funcția în cadrul proiectului, categoria	Titlul științific	Semnătura
1	Mereuța Aliona	director, cat. 20	dr	
2	Velișco Natalia	cerc. științ. sup., cat.19	dr	
3	Mitina Tatiana	cercet. științ., cat.17		
4	Bondarenco Nadejda	cercet. științ., cat.17		
5	Gînsari Irina	cercet. științ., cat.13		
6	Lupușor Angela	cercet. științ., cat.13		
7	Buțcu Oxana	cerc.st.stagiар, cat.13		

REZUMATUL PROIECTULUI ȘI CARACTERISTICA SARCINILOR PROPUSE SPRE REALIZARE PE ETAPE

Rezumatul proiectului: în rezultatul deplasării la INCDO INOE 2000 Filiala Institutul de Cercetări pentru Instrumentație Analitică (ICIA) Cluj-Napoca, membrii echipei de cercetare din Republica Moldova au însușit esența metodelor ICP-AES și ICP-MS, precum și principiul de funcționare a spectrometrelor. Membrii echipei de cercetare din România, în cadrul vizitei la Universitatea Academiei de Științe a Moldovei au făcut cunoștință cu metoda AAS.

S-au prelevat probele de apă din zece puncte: rîul Prut (Criva, Briceni; Sculeni, Ungheni și Câșlița-Prut, Giurgiulești), rîul Bîc (Strășeni, regiunea CTC Tutun, Chișinău și satul Bîc) și rîul Someș (Cluj, Jibou, Dej și Gherla). În urma analizei probelor de apă prelevate din bazinile acvatice utilizând metodele AAS și ICP-MS s-a evaluat gradul de poluare cu metale grele a rîurilor Someș, Prut și Bîc.

Prezentul proiect va favoriza schimbul de cunoștințe între cele două țări partenere și va consolida cooperarea între cele două echipe, reprezentând o oportunitate pentru participarea comună la alte competiții de proiecte.

Sarcinile propuse spre realizare pentru etapele I - V au fost integral îndeplinite.

Etapa I

Studiul articolelor științifice în vederea stabilirii celor mai poluate zone ale r. Prut și r. Bîc și selectarea punctelor de colectare a probelor pentru fluviilor. Studierea metodelor de prelevare a probelor de apă din rîuri.

Etapa II

Deplasarea echipei la locul prelevării probelor, prelevarea probelor, conservarea probelor și transportarea probelor la UnA\$M, Chișinău și ICIA, Cluj-Napoca. Pretratarea și concentrarea probelor de apă prelevate.

Efectuarea analizei metalelor grele în probele de apă din r. Prut, r. Bîc și r. Someș prin metoda ICP-MS și metoda AAS.

Etapa III

Determinarea concentrației metalelor grele în probele de apă din r. Prut, r. Bîc, r. Someș prin metoda AAS

Etapa IV

Compararea rezultatelor determinărilor metalelor grele în probele de apă prelevate prin metoda AAS și metoda ICP-MS. Evaluarea gradului de poluarea a bazinelor acvatice.

Etapa V

Sinteză datelor obținute pe parcursul anului și elaborarea raportului anual.

Planificarea activităților pentru anul următor

REZULTATELE ȘTIINȚIFICE ALE CERCETĂRILOR EFECTUATE ÎN CADRUL PROIECTULUI

Studiul articolelor științifice în vederea stabilirii celor mai poluate zone ale r. Bîc și r. Prut

RÂUL BÂC. Conform datelor științifice [1,2,3] drept izvor al râului este locul apariției albiei bine exprimate la periferia de sud-vest a satului Temeleuți, raionul Călărași și se revarsă în fluviul Nistru de pe malul drept, la 1 km spre sud-est de s. Gura Bâcului. Lungimea râului este de 155 km, fiind alimentat prin afluenții săi Bucovăț, Ișnovăț și Calintir, precum și printr-o rețea de râulețe mici fără nume, râpe și izvoare. Suprafața totală bazinului de recepție este de 2040 km² (fig. 1).

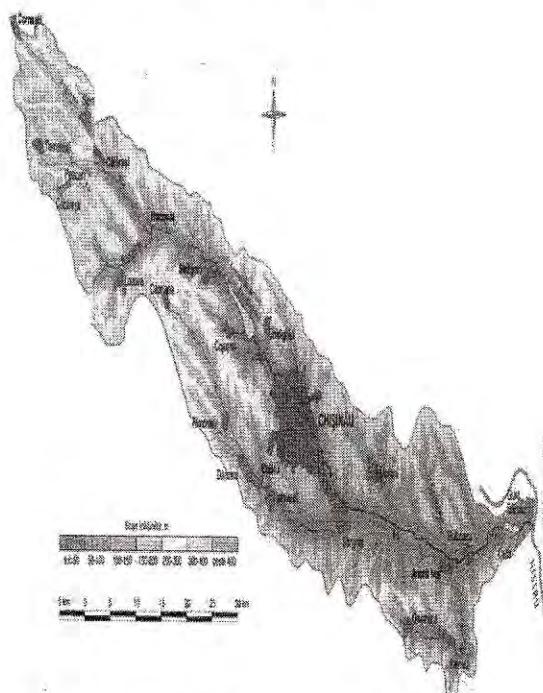


Fig.1. Bazinul hidrografic al râului Bâc

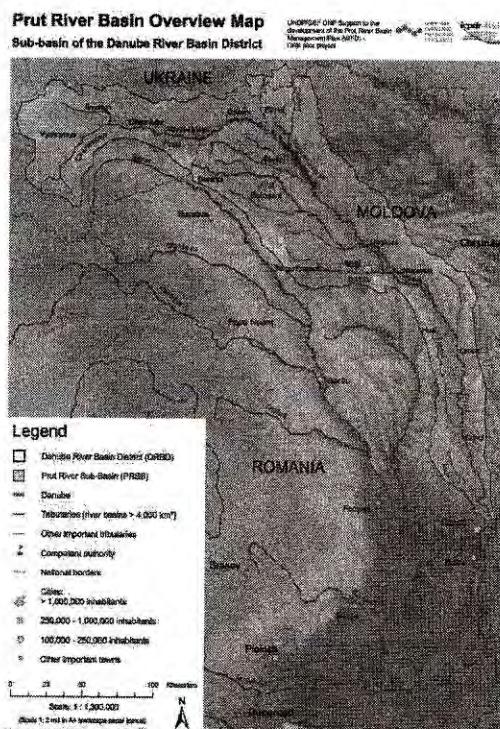


Fig. 2. Bazinul hidrografic al râului Prut

In bazinul hidrografic al râului Bâc, cu o suprafață de peste 2000 km², locuiesc peste un milion de oameni. Aici se află câteva dintre orașele importante ale țării, Călărași, Strășeni, Anenii Noi și inclusiv capitala Chișinău. În afara de problemele legate de suprapopularea și activitatea industrială din bazinul său, problemele ecologice ale râului sunt amplificate și prin absența stațiilor de epurare în cursul superior, motiv pentru care toate apele reziduale sunt deversate direct în râu. Pe mai multe tronsoane ale râului, indicatorii pentru substanțe chimice toxice, periculoase pentru sănătate, depășesc cu mult normele admise.

Pe parcursul anului 2012, Centrul Național de Mediu a evaluat situația din bazinul râului Bîc, antrenând 63 de autorități publice locale, Inspectorile Ecologice, Centrele de Sănătate Publică, Agenția „Apele Moldovei” și alte instituții relevante. În urma acestei evaluări și consultărilor publice aferente, a fost elaborat un raport privind situația ecologică a râului Bîc, care include date cantitative referitor la principalele surse de poluare și factorii de degradare ai acestuia pentru toate localitățile din bazin. În raportul elaborat se evidențiază faptul că gradul de poluare a apei râului Bîc rămâne înalt pe tot cursul lui. În secțiunea, amonte de or. Chișinău apa se încadrează în clasa III de calitate (moderat poluată), iar în secțiunea or. Chișinău aval - clasa de calitate VI (extrem de poluată) pe parcursul întregii perioade a anului.

Concentrațiile medii anuale depășesc concentrațiile maxime admisibile pentru majoritatea indicatorilor de calitate, în special CCO-Cr (3,0 ori); CBO5 (de 4,5 ori); NH₄⁺ (de 7,8 ori).

Concentrația oxigenului dizolvat în aval or. Chișinău atinge valori medii cuprinse între 2,2 - 2,8 mg/dm³. În aval de or. Chișinău, toți valorile acestor indicatori sunt de 5-10 ori mai mari decât cele recomandate de Normativele în vigoare.

In ultimele decenii rîul Bîc se află într-o stare catastrofală, fapt confirmat de datele diferitor expediții ecologice, ultima dintre care a avut loc în iulie 2013, cînd 25 de tineri timp de o săptămână au parcurs distanța de la locul de unde izvorăște rîul pînă la gura lui de vîrsare în scopul de a evalua gradul de poluare a rîului. Expediția a fost finanțată de Ambasada SUA în Republica Moldova. În conformitate cu datele acestei expediții, dar și a celor anterioare este general recunoscut faptul că la ieșirea din municipiul Chișinău apele rîului sănt moarte și nu conțin nici o formă de viață, iar poluarea apei depășește nivelul admis de zeci de ori. Rîul Bîc, affluent de dreapta a fluviului Nistru, este calificat ca fiind cel mai degradat rîu din Republica Moldova, care începând cu mun. Chișinău, s-a transformat într-un canal de canalizare al apelor uzate, varsîndu-le direct în fluviul Nistru.

În datele de literatură se indică gradul de poluare a rîului Bîc, dar mai puține studii sunt efectuate în domeniul poluării apei cu metale grele. Reieșind din datele prezentate anterior, s-a decis de a preleva probele din trei puncte a rîului Bîc: amonte Strășeni, regiunea CTC Tutun, Chișinău și amonte s. Bîc.

RÂUL PRUT. este unul dintre cele mai mari râuri de pe teritoriul RM. Își ia începutul de pe versantul de sud-est a vf. Goverla, la 15 km spre sud-sud-vest de s. Voronța, în masivul montan al Carpaților Păduroși Cernogora; debușează în r. Dunărea de pe malul stîng la 164 km de la gura acestea, la 0,5 km spre sud-vest de s. Giurgiulești. De-a lungul cursului traversează la început regiunea Cernăuți a Ucrainei, apoi prezintă o frontieră naturală între Republica Moldova și România. Lungimea râului este de 967 km, suprafața bazinului de recepție - 27540 km², cădere râului - 1577 m, pantă medie - 1,63%, coeficientul de meandrare 2,1 (fig.2).

Pe teritoriul Republicii Moldova cursul r. Prut poate fi convențional împărțit în câteva sectoare: or. Lipcani - or. Costești; or. Costești - confluența cu r. Jijia; Confluența cu r. Jijia - s. Stoianovca; s. Stoianovca - gura de vîrsare (confluența cu fl. Dunărea).

Conform studiilor, sintetizate în Raportul Național, Chișinău 2004 [4], nivelul de poluare a apei râului Prut nu a suferit schimbări esențiale, iar în unele secțiuni s-a îmbunătățit în comparație cu anii precedenți, atât la indicii organoleptici, cât și la principalii indici hidrochimici. Regimul de oxigen a fost satisfăcător, iar mineralizarea s-a aflat în limitele 288-670 mg/dm³. După proprietățile fizico-chimice (CCO-Cr, NO₂⁻, NH₄⁺, fenol) apa râului Prut se clasifică între clasele II și III de calitate (Calitate bună, moderat poluată). În aval de centrele urbane Ungheni, Valea Mare, Cahul, Leova apa r. Prut este de clasa III și IV de calitate (apă poluată, puternic eutrofă cu un conținut mare de substanțe organice, biogene și toxice).

Autorii surselor bibliografice [5,6,7] afirmă că migrarea și repartizarea materiei organice și a metalelor grele în apele naturale depinde de combinațiile acestor variabile și de transformările noi apărute. Raportul dintre forma dizolvată și totalul metalelor grele în apa r. Prut confirmă de asemenea un conținut înalt al metalelor grele dizolvate. Una din cauzele conținutului înalt al metalelor grele dizolvate în apa r. Prut este cantitatea mică a substanțelor humice și turbiditatea foarte mică. Pentru a evalua forme de migrare ale Cd, Pb, Cu și Zn în apa r. Prut s-au luat în cercetare probele de apă ne filtrate și cele obținute la filtrarea apei prin filtrul cu dimensiunea porilor de 0,45 µm. Înlăturând particulele minerale și organice în suspensie, apa se concentra prin metodele menționate anterior, iar concentratul a fost folosit pentru evaluarea formei dizolvate a MG și a materiei organice, complecși ai ei. Concentrația totală a MG în apă s-a determinat după dizolvarea substanțelor organice în mediul acid cu apă oxigenată. Conținutul (%) a materiei organice suspendate, complexată cu metalele grele și dizolvate în apa r. Prut este de cca 60% din totalul materiei organice suspendate este complexată cu plumb; 40% - din cea cu zinc; 54% - din cea cu cupru și 43% din totalul compușilor organici de cadmiu sunt în apele r. Prut sub formă insolubilă care în timp și spațiu se sedimentează, acumulându-se în depunerile subacvatice ale râului. Conținutul formei lor solubile anionice complexată cu liganzi organici în apă constituie 64-85% (Cu), 19-48% (Pb), 55-70% (Zn) și 31-85% (Cd), cealaltă parte a acestor metale grele migrează prin cationi și forme neutre.

Distribuirea după masa moleculară (m.m.) a materiei organice dizolvate în apă, complexată cu MG cercetate și separată la filtrarea pe sefadecși G 25-75, este următoarea: cupru (86-96 % din conținutul total) cu m.m. cca 3000 daltoni constituie 37-51%; cu m.m. 5000 - 17-36%. Compuși solubili ai plumbului (74-81% din total) cu m.m. 900 sunt 20-23%, cu m.m. 3000 - (47-54%) și cu m.m. mai mare de 5000 - (19-26%). Zincul sub formă de compuși dizolvați (63-71%) este repartizat aproximativ egal pentru diferite valori ale m.m. (mai mică de 600 – 12-21%; 600 – 17-27%; 900 – 17-18%; 3000 – 21-33% și mai mare de 5000 – 13-21%). O distribuire similară o au compușii organici ai cadmiului: <600 – 3000; fracția > 5000 este absentă.

Aceste studii ne confirmă faptul că în apele rîului Prut au fost depistate metalele grele, astfel s-a descis de a preleva probe de apă din trei puncte a rîului Prut: amonte s.Criva, Lipcani; s. Sculeni, Ungheni; s.Cîșlița, Giurgiulești.

Studierea metodelor de prelevare a probelor de apă din rîuri.

Recoltarea probelor de apă și regulile efectuării analizei. Autorii sursei științifice [8] afirmă faptul că caracteristica apei naturale este exactă, dacă proba de apă este recoltată corect, asigurînd păstrarea maximă a conținutului de săruri și al gazelor în apă. Nu se admite pătrunderea în probă a impurităților. Cantitatea de apă necesară pentru analiză depinde de exactitatea, scopul analizei, precum și de gradul de mineralizare a apei. Cantitatea de apă necesară pentru determinarea componenților individuali este diferită și depinde de metoda folosită. Proba de apă pentru analiza totală poate fi luată în 2-3 vase de PET sau de sticlă. Una din condițiile principale (de prelevare a probelor de apă) este curățenia vasului și a dopului. Dopurile de plută se fierb în apă distilată, cele de cauciuc - în soluție de carbonat de sodiu cu partea de masă 1%, se spală bine cu apă din robinet și se clătesc cu apă distilată. Dopurile de sticlă și PET se spală ca și vasele de sticlă, înainte de a recolta proba vasele se clătesc de 2-3 ori cu apă destinată pentru analiză. Vasele umplute se închid ermetic cu dopuri, se acoperă cu o pungă de polietilenă și se leagă strîns în jurul gâtului.

Dacă proba luată trebuie păstrată timp îndelungat, atunci se conservă conform condițiilor indicate în tabelul 1. În caietul de lucru se notează graficul de transparență a probei și se indică dacă a fost filtrată.

Analiza trebuie efectuată cât mai repede, deoarece cu timpul (chiar și într-un vas închis ermetic) conținutul de săruri și gaze se schimbă: din sticla vasului se spală anumite cantități de silicii și unele microelemente; se oxidează Fe^{2+} și altele. În cazul analizei totale a apei determinarea proprietăților fizice, a pH-ului, cât și a conținutului de oxigen, CO_2 (sau ionul de carbonat), Fe^{3+} , Fe^{2+} , NO_2^- , NH_4^+ se recomandă să se efectueze în ziua deschiderii vasului cu proba de apă în succesiunea indicată mai sus. Tot în aceeași zi trebuie să se determine ionii de bicarbonat și calciu, cât și reziduul uscat. Determinarea componenților stabili în timp (SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , etc.) poate fi efectuată mai tîrziu. Determinarea în timp relativ scurt a unor componențe instabile uneori este imposibilă.

OMS în standardul calității apei naturale limitează conținutul total al substanțelor organice în felul următor: consumul biologic de oxigen (CBO) - 6 mg/dm³; consumul chimic de oxigen (CCO) - 10 mg/dm³, conținutul total de azot - 1 mg/dm³.

Condițiile de conservare a probelor de apă și termenul efectuării analizei

Cazul ideal ar fi acela cînd proba de apă ar putea fi analizată chiar la fața locului, adică imediat după recoltare, dar cum pentru analiza apelor sunt necesare laboratoare dotate cu echipament chimic, între recoltarea probei și efectuarea analizei se înregistrează un interval de timp mai scurt sau mai îndelungat. În acest interval de timp, apa își poate schimba compoziția chimică datorită proceselor de oxidare și reducere, activității microorganismelor, schimbului de ioni dintre apă și recipientul de păstrare. În scopul prevenirii acestor transformări se recomandă conservarea probelor de apă. Întrucît nu există o metodă universală de conservare a apei, adevarată pentru toți ingredienței ei, este necesară o conservare specifică a fiecărui component (tabelul 1).

Tabelul 1

Condițiile de conservare și termenul efectuării analizei

Substanța sau proprietatea	Condițiile de conservare, cantitatea de conservant la un litru de apă naturală	Termenul de efectuare a analizei
CO ₂ agresiv	Nu se conservă	Se ia într-un vas cu CaCO ₃
Carboanați	Nu se conservă	Se determină imediat
O ₂	Nu se conservă	Se determină imediat
Gustul	Nu se conservă	Se determină imediat
Mirosul	Nu se conservă	Se determină imediat
Densitatea	Nu se conservă	Se determină imediat
Temperatura	Nu se conservă	Se determină imediat
Substanțele în suspensie	Nu se conservă	Se va determina în cel mult 24 ore
Turbiditatea	a) Nu se conservă b) 2-4 cm ³ de cloroform	În aceeași zi Determinarea se face în cel mult 24 ore
Transparenta	Nu se conservă	În aceeași zi
Culoarea	a) De obicei nu se conservă b) 2 cm ³ de cloroform	În aceeași zi
Aciditatea, pH-ul	Nu se conservă	În aceeași zi
Alcalinitatea	Nu se conservă	În aceeași zi
Duritatea	Nu se conservă	Imediat
Ca ²⁺	Nu se conservă	Imediat
Mg ²⁺	Nu se conservă	Imediat
K ⁺	Nu se conservă	Nelimitat
Na ⁺	Nu se conservă	Nelimitat
Conținutul total de impurități	Nu se conservă	Nu mai tîrziu de 72 ore, se păstrează la 3-4 °C
Substanțe dizolvate	Nu se conservă	Nu mai tîrziu de 24 ore
Al ³⁺	a) Nu se conservă b) 5 cm ³ HCl concentrat	Nu mai tîrziu de 2 ore Proba se ia într-un vas spălat cu acid
Fe, total	25 cm ³ HNO ₃	Se determină imediat
Fe, diferite forme	25 cm ³ de soluție CH ₃ COONa·3H ₂ O (68 g CH ₃ COONa·3H ₂ O în 500 cm ³ de apă distilată) și 25 cm ³ soluție CH ₃ COOH (166,7 g CH ₃ COOH glacial în 500 cm ³ de apă)	Se determină imediat
Cu ^{2+ ***}	a) 5 cm ³ HNO ₃ conc. b) 5 - 10 cm ³ HCl (1:1)	Durata păstrării nelimitată Durata păstrării nelimitată
Pb ²⁺	a) cm ³ HNO ₃ conc. b) 2 cm ³ CH ₃ COOH conc.	Durata păstrării nelimitată
Zn ²⁺	1 cm ³ H ₂ SO ₄ concentrat	Durata păstrării nelimitată
NH ₃ , NH ₄ ⁺	a) proba nu se conservă; b) se păstrează la t = 3 – 4 °C; c) 1 cm ³ H ₂ SO ₄ conc.; d) 2 - 4 cm ³ cloroform.	Imediat Imediat
NO ₃ ⁻	a) nu se conservă; b) 1 cm ³ H ₂ SO ₄ conc. c) se păstrează la t = 3-4 °C.	În aceeași zi În aceeași zi
NO ₂ ⁻	Nu se conservă	Imediat
H ₂ S, S ²⁻	10 cm ³ soluție de 10 % de acetat de cadmiu sau zinc	Durata păstrării nelimitată; proba se ia într-un vas în care este reactivul necesar pentru conservare

SO_4^{2-}	a) nu se conservă; b) se păstrează la 3-4 °C; c) 2 - 4 cm ³ cloroform.	Durata păstrării nelimitată Nelimitat Nelimitat
PO_4^{3-}	a) nu se conservă; b) 2 - 4 cm ³ cloroform.	Imediat Timp de 24 ore
I^-	Nu se conservă	Durata păstrării nelimitată
Cl^-	-	Nelimitat
Substanțele tensioactive	2-4 cm ³ cloroform	Nelimitat
Fenolii	a) nu se conservă b) 4 g NaOH/dm ³	Imediat Durata păstrării nelimitată
Consumul biologic de oxigen	Nu se conservă	Timp de 24 ore, proba fiind păstrată la 3-4 °C
Oxidabilitatea (consumul chimic de oxigen)	a) se păstrează la t = 3-4°C b) 2 cm ³ H ₂ SO ₄ (1:2) la 100 ml probă de apă; c) 1 cm ³ H ₂ SO ₄ concentrat la 100 ml probă	Timp de 24 ore Se determină la cel mult 24 ore după recoltare Se determină la cel mult 24 ore după recoltare

*** este posibilă absorbția substanțelor conținute în apă pe pereții vaselor.

Regulile de prelevare a probelor descrise detaliat în sursele [9-11] presupun un sir de etape ce trebuie respectate cu strictețe pentru a obține rezultate veridice. Prelevarea probelor din râuri este reglementată de standardul internațional ISO 5667-6:2014 Water quality – Sampling – Part 6: Guidance on sampling of rivers and streams.

În scopul determinării conținutului de metale grele a fost folosită proba medie de apă obținută în urma a 3-5 prelevări din râu. Probele au fost colectate cu ajutorul unei căldăruși de plastic curate și clătite preliminar cu apă de analizat. Apa de analizat a fost transferată în două sticle de plastic de culoare închisă cu volumul de 1,0 l. Sticlele, la fel, au fost preliminar clătite cu apă din râu. Vasele au fost umplute cu apă până la refuz, ca să nu rămână bule de aer. Astfel, în timpul transportării este evitată agitarea soluției, sedimentarea carbonaților, oxidarea fierului, schimbarea culorii etc.

Metalele grele pot fi prezente în apă în formă solubilă sau de suspensie. Pentru determinarea metalelor grele dizolvate, probele de apă se filtrează preliminar prin filtru cu membrană cu mărimea porilor de 0,45 µm. Filtrarea se efectuează nemijlocit în locul prelevării probelor sau, când aceasta este imposibilă, operația se realizează cât mai curând. După filtrare proba se conservează prin adăugarea acidului azotic până la pH ≤2. În cazul determinării conținutului total de metale grele, se acidulează proba nefiltrată. Probele conservate pot fi păstrate până la 6 luni [12].

Deplasarea echipei la locul prelevării probelor, prelevarea probelor, conservarea probelor și transportarea probelor la UnaŞM, Chişinău și ICIA, Cluj-Napoca. Pretratarea și concentrarea probelor de apă prelevate.

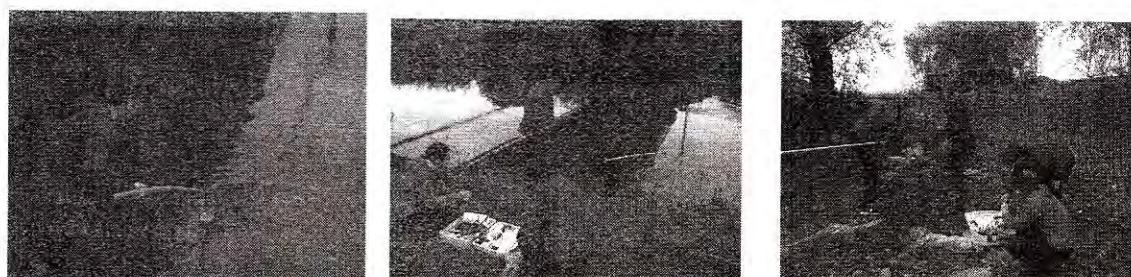
În perioada 20 - 23 octombrie 2016 **Mereuța Aliona, Velișco Natalia și Lupușor Angela** au efectuat deplasări pe teren în Republica Moldova cu scopul îndeplinirii obiectivelor din cadrul proiectului. La data de 20 octombrie 2016 s-a efectuat deplasarea la Ungheni, Sculeni și au fost prelevate probe din rîul Prut în regiunea pichetului de graniceri, Vama Sculeni. La data de 21 octombrie 2016 s-a efectuat deplasarea la Briceni, Criva și au fost prelevate probe din rîul Prut în regiunea pichetului de graniceri, Vama Criva. La data de 22 octombrie 2016 s-a efectuat deplasarea la Giurgiulești, Cișlița Prut și au fost prelevate probe din rîul Prut în regiunea satului Cișlița Prut. La data de 23 octombrie 2016 s-au prelevat probele din rîul Bîc în trei puncte a municipiului Chișinău: la intrarea rîului Bîc în or. Strășeni; din regiunea întreprinderii CTC Tutun și din s.Bîc. Probele au fost filtrate, conservate și pregătite pentru analizele chimice.

În perioada 24-26 octombrie 2016 **Mereuța Aliona**, **Velișco Natalia** și **Lupușor Angela** au fost în deplasare la Cluj-Napoca. În prima zi a vizitei cercetătorii din Republica Moldova s-au familiarizat cu principalele domenii de activitate a instituției: cercetare-proiectare în domeniile mediu, sănătate, tehnologii curate, bioenergie, biomăsă, spectrometrie, materiale multifuncționale și instrumentație analitică; servicii de analize chimice (Laboratorul de Analize de Mediu, LAM; Laboratorul de Atestarea și Certificarea Calității Biocarburanților, CABIO; Laboratorul de Control al Reziduurilor Chimice în Produse Alimentare, REZALIM); servicii de informare, consultanță și reprezentare pentru mediul de afaceri, prin Centrul de Transfer Tehnologic CENTI-ICIA. Au fost stabilite relații de colaborare cu directorul Mircea Chintoanu, directorul pentru Cercetare-Proiectare dr. ing. Cecilia Roman și șeful LAM dr. Dorina Simedru.



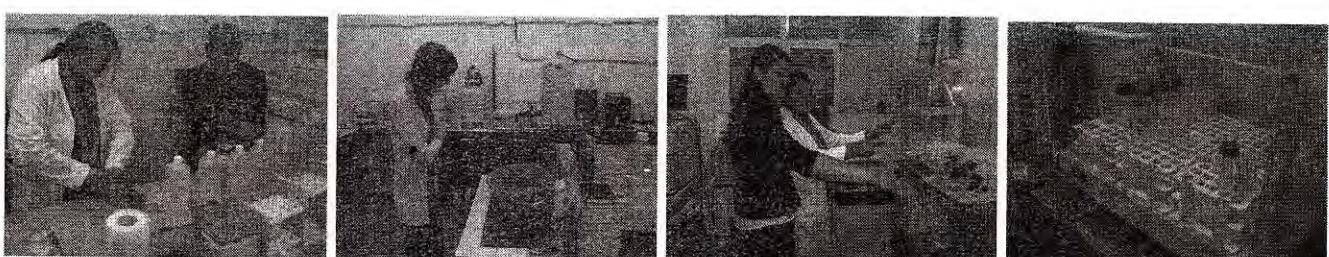
Întâlnirea partenerilor moldoveni și români, Cluj Napoca, România

Pe data de 25 octombrie s-a realizat o expediție cu scopul de a preleva probe de apă din rîul Someș din localitățile: Cluj-Napoca, Gherla, Dej și Jibou.



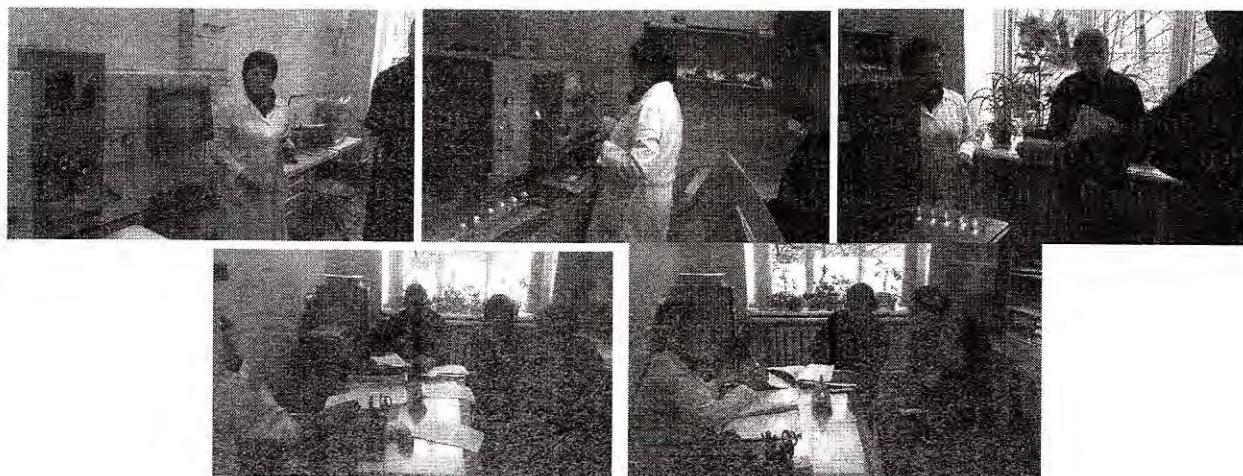
Prelevarea probelor din rîul Someș, România

Pe data de 26 octombrie au fost planificate cercetări de laborator în LAM. Astfel, au fost filtrate și conservate probele de apă colectate, pentru a fi transportate în Moldova. Au fost determinate cantitățile de As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb și Zn, prin metoda ICP-MS, atât în apa fluviului Someș, cât și a Bîcului și Prutului, colectate preliminar în Moldova.



Lucru în laborator, Cluj Napoca, România

În perioada noiembrie 2016 dr., *Claudiu Tanaselie și dr., Erika Levei* au fost în vizită la UnAŞM, Chișinău, RM. În prima zi a vizitei colegii din Cluj Napoca au făcut cunoștință cu conducerea UnAŞM și a Institutului de Chimie al AŞM, respectiv au discutat despre domeniile principale ale cercetărilor științifice și posibilități de colaborare în continuare. În ziua a doua, colegii de la Cluj Napoca au făcut cunoștință cu Centrul Științific Chimia apelor, șef laborator Mitina Tatiana și s-au familiarizat cu principiul de funcționare a metodei AAS. În a treia zi de vizită membrii proiectului din RM și partenerii din Cluj Napoca au analizat rezultatele științifice obținute, au planificat activitățile pentru anul 2017 și au discutat despre posibilele publicații științifice a rezultatelor obținute în anul 2016. S-a decis de a participa la conferința internațională Chimie Ecologică 2017, Chișinău, RM și conferința internațională din octombrie 2017, Cluj Napoca, România.



Întâlnirea partenerilor moldoveni și români, Chișinău, RM

Efectuarea analizei metalelor grele în probele de apă din r. Prut, r. Bîc și r. Someș prin metoda ICP-MS și metoda AAS.

Spectrometria de masă cuplată inductiv cu plasmă reprezintă o tehnică relativ nouă pentru determinarea urmelor și ultraurmelor de metale grele din probe de apă și sol. Institutul INOE, Cluj Napoca, România a achiziționat un astfel de instrument și la ora actuală are cea mai mare experiență în acest domeniu, aflat într-o creștere susținută în ultimii ani. Avantajul acestei tehnici comparativ cu restul folosite până în prezent le reprezintă limitele de detecție de ordinul ppt-urilor, ușurința în pregătirea probelor sau viteza de citire.

Spectrometria de masă presupune separarea ionilor folosind câmpuri electrice și / sau magnetice pe baza raportului masă / sarcină electrică. **Elan DRC II** este un spectrometru cu quadrupol, ceea ce înseamnă că, spre deosebire de instrumentele cu sector magnetic, în acest caz selecția se face variind parametrii electrici și oscilații ai unui ansamblu de patru bare conductoare. Ionii sunt creați de către o plasmă cuplată inductiv, de unde provine și numele instrumentului. Primul instrument de acest tip a fost comercializat pentru prima dată în anul 1983 de către firma Perkin-Elmer, până în

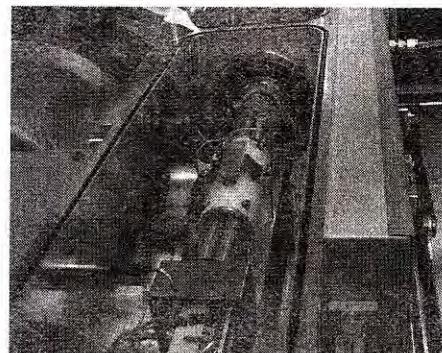


Fig. 3 – Quadrupolul, care face selecția ionilor după raportul m/z.

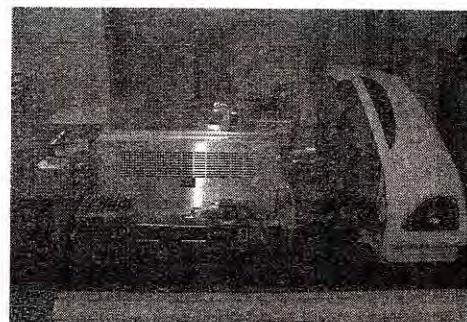


Fig. 4 – Spectrometrul de masă cuplat inductiv cu plasmă SCIEX Perkin-Elmer Elan DRC II

prezent existând în lume aproximativ 4000 de astfel de instrumente.

Acest instrument poate analiza concentrații dintr-o plajă largă de valori, de la zeci de **ppm** (mg/Kg) până la **ppt** (ng/Kg) sau, în condiții speciale, **ppq** (pg/Kg), în condiții normale limita de detecție pentru majoritatea elementelor din sistemul periodic fiind sub 0,5 ppb. Curba de calibrare poate fi trasată liniar pe **șase ordine de mărime**, făcând posibilă citirea unor probe de pe un interval extrem de larg de concentrații. Soluția lichidă este transportată printr-un sistem de tuburi capilare, cu ajutorul unei pompe peristaltice, spre un nebulizator (fig.5), unde cu ajutorul unui flux de argon, se formează picături foarte fine (aerosoli) care ajung în plasmă. Aici, la temperatura de **6000K** (temperatura mai mare decât pe suprafața Soarelui), legăturile chimice se rup și majoritatea elementelor chimice din sistemul periodic sunt ionizate. Ionii astfel creați sunt filtrati prin niște conuri de platini și concentrații într-un fascicul cât mai omogen cu ajutorul unor lentile magnetice. Fluxul de ioni astfel creat pătrunde pe axa de simetrie a quadrupolului, aflat în vid, unde se aplică un anumit curent electric, astfel încât numai un anumit tip de ioni, care are un anumit raport m/z să intre în rezonanță cu acest câmp, restul ionilor fiind deviați de la traectorie. Ionul de interes ajunge la detector, unde se creează un curent electric de intensitate proporțională cu numărul de ioni care lovestesc suprafața detectorului în unitatea de timp. În acest fel, ionii sunt numărați, urmând ca după efectuarea unei calibrări, concentrația soluției este funcție de numărul de ioni care au ajuns pe detector.

Probleme apar însă tocmai datorită criteriului de selecție al metodei. **Quadrupolul** selectează un anumit ion după raportul m/z, însă de multe ori se poate întâmpla ca elementul dorit să aibă acest raport identic cu o specie nedorită. De exemplu, cel mai răspândit izotop al fierului este ^{56}Fe , însă la această masă se formează și compusul $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$, care nu poate fi evitat. Ar găsindu-se din belșug, fiind gazul care întreține plasma (Fig. 6). Astfel este imposibil de măsurat, în condiții normale, izotopul de ^{56}Fe . Elan DRC II are însă un mecanism foarte eficient prin care interferențele de acest tip sunt înălțurate, Camera de Reacție (**DRC – Dynamic Reaction Chamber**). Această cameră este situată după plasmă, dar înainte ca ionii să ajungă la quadrupol. Când este umplută cu un gaz de reacție (amoniac, metan, oxigen sau hidrogen), moleculele acestui gaz reacționează cu speciile nedorite și le înălță. Sensibilitatea scade, dar interferențele sunt eliminate și orice element poate fi detectat. **Elan DRC II** mai include un alt sistem numit **AFT – Axial Field Tehnology**, care cuprinde doi electrozi suplimentari situați în camera de reacție cu rolul de a accelera ionii aflați aici, lucru care scade considerabil timpul necesar unei analize. Posibilitatea de a folosi gazul metan ca gaz de reacție lipsește la unele modele datorită faptului că este un gaz extrem de corosiv. Mai mult, **Elan DRC II** poate fi echipat în aşa fel încât să permită în camera

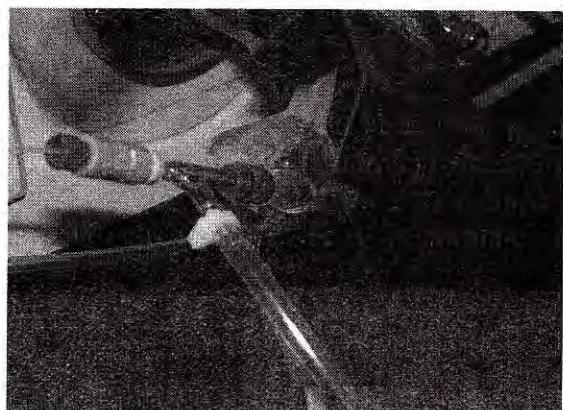


Fig. 5 – Nebulizatorul tip Meinhard și camera cyclonică unde se formează aerosoli

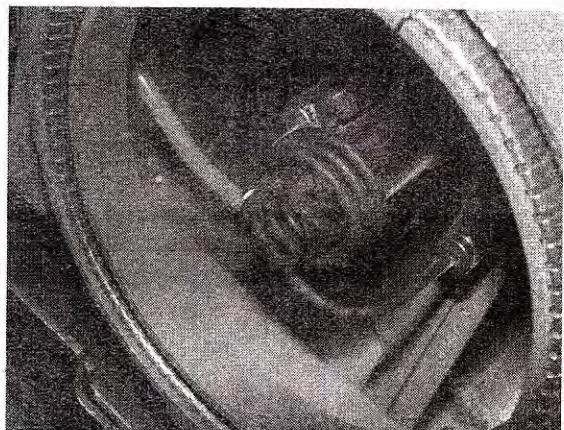


Fig. 6 – Torță unde se crează plasma (6000K), sursa de ioni pentru spectrometrul de masă.

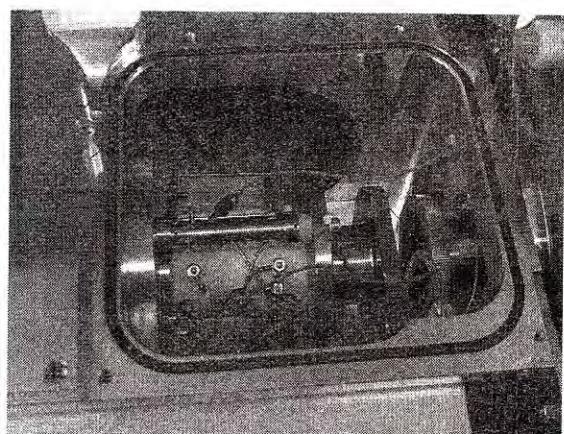


Fig. 7 – Camera de reacție, extreame de eficientă în înălțarea interferențelor

de reacție un amestec al celor două gaze, după o proporție aleasă de utilizator, astfel încât eficiența în înlăturarea interferențelor să fie maximă.

Datorită flexibilității sale, acest instrument poate fi folosit cu succes într-o largă varietate de domenii: determinarea nivelului concentrației de metale grele din soluri și ape de suprafață, ape uzate sau potabile, determinarea de metale grele din produse biologice (sânge, ser, plasmă, salivă, unghii, păr, țesuturi) sau, pe scurt, din orice probă care poate fi adusă într-o soluție lichidă și omogenă.

Elan DRC II oferă două moduri de citire al probei, modul **TotalQuant**, o analiză rapidă și semicantitativă a întreg spectrului de masă (de la **2 la 240 amu** în câteva secunde), folosită pentru caracterizarea probelor necunoscute și modul **Quantitative**, care necesită cunoștiințe cât mai detaliate despre probă, dar oferă rezultate mult mai precise. Ambele metode sunt multielement, ceea ce înseamnă că simultan se pot determina oricât de multe elemente. Pentru probe necunoscute, combinarea celor două metode oferă rezultate spectaculoase, fiind posibil de realizat un profil extrem de exact al conținutului de metal dintr-o probă total necunoscută într-un timp extrem de scurt (zeci de minute), comparativ cu alte metode.

Spectrometria de masă cuplată inductiv cu plasmă este o tehnică extrem de rapidă, precisă și necesită o minimă pregătire a probei înainte de citire. În plus, limitele de detecție sunt greu de egalat prin alte tehnici iar aria de aplicabilitate se poate extinde de la probe de sol la produse biologice sau de orice altă natură.

Spectroscopia de absorbție atomică este o metodă analitică bazată pe absorbția unui flux de lumină de către atomii liberi. Principiul metodei constă în trecerea soluției probei analizate în stare atomizată și determinarea densității optice a vaporilor atomici a elementului determinat într-un anumit domeniu spectral. Concentrația elementului se determină după intensitatea absorbției luminii cu lungimea de undă caracteristică (iradiere de rezonanță) pentru vaporii atomici ai elementului dat. Atomizarea poate fi realizată atât în flacără cât și în atomizatorul electrotermic în dependență de sensibilitatea necesară la soluționarea unei probleme analitice concrete. Drept sursă de lumină servește lampa cu catod cavitări. Determinările s-au realizat cu ajutorul spectrometrelor de absorbție atomică AAS-1N și AAS-1 fabricate în Germania. Condițiile de determinare a metalelor prin metoda spectrometrică de absorbție atomică sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2
Condițiile de determinare a metalelor prin metoda spectrometrică de absorbție atomică

Nº d/o	Elementul chimic	Aparatul	Atomizarea	Lungimea de undă, nm	Limita de detecție mg/l	Limita de detecție mg/g
1	Ca	AAS-1N	Acetilenă -aier	422,7	0,5	0,2*
2	Mg	AAS-1	Propan-butan-aier	285,2	0,5	0,2*
3	Cr	AAS-1N	Acetilenă -aier	357,9	0,01	0,0003**
4	Co	AAS-1N	Acetilenă -aier	240,7	0,05	0,001**
5	Mn	AAS-1N	Acetilenă -aier	279,5	0,025	0,0006**
6	Cu	AAS-1	Propan-butan-aier	324,7	0,025	0,0006**
7	Zn	AAS-1	Propan-butan-aier	213,8	0,025	0,0006**
8	Ni	AAS-1N	Acetilenă -aier	232	0,01	0,0003**
9	Al	AAS-1N	Acetilenă-oxid de azot	309,3	10,0	0,25**
10	Sn	AAS-1N	Acetilenă-oxid de azot	224,6	10,0	0,25**
11	Fe	AAS-	Acetilenă -aier	248,3	0,05	0,02*

		1N				
12	Pb	AAS-1N	Acetilenă -aier	283,3	0,04	0,001**
13	Cd	AAS-1N	Acetilenă -aier	228,8	0,004	0,0001**
14	Hg	AAS-1N	***Metoda “vaporilor reci”	253,7	0,005	0,001

* - descompunerea probelor la topire ($m=0,5$ g, $V=200$ ml)

** - descompunerea acidă ($m=2,0$ g, $V=50$ ml)

***- metoda „vaporilor reci” se bazează pe proprietatea mercurului în condiții normale de a se afla în vapori în formă de atomi liberi. Pentru a determina mercurul, proba se supune unei mineralizări acide. Soluția mostrei se amplasează în vasul-reactor al unui supliment pentru determinarea mercurului, în care acesta se reduce cu ajutorul staniului ce posedă valență II, ca mai apoi, cu un curent de aer să fie transportat în chiuveta pentru determinări a spectrometrului.

ANALIZA REZULTATELOR OBTINUTE ȘI CONCLUZII

Spectrometria atomică este cea mai frecvent aplicată metoda pentru determinarea constituenților majori, minori, urme sau ultraurme. În prezent dintre metodele de spectrometrie atomică, cele mai bune performanțe analitice au spectrometria de masă cu plasma cuplată inductiv (ICP-MS) și de spectrometria de absorbție atomică în flacără (AAS). Analizele semicantitative au o serie de avantaje care le fac eficiente și atractive din punct de vedere al costurilor analizelor. Aceste metode oferă informații de cele mai multe ori complementare în ce privește rezultatele unei probe.

Spectroscopia atomică de absorbție (AAS) este metoda spectroanalitică aplicată în determinarea cantitativă a elementelor (circa 70 metale și semimetale, fiind mai puțin recomandată pentru nemetale) particulare în probele de analizat. Metoda are un domeniu vast de utilizări în diferite domenii, inclusiv monitorizarea calității mediului ambiant și contaminarea organismelor și cu metale. Analiza chimică prin absorbție atomică este extrem de specifică. Dezavantajele AAS sunt limitarea numărului de elemente care pot fi determinate prin configurația instrumentului și posibilitatea de a efectua analize monoelement, care duc la consum mai mare de resurse (reactivi și timp).

Spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv este potrivită atât pentru elemente majore (Ca, P, K, Na, Mg, Fe, Zn) prezente de cele mai multe ori în cantități mai mari (de ordinul ppm), cât și oferă rezultate mai bune în domeniul ppb (sau chiar mai jos) pentru restul elementelor (Cr, Co, Ni, Cd, As, Hg, Pb etc).

Pe lângă limitele de detecție coborâte, un alt avantaj al spectrometriei de masă cu plasmă cuplată inductiv este posibilitatea analizării unui număr ridicat de elemente într-un timp foarte scurt. Corelând intensitatea semnalului analitului detectat cu câteva elemente prezente în standarde de calibrare, se poate calcula concentrația unui element prezent în probă, dar care nu a fost prezent în standardul de calibrare. În acest mod, folosind un singur standard cu un număr limitat de elemente, pot fi aflate informații complete despre probă.

În cadrul laboratorului de analize de mediu din cadrul ICIA s-au realizat analize prin metoda ICP-MS, iar echipa din Republica Moldova a utilizat metoda AAS.

În continuare se descrie determinarea cromului, manganului, nichelului, cuprului și zincului utilizând metoda AAS.

Trasarea curbei de calibrare

Soluția standard CRM (producător Prolabo acreditat conform ISO/IEC 17025 și ISO Guide 34) utilizată conține Cr, Mn, Ni, Cu și Zn cu concentrația de 1 g/l. 5 ml de soluție standard inițială au fost transferate în balon cotat de 50 ml și conținutul acestuia s-a adus la cotă cu soluție de 0,5 N de HNO_3 . Astfel au fost preparate soluțiile cu concentrația de 100 mg/l. Soluțiile de lucru au fost obținute prin diluarea acestei soluții [13-15].

Prepararea probelor de apă pentru analiză

100 ml de probă de apă prelevată s-au transferat într-un pahar termostabil cu volumul de 100 ml și s-au încălzit lent, evitând fierberea. Soluția s-a evaporat până la volumul de 5-7 ml, apoi s-a răcit. Conținutul paharului chimic se trece cantitativ într-un balon cotat de 100 ml. Paharul se spală cu apă distilată care la fel se toarnă în balonul cotat. Volumul soluției în balonul cotat se aduce la cotă cu apă distilată [13-15].

Prepararea soluției martor

Proba martor se prepară după același principiu ca și probele de analizat, respectând aceleași proceduri și folosind aceeași reactiv, cu excepția faptului că proba de apă este înlocuită cu apă distilată [13-15].

Calibrarea aparatului

Calibrare spectrometrului se realizează până și după analiza probelor de apă [13-15]. Condițiile de determinare a Cr, Mn, Ni, Cu și Zn prin metoda de spectrometrie de absorbție atomică în flacără sunt indicate în tabelul 3.

Tabelul 3
Condițiile de determinare a Cr, Mn, Ni, Cu și Zn prin metoda de spectrometrie de absorbție atomică în flacără

Element	Aparatul	Atomizare	Lungimea de undă, nm	Concentrația soluției etalon, mg/L	Linearitatea graficului (R^2)
Cr	AAS-3	acetilenă-aer	357,9	0,5; 1,0; 2,0; 3,0	0,997
Mn			279,5	0,25; 0,5; 1,0; 1,5	0,999
Ni			232,0	0,5; 1,0; 2,0; 3,0	0,996
Cu				0,5; 1,0; 2,0; 3,0	0,999
Zn			213,9	0,5; 1,0; 2,0; 3,0	0,998

Efectuarea analizei

Preliminar efectuării determinărilor pentru fiecare serie de probe s-au analizat probele martor. Pentru fiecare probă au fost realizate cel puțin două determinări [13-15]. Parametrii metrologici ai metodei obținuți sunt prezențați în tabelul 4 [16].

Tabelul 4
Parametrii metrologici ai metodei de spectrometrie de absorbție atomică în flacără de determinare a Cr, Mn, Ni, Cu și Zn

Element	RSD(repetab)	RSD(întralab)	LQ, μ /L
Cr	0,024	0,036	10
Mn	0,023	0,031	5
Ni	0,038	0,05	10
Cu	0,016	0,019	7
Zn	0,016	0,022	8

Determinarea plumbului și cadmiului utilizând metoda AAS.

Prepararea soluțiilor standard

Soluția standard CRM (producător Prolabo acreditat conform ISO/IEC 17025 și ISO Guide 34) utilizată conține Cr, Mn, Ni, Cu și Zn cu concentrația de 1 g/l. 5 ml de soluție standard inițială au fost transferate în balon cotat de 50 ml și conținutul acestuia s-a adus la cotă cu soluție de 0,5 N de HNO_3 . Astfel au fost preparate soluțiile cu concentrația de 100 mg/l. Soluția standard intermediară cu concentrația de 1 mg/l a fost obținută prin diluarea de 100 de ori a ultimei soluții, folosind același solvent [17].

Prepararea soluțiilor de lucru

În baloane cotate de 100 ml, înzestrare cu dop rodat, se trece soluția standard ce conține cadmio și plumb în concentrație de 1 mg/l, respectând volumele indicate în tabelul 5. Conținutul

balonului cotat se aduce cu apă distilată pînă la volumul aproximativ de 20-25 ml. În fiecare balon cotat se adaugă 10 ml soluție acid citric de 20 % și cîteva picături de fenolftaleină. Apoi, cu picătura se mai adaugă soluție amoniacală diluată până ce amestecul capătă o nuanță roz-pal sub acțiunea indicatorului. La amestecul obținut se mai adaugă 5 ml soluție de 0,5 % dietilditiocarbamat de sodiu și 5 ml butilacetat. Baloanele cotate au fost închise cu dopuri rodate și au fost agitate timp de 1 min. După separarea fazelor în baloanele cotate se adaugă atât apă distilată încât sistemul organic să se amplaseze în gâtul balonului cotat. Sistemul organic este utilizat pentru determinarea absorbției metalelor [17].

Concentrațiile soluțiilor de lucru

Concentrația soluției standard de lucru, mg	blanck	0,0005	0,001	0,002	0,003
Volumul soluției standard (1,0 mg/l), ml	0	0,5	1,0	2,0	3,0

Prepararea probelor de apă pentru analiză

100 ml de probă de apă prelevată s-au transferat într-un pahar termostabil cu volumul de 100 ml și s-au încălzit lent, evitând fierberea intensă. Soluția s-a evaporat până la volumul de 20-25 ml, apoi s-a răcit. Conținutul paharului chimic se trece cantitativ într-un balon cotat de 100 ml. Paharul se spală cu apă distilată care la fel se toarnă în balonul cotat. Volumul soluției în balonul cotat se aduce la cotă cu apă distilată [17].

Prepararea soluției martor

Proba martor se prepară după același principiu ca și probele de analizat, înlocuind proba de apă cu apă distilată [17].

Efectuarea analizei

Probele se tratează similar soluțiilor standard. Condițiile de determinare a Cd, Pb prin metoda de spectrometrie de absorbție atomică în flacără cu concentrare preliminară sunt prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6
**Condițiile de determinare a Cd și Pb prin metoda de spectrometrie de absorbție atomică
în flacără cu concentrare preliminară**

Element	Aparatul	Atomizare	Lungimea de undă, nm	Linearitatea graficului (R^2)
Cd	AAS-1N	acetilenă-aer	228,8	0,998
Pb			283,3	0,997

Preliminar efetuării determinărilor pentru fiecare serie de probe s-au analizat probele martor. Pentru fiecare probă au fost realizate două determinări. Parametrii metrologici ai metodei obținuți sunt prezentate în tabelul 7 [17].

Tabelul 7
Parametrii metrologici ai metodei de spectrometrie de absorbție atomică în flacără de determinare a Cd și Pb

Element	RSD(repetab)	RSD(întralab)	LQ, μ /L
Cd	0,021	0,028	0,5
Pb	0,066	0,079	5

În tabelul ce urmează sunt redate concentrațiile metalelor dizolvate în probele de apă prelevate din r. Bîc, r. Prut și r. Șomeș obținute de către echipa română și cea moldovenească (tabelul 8).

Tabelul 8

Concentrația metalelor dizolvate în probele de apă prelevate din r. Bîc, r. Prut și r. Someș analizate conform metodei ICP – MS și AAS.

$\mu\text{g/L}$	Laborator	Metodă	Someș, Cluj	Someș, Jibou	Someș, Dej	Someș, Gherla	Bîc, Bîc	Bîc, Chișinău	Bic, Strășeni	Prut, Sculeni	Prut, Giurgiulești	Prut, Criva
Li	RO	ICP-MS Semicantitativ	1,9	8,8	8,4	12,1	123	79,6	58,9	13,1	19,7	11,4
Be	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Na	RO	ICP-MS Semicantitativ	6121	120873	119483	90349	313105	175629	159495	34639	61023	35279
Mg	RO	ICP-MS Semicantitativ	4084	10132	9246	11330	141663	95406	55652	10068	15255	9449
Al	RO	ICP-MS Semicantitativ	3,0	8,0	19,2	5,5	10,6	12,9	65,7	17,6	21,1	29,0
K	RO	ICP-MS Semicantitativ	16,2	168	171	236	822	662	931	102	244	120
Ca	RO	ICP-MS Semicantitativ	23417	101862	87558	98084	345555	221830	162420	67950	78796	122204
Sc	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	5,1	1,7	<1	<1	<1	<1
Ti	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	176	140	174	843	394	267	<1	141	208
V	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Cr	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Cr-CC	RO	ICP-MS Cantitativ	<1	4,3	1,5	3,1	32,1	21,7	19,0	6,4	9,5	9,1
Cr-AA	MD	Absorbtie atomică	21,0	<10	<10	<10	<10	21,0	15,7	<10	<10	<10
Mn	RO	ICP-MS Semicantitativ	3,1	14,4	36,2	30,0	992	178	176	3,5	1,3	6,4
Mn-CC	RO	ICP-MS Cantitativ	1,1	11,3	30,7	27,0	716	114	119	<1	<1	3,1
Mn-AA	MD	Absorbtie atomică	<5	8,9	30,5	22,2	790	140	130	<5	<5	<5
Fe	RO	ICP-MS Semicantitativ	101	116	125	126	428	369	787	246	234	252
Co	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	1,3	1,1	<1	<1	<1	<1
Co-CC	RO	ICP-MS Cantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ni	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	1,3	1,4	1,8	9,0	8,8	8,5	5,3	7,9	5,6
Ni-CC	RO	ICP-MS Cantitativ	<1	<1	<1	<1	7,8	4,6	4,8	2,1	3,4	2,1
Ni-AA	MD	Absorbtie atomică	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Cu	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	3,2	3,0	22,9	7,5	22,0	2,6
Cu-CC	RO	ICP-MS Cantitativ	<1	<1	<1	<1	5,2	1,6	17,1	5,3	15,9	1,7
Cu-AA	MD	Absorbtie atomică	<7	<7	<7	<7	<7	<7	27,0	<7	27,0	<7
Zn	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	1,5	2,7	7,3	10,9	16,3	8,4	3,5	2,6	2,3
Zn-CC	RO	ICP-MS Cantitativ	<1	<1	<1	<1	1,5	1,0	<1	<1	<1	<1
Zn-AA	MD	Absorbtie atomică	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8
Ga	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ge	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
As	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
As-CC	RO	ICP-MS Cantitativ	<1	<1	<1	<1	1,5	1,4	1,7	<1	<1	<1
Se	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	1,2	<1	32,9	10,7	2,1	<1	<1	<1
Br	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	65,7	47,4	70,4	1478	802	477	81,7	190	84,4
Rb	RO	ICP-MS Semicantitativ	1,1	1,9	2,1	2,7	6,1	3,4	1,9	1,0	1,7	1,1
Sr	RO	ICP-MS Semicantitativ	257	569	366	637	2634	2493	854	466	467	542
Y	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Zr	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Nb	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Mo	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	3,7	4,2	3,1	1,6	2,3
Ru	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

Rh	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Pd	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ag	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Cd	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4,6	<1	<1	<1
Cd-CC	RO	ICP-MS Cantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,2	<1	<1	<1
Cd-AA	MD	Absorbtie atomică	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,9	<0,5	<0,5	<0,5
In	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Sn	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Sb	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Te	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
I	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	1,1	1,4	13,8	14,1	5,5	1,5	2,6	<1	<1
Cs	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ba	RO	ICP-MS Semicantitativ	22,0	39,4	30,2	30,2	80,0	69,7	63,2	50,2	52,8	56,0	
La	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ce	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Pr	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Nd	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Sm	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Eu	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Gd	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Tb	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Dy	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ho	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Er	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Tm	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Yb	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Lu	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Hf	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ta	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
W	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Re	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Os	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ir	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Pt	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Au	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Hg	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Tl	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Pb	RO	ICP-MS Semicantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Pb-CC	RO	ICP-MS Cantitativ	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Pb-AA	MD	Absorbtie atomică	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Bi	RO	ICP-MS Semicantitativ	* <1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

Utilizând metoda AAS autorii proiectului au determinat concentrația a 7 metale: Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd și Pb. Aplicând metoda ICP-MS s-au determinat 65 de metale, inclusiv cele 7 menționate anterior, respectiv 23 metale au fost depistate în probele de apă prelevate din râuri, celelalte 42 metale nu au fost detectate. Conform literaturii științifice metalele grele unanim acceptate sunt: Bi, Fe, Cu, Pb, Zn, Sn, Ni, Cd, Cr.

Compararea rezultatelor determinărilor metalelor în probele de apă prelevate prin metoda AAS și metoda ICP-MS s-a efectuat la metalele grele și anume: Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb. Bismutul și Staniu nu au fost depistate prin metoda ICP-MS, respectiv nu au fost determinate prin metoda AAS.

Examinând concentrația metalelor grele determinate prin ambele metode s-a observat că la trei metale grele ambele metode au depistat aceleași concentrații, iar pentru Cr, Cu și Zn s-au observat divergențe între cele două metode. Urmează ca în următorul an să fie repeteate aceste analize și ajustate metodele. La determinarea Fe prin metoda AAS, la fel au fost obținute rezultate complet diferite comparativ cu metoda ICP – MS, astfel și la acest metal se vor verifica și ajusta metodele.

Partenerii din Republica Moldova și România au făcut sinteza datelor obținute pe parcursul anului și au planificat activitățile pentru anul următor (tabelul 9)

**Tabelul 9
ACTIVITĂȚILE PLANIFICATE LA PROIECT pe anul 2017**

Denumirea etapelor de realizare a proiectului în anul 2017	Rezultatele preconizate
Prelevarea probelor din bazinile acvatice și determinarea concentrației metalelor grele în probele de apă prin metoda AAS.	Se vor preleva probe de apă pe r. Prut și pe r. Bîc și se va stabili concentrația metalelor grele în probele de apă prelevate (date sezoniere).
Compararea rezultatelor și evaluarea gradului de poluare a bazinelor acvatice	Se va evalua exactitatea și precizia determinărilor efectuate Se va stabili gradul de poluare a bazinelor acvatice (date sezoniere).
Validarea metodelor semicantitative de determinare a metalelor grele	Se vor calcula erorile de determinare a metodelor semicantitative. Se vor ajusta metodele semicantitative
Analiza și sinteza rezultatelor obținute și ajustarea programului de activități pentru anul următor	Se va elabora raportul anual privind realizarea proiectului Se vor planifica activitățile pentru anul 2018

DEVIZUL DE CHELTUIELI REAL PE ANUL 2016

Directorul proiectului dr., ALIONA MEREUȚA

mii lei

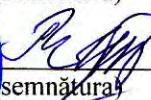
Denumirea conturilor	Codul economic	Total aprobat	Modificat	Executat
Remunerarea muncii temporare	211200			
Contribuții de asigurări sociale de stat obligatorii	212100			
Prime de asigurare obligatorie de asistență medicală achitare de angajatori pe teritoriul tarii	212210			
Energie electrică	222110			
Gaze	222120			
Energie termică	222130			
Apă și canalizare	222140			
Alte servicii comunale	222190			
Servicii informaționale	222210			
Servicii de telecomunicații	222220			
Servicii de transport	222400			
Deplasări de serviciu în interiorul țării	222710	2,3	2,2	2,2
Deplasări de serviciu peste hotare	222720	8,6	6,3	6,3
Servicii de cercetări științifice contractate	222930	14,4	14,4	14,4
Servicii neatribuite altor aliniate	222990			
Alte cheltuieli în bază de contracte cu persoane fizice	281600			
Procurarea masinilor si utilajelor masinilor si utilajelor	314110	20,5	20,5	20,5
Procurarea materialelor pentru scopuri didactice, științifice și alte scopuri	335110	13,4	15,8	15,8
Procurarea materialelor de uz gospodaresc și rechizitelor de birou	336110	0,8	0,8	0,8
Total		60,0	60,0	60,0

Directorul proiectului dr., Aliona Mereuța



(semnătura)

Economist (contabil) Violeta Rața



(semnătura)



BIBLIOGRAFIE

1. Lozan Raisa; Tăriță Anatol; Sandu Maria; etc. Starea Geoecologică a apelor de suprafață și subterane în bazinul hidrografic al Mării Negre (în limitele Republicii Moldova). Chișinău, 2015.
2. Mihail Mustea. Raport-sinteză privind situația ecologică în bazinul râului Bîc. Centrul Național de Mediu. Chișinău 2012.
3. Mihail Mustea. Situația ecologică din bazinul râului Bîc. Chișinău 2013.
4. Sandu M., Zubcov E., Șalaru I., Celac D., Cunician L., Pencov M., Jalalite G. Starea resurselor acvatice. Starea Mediului în Republica Moldova în anul 2003, Raport Național. Chișinău 2004.
5. Gr. Prisăcaru, V. Țapiș, V. Stîngaci. Protecția mediului în Republica Moldova. Anuarul IES, 2011.
6. Lupascu T., Revenco M., Steinnes E., Mocanu R., Sandu M., Rusu V. Contribution of the tributaries in Danube pollution. Monitoring of heavy metals in r. Prut. Mediul Ambiant, nr.6. Chișinău, 2004.
7. Mustea M., Serenco L., Gilcă G., Sandu M., Tăriță A., Lozan R., Moșanu E., Sohoțchi V., Gladchi V., Zubcov E. Sursele și factorii de poluare a apelor și starea epidemiologică. În: Starea mediului în Republica Moldova în 2007-2010 (Raport National). Chișinău 2011.
8. M.Sandu, R.Lozan, A.Tăriță, V.Ropot. Metode și instrucțiuni privind controlul calității apelor. Chișinău, 2010.
9. ISO 5667 Water quality – Sampling. Part 1-24.
10. EPA Guidelines. Regulatory monitoring and testing water and Wastewater Sampling, June, 2007
11. EPA-817-R-08-003 Sampling Guidance for Unknown Contaminants in Drinking Water
12. Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council on environmental quality standards in the field of water policy.
13. SMV ISO 9174:2009 Calitatea apei. Determinarea conținutului de crom total. Metode spectrometrice de adsorbție atomică.
14. SM SR ISO 8288:2006 Calitatea apei. Determinarea conținutului de cobalt, nichel, cupru, zinc, cadmiu și plumb. Metoda prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără.
15. Determination of copper and zinc in mineral waters by atomic absorption spectrophotometry. T.Mitina, N. Bondarenco, O. Bunciuc. Chemistry journal of Moldova, v.6, Nr2, 2011, pp.45-47.
16. ISO 5725-(1-6) -2002 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results.
17. Metodele de determinare a microelementelor în obiectele biologice. T. Lupașcu, T. Mitina, D. Grigoraș. Monografia colectivă „Microelementele în obiectele biosferei și aplicarea în agricultură și medicină”, Chișinău, 2016, pp.240-251.

LISTA PUBLICAȚIILOR (IN REVISTELE ȘTIINȚIFICE NAȚIONALE SI INTERNAȚIONALE) CE TIN DE REZULTATELE OBTINUTE ÎN CADRUL PROIECTULUI CU REFERINȚĂ LA CONTRACTUL DAT

Rezultatele obținute în cele trei luni a anului 2016 au fost înaintate sub formă de două rezumate pentru participare în cadrul Conferinței internaționale Chimie Ecologia și Chimia Mediului 2017, 2-3 martie 2017, Chișinău, RM.