

ACADEMIA OAMENILOR DE ȘTIINȚĂ DIN ROMÂNIA

Departamentul de Cercetare Științifică

STUDIU DE CERCETARE

în cadrul proiectului pe anul 2017,

„Aproximări și alte aplicații ale matematicii în fizică și inginerie”

coordonat de MT prof.univ.dr. Doru DELION

Autor: dr. Elena Daniela CHELĂRESCU

Perioada: 15 mai 2017 – 30 noiembrie 2017

Obiective propuse:

- Adaptarea și optimizarea tehnicilor de înaltă precizie și sensibilitate ridicată – atomice și nucleare, pentru analiza metalelor grele, ca factori poluanți, din probe de mediu colectate din zone de dezvoltare ale României. Corelarea metodelor analitice cu tehnici de biomonitorizare a mediului folosind bioindicatori, în principal *mușchi*.
- Identificarea și determinarea metalelor grele din atmosferă folosind probe de bioindicatori (mușchi) prin metodele de analiză de înaltă precizie și sensibilitate ridicată, Spectrometrie de Emisie Atomică în varianta Spectrometrie de Masă cu Plasmă Cuplată (ICP-MS -Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry), Spectrometrie de Absorbție Atomică în variantele, cu Flacără și cu Cuptor de Grafit (AAS-Atomic Absorbption Spectrometry) și Spectrometria de Emisie a Razelor X Induse cu Particule Încărcate Accelerate (PIXE- Particle Induced X-Ray Emission).
- Studiul spectrului de elemente cu efecte asupra calității mediului și vieții.
- Interpretare statistică pe baza modelului corelației și regresiei statistice.
- Diseminarea rezultatelor. Articole publicate în reviste de specialitate cotate ISI, participări la conferințe internaționale și naționale.

Raportul este structurat pe capitole după cum urmează:

Capitolul 1. Spectrometrie de Emisie Atomică în varianta Spectrometrie de Masă cu Plasmă Cuplată Inductiv (ICP-MS) – descrierea tehnicii și a echipamentului utilizat;

Capitolul 2. Emisia de raze X induse cu particule încărcate accelerate (PIXE) - descrierea tehnicii și a echipamentului utilizat;

Capitolul 3. Metalele grele și efectul lor asupra sănătății omului;

Capitolul 4. Metoda biomonitorizării in studiul poluarii mediului folosind

Capitolul 5. Studiu practic;

Capitolul 6. Concluzii

Capitolul 7. Diseminarea rezultatelor

CAPITOLUL 1. SPECTROMETRIA DE MASĂ CU PLASMĂ CUPLATĂ INDUCTIV (ICP-MS)

1.1. Spectrometria de masă

Spectrometria de masă poate fi definită ca o tehnică de determinare a masei unui atom sau a unei molecule folosind pentru acest scop mișcarea ionilor într-un câmp magnetic sau electric. Aceasta a fost concepută inițial ca un instrument pentru detectarea ionilor atomici, devenind apoi una din tehnicile cele mai puternice ale spectrometriei moleculare pentru identificarea substanțelor necunoscute și realizarea de studii structurale în domeniile chimie, biologie, medicină sau știința materialelor.

Sensibilitatea ridicată a acestei tehnici permite determinarea metalelor până la nivel de 10^{-12} – 10^{-15} g/mL (pico- sau femto-gramme per mililitru) cu posibilitatea de a analiza izotopii și de a efectua determinări multielementale pe o singură probă. Aplicațiile acoperă domenii din cele mai diverse mergând de la determinarea poluanților în ape, la analiza impurităților din materiale semiconductoare sau analiza produselor farmaceutice.

Ionii, a căror mișcare este urmărită într-un spectrometru de masă, pot proveni de la atomi, de la molecule sau fragmente moleculare. Toate aceste specii au sarcină electrică ceea ce permite separarea lor în vederea detecției folosind câmpuri electrice și / sau magnetice. Separarea și detecția se realizează pe baza raportului m / z (unde m este masa ionului, iar z sarcina sa). În consecință, informația obținută se referă la masa ionilor atomici sau moleculari care sunt detectați.

1.2. Spectrometru ICP-MS – iCAP Qc

Acest tip de spectrometru de masă cu plasmă cuplată inductiv este extrem de sensibil, având o serie de avantaje: se poate identifica și determina cantitativ o gamă largă de elemente, metale și nemetale, din orice tip de probă materială, la concentrații foarte mici, în domeniul 1-10 părți per trilion (ppt). ICP-MS, permite detectarea tuturor elementelor din proba analizată simultan (analiză multielementală).

Metoda ICP-MS se bazează pe combinarea plasmii cuplate inductiv, ca tehnică de ionizare, cu spectrometria de masă, prin care se separă și se detectează atomii ionizați. Metoda ICP-MS are avantajul determinării izotopilor elementelor chimice prezente în probă.

Spectrometrele de masă cu plasmă cuplată inductiv necesită probe lichide care, după procesul de pregătire (filtrare, digestie cu acid, diluție) sunt transformate în aerosoli și introduse în plasmă. Acest prim pas al probei spre detector este foarte important și se regăsește în calitatea finală

a rezultatelor obținute. Pentru introducerea probelor lichide se folosește un sistem de nebulizare (denumit și nebulizator) a probei, adică de transformare a acesteia în aerosoli care sunt introduși în plasmă. Spectrometrul iCAP Qc este dotat cu un nebulizator concentric PFA (Pulverised Fuel Ash) cu rata de aspirare de 400 $\mu\text{L}/\text{minut}$ realizat din sticlă borosilicată.

Pentru scopuri analitice plasma se obține, de regulă, prin ionizarea gazelor inerte (Ar, He, N_2), oxidante (aer, O_2) și reducătoare (H_2 , CH_4) dar și în medii puternic reactive chimic (CCl_4/Cl_2 , $\text{CHCl}_3/\text{Cl}_2$, NH_3) în urma interacțiunii acestora cu un câmp electric. Spectrometrul iCAP Qc folosește argonul atât ca gaz combustibil, cât și ca gaz purtător.

Pentru producerea plasmelor analitice se utilizează un dispozitiv special denumit torță, care este cuplat la o sursă de putere (generator) prin intermediul unui sistem de cuplare (electrozi sau bobină, sau un ghid de unde) prin care se cuplează câmpul electric la gazul suport pentru plasma care circulă prin torță. Torța, de cele mai multe ori, un set de tuburi concentrice de cuarț. Torța spectrometrului iCAP Qc este din cuarț de înaltă puritate, diametru interior $\varnothing_{\text{interior}} = 2.5 \text{ mm}$, cu autoalinieră, iar generatorul RF pentru plasmă de 27 MHz cu putere reglabilă din PC în intervalul 500 – 1600 W.

Interfața plasmă – spectrometru de masă (denumită și interfața de extracție) este unitatea constructivă a sistemului prin care ionii formați în plasmă sunt preluați și transportați sub forma unui fascicul în camera quadrupolului. Interfața trebuie să asigure realizarea a două faze esențiale ale procesului: extragerea din plasmă a unui număr cât mai mare de ioni, urmată de concentrarea acestora sub forma unui fascicul a cărui integritate spațială și caracteristici electrice să fie menținute pe tot traseul plasmă – detector.

Selecția ionilor (se realizează în celula de reacție / coliziune) se realizează cu ajutorul unui analizor de masă de tip quadrupol. Quadrupolul este alcătuit din patru bare de metal cu dimensiuni identice, dispuse paralel cu mare precizie (cu o toleranță de maxim 10 μm), având formă cilindrică sau ușor hiperbolică. Aranjamentul este simetric astfel încât o pereche de bare să se afle în planul XZ și cealaltă pereche în planul YZ iar fasciculul de ioni provenit de la lentilele ionice să parcurgă axa de simetrie a sistemului, Z. Quadrupolul din molibden al spectrometrului de masă iCAP Qc de mare frecvență (2 MHz) permite obținerea de performanțe ridicate în domeniul de masă 4 – 290 uam (unități atomice de masă). Astfel spectrometrul de masă cu plasmă cuplată inductiv iCAP Qc poate determina toate elementele de la He până la U.

Ionii care au fost selectați de quadrupol trebuie să fie contorizați pentru a putea fi ulterior calculată concentrația elementului respectiv. Detectorul este ultima parte din traiectoria ionului de interes dintr-un spectrometru de masă.

CAPITOLUL 2. EMISIA RAZELOR X INDUSE CU PARTICULE ÎNCĂRCATE ACCELERATE (PIXE)

2.1. Principiul interacțiunii (excitării) atomului cu particule încărcate

În procesul de ciocnire dintre o particulă încărcată incidentă și un atom se emit electroni aflați în păturile atomice interne (K, L sau chiar M pentru atomii grei). Vacanțele formate în păturile interne, prin redistribuire, sunt ocupate de electroni aflat pe una din păturile atomice superioare, având ca rezultat emisia de fotoni cu energii egale cu diferența dintre energiile nivelelor atomice implicate. Fotonii emiși, care au energia în domeniul razelor X, formează spectrul radiațiilor X caracteristice sau de fluorescență. Emisia razelor X caracteristice de fluorescență în urma interacției particulă încărcată – atom stă la baza metodei de analiză multielementală PIXE (Particle Induced X- Ray Emission – PIXE) care a fost propusă pentru prima dată în 1970 de Sven Johansson de la Universitatea Lund din Suedia [1]. Ca metodă de analiză elementală a unui spectru larg de probe materiale inclusiv probe de mediu, PIXE a fost folosită cu succes în numeroase studii.

În figura 2.1 este prezentat, schematic, mecanismul producerii razelor X prin bombardarea unei ținte - probă cu particule încărcate accelerate.

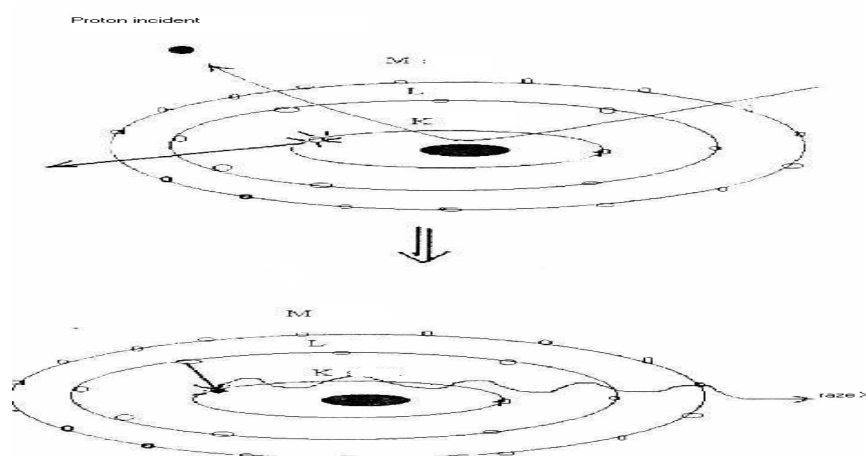


Fig. 2.1. Principiul de bază al metodei PIXE

Nu toate tranzițiile între două nivele energetice disponibile sunt permise ci numai acelea guvernate de regulile de selecție specifice modelului vectorial atomic și anume: $\Delta n \geq 1$, $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = \pm 1$ sau 0.

Denumirea radiațiilor X asociate tranzițiilor permise este nesistematică dar se pot face câteva generalizări și anume: locul final al electronului transferat determină întotdeauna seria

radiației asociate (K, L, M etc.) iar cea mai intensă linie dintr-o serie dată se numește linie α , liniile mai slabe notându-se cu β , γ , δ ș.a.m.d.

Nu întotdeauna transferul electronului de pe un nivel superior pe unul inferior este însoțit de emisia de radiație. Diferența de energie rezultată în urma tranziției poate fi comunicată unui electron dintr-o pătură externă care părăsește atomul, acesta devenind de două ori ionizat. Procesul se numește proces Auger.

Numărul de radiații X caracteristice de la un anumit nivel va fi dependent de eficiența relativă a celor două procese opuse de dezexcitare, exprimat uzual în termeni de randament de fluorescență, ω .

Frecvența ν a radiațiilor X de fluorescență este, potrivit legii lui Moseley, o funcție de numărul atomic Z al elementului excitat:

$$\nu_{1/2} = a(Z - b) \quad (2.1)$$

unde a este o constantă de proporționalitate iar b este constanta de ecranare (legea lui Moseley).

Cele mai intense sunt liniile din seria K și pentru elemente nu foarte grele, dozarea se face în raport cu acestea. Deci, dacă atomii unei substanțe sunt excitați electromagnetic, datorită faptului că intensitatea radiațiilor X caracteristice de la fiecare nivel energetic depinde de concentrația elementului emițător și energia lor depinde de numărul atomic Z , se poate efectua atât o analiză calitativă cât și una cantitativă.

Prin folosirea detectorilor de înaltă rezoluție de Si (Li) sau Ge hiperpur și utilizând fascicule de protoni cu energii de ordinul câtorva MeV, s-a demonstrat că PIXE este o metodă de înaltă sensibilitate pentru analizele multielement. Analizele PIXE conțin două etape : prima etapă este de a identifica speciile atomice în țintă exprimate de către energiile picurilor caracteristice din spectrul X de emisie (analiză calitativă), iar a doua etapă se referă la determinarea concentrațiilor elementelor chimice prezente în țintă, pe baza proporționalității intensităților razelor X caracteristice din spectre cu numărul atomilor unui element din probă [2, 3].

2.1 Descrierea dispozitivului experimental

- Probele au fost iradiate cu un fascicul de protoni de 3 MeV, fascicul generat de acceleratorul 3 MV TandetronTM din cardul IFIN - HH, București-Măgurele.
- Presiunea în camera de reacție (IBA) a fost de 10^{-6} mbar, în timpul iradierii probelor.
- În vederea menținerii unui timp mort al detectorului, cât mai scăzut, a fost aplicat pe țintă un curent de min 3 nA - max 5 nA.
- Spectrele de raze X caracteristice au fost detectate cu un detector de GeHP model IGLET-X-06135-S care are principalele caracteristici: diametrul activ 6 mm, adâncimea activă 6 mm, fereastra de intrare de beriliu 0.0127 mm și o rezoluție energetică (FWHM) de 160 eV la $XK\alpha$ 5.9 keV linia Mn, care rezultă din dezintegrarea radioactivă a ^{55}Fe .
- Spectrele de raze X au fost înregistrate de un lant spectrometric care include: detector de GeHP (preamplificator încorporat în detector), amplificator și analizor multicanal conectat la un computer.
- Ridicarea spectrelor și calculul concentrațiilor elementale au fost efectuate folosind software-urile Gupix și Leone.

Ținte-probe pentru analize PIXE:

Țintele trebuie să aibă următoarele proprietăți:

- a) să fie subțiri pentru a împiedica pierderea de energie a particulelor incidente;
- b) în cazul probelor groase, suprafața lor să fie netedă;
- b) să fie omogene;
- c) să prezinte o conductibilitate electrică și termică înaltă; în cazul probelor fără conductibilitate electrică, se folosesc metode de integrare a curentului de fascicul al particulelor accelerate;
- d) să prezinte stabilitate în vid;
- e) să conțină elementele de interes într-o concentrație de ordinul 1ppm, limita de sensibilitate a metodei PIXE;
- f) să necesite o preparare minimă a probelor.

Ținta- probă se poate realiza sub formă de tabletă sau depunere pe un suport de țintă (myler, carbon, etc.)

Pentru măsurători relative, utilizând metoda standardului intern – metodă mult mai precisă, probele necesită o preparare [69, 70] prin digestie în acizi (în cazul probelor solide) și incorporarea unui standard intern. De obicei ca standard intern se folosește elementul Ytriu.

2.3 Analiza calitativă și cantitativă prin metoda PIXE

Analiza calitativă

Datorită dependenței energiei radiațiilor X caracteristice de numărul atomic al elementului excitat, conform legii lui Moseley, identificarea elementelor chimice ale unei probe se face după energia razelor X caracteristice fiecărui element în parte.

Energia radiațiilor X se determină din poziția foticurilor K_{α} și K_{β} sau L_{α} , L_{β} și L_{γ} în spectrul energetic, utilizându-se o dreaptă de calibrare energie - canal ridicată în prealabil cu surse de energie cunoscută.

Atât în analiza calitativă cât și cea cantitativă trebuie ținut seama de interferența (suprapunerea) liniilor spectrale în cazul probelor complexe.

În regiunea energiilor medii au loc interferențe între liniile din seria K ale elementelor ușoare și cele din seria L ale elementelor grele. În calculul concentrațiilor elementale trebuie să se corecteze intensitățile (picurile) razelor X caracteristice cu rapoartele dintre intensitățile razelor XK_{β} și XL_{α} .

Analiza cantitativă

Determinarea concentrației elementelor dintr-o probă (țintă) complexă prin metoda PIXE depinde de validitatea următoarelor presupuneri:

- (i) compoziția țintei este omogenă și ținta e uniformă;
- (ii) sarcina particulei proiectil rămâne constantă în timpul excitării;
- (iii) dispersia energetică a fasciculului incident pe probă se neglijează.

În formalismul emisiei razelor X de fluorescență primare în urma excitării cu particule încărcate a unei probe groase (având grosimea mai mare decât parcursul particulelor în respectivul material) multielementale – cazul uzual în analiza unei probe materiale, numărul de pulsuri Y_i dintr-un anumit maxim din spectrul energetic provenit de la elementul i din probă este dat de relația [1,4]:

$$Y_{i=n_p C_i} = \frac{N_A}{A_i} \omega_i g_i \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i t_1 \int_{E_0}^0 \sigma_i(E) t_2(E) \frac{dE}{S(E)} \quad (2.2)$$

unde :

n_p este numărul particulelor proiectil de energie E_0 ;

C_i este concentrația elementului i în probă;

N_A este numărul lui Avogadro;

ω_i este randamentul de fluorescență;

σ_i este secțiunea eficace de ionizare;

g_i este raportul de ramificație pentru linia particulară din seria radiațiilor X;

Ω este unghiul solid sub care emerg radiațiile X spre detector (se consideră emisie izotropă);

ε_i este eficacitatea intrinsecă a detectorului;

$t_i = \exp(-\sum \mu_{ij} x_j)$ este transmisia razelor X ale elementului i prin fiecare absorbant aflat între suprafața probei și detector (aer, fereastra de beriliu, stratul de aur și stratul mort al detectorului) având grosimea x_j și coeficientul de atenuare μ_{ij} pentru radiațiile x considerate;

$S(E)$ este puterea de stopare pentru energia E a particulelor dată de regula lui Bragg;

t_2 este transmisia prin probă a radiațiilor X, exprimată prin relația :

$$t_2(E) = \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_j} \int_{E_0}^E \frac{dE'}{S(E')}\right], \quad (2.3)$$

μ/ρ este coeficientul masic de absorbție al probei pentru radiațiile X ale elementului i ;

θ_i, θ_j sunt unghiurile de incidență ale fasciculului de particule respectiv de emergență al fotonilor X. Relațiile de mai sus sunt valabile într-un aranjament geometric ca cel din figura 2.2.

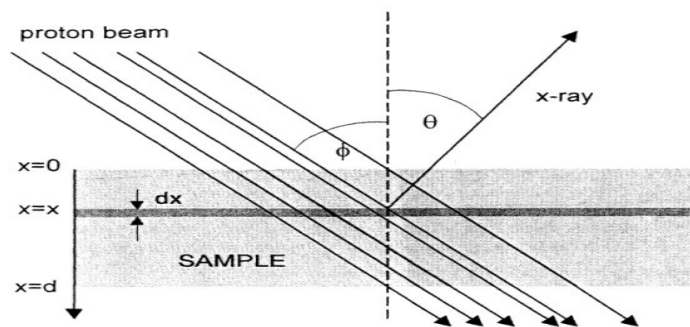


Fig.2.2. Formalismul producerii razelor X folosind particule încărcate accelerate

Ecuțiile de mai sus sunt utilizate pentru evaluarea absolută a concentrațiilor elementelor într-o matrice cunoscută printr-o integrare numerică, fiind necesară o bază de date cu privire la secțiuni eficace de ionizare, puteri de stopare și coeficienți de atenuare.

Pentru reducerea timpului de calcul se poate diviza traiectoria particulelor în probă în N pași

energetici egali:

$$N = \left[\left(k \frac{E_0 \mu}{S \rho} \right)^2 + C \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.4)$$

Unde:

S este puterea de stopare pentru energia incidentă E_0 (MeV), exprimată în $\text{MeV} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$; k și C sunt constante.

Pentru protoni de 3MeV incidenți normal pe probă și pentru un unghi de emergență $\theta_f = 450$, utilizarea valorilor $k = 2,86$ și $C = 144$ introduce o eroare de aproximativ 1% pentru o gamă largă

de valori ale coeficientului masic de absorbție $\frac{\mu}{\rho}$ în toate matricile [4,5].

De asemenea evaluarea numerică necesită valori ale parametrilor geometrici ai experimentului care sunt greu de determinat cu acuratețe. Această problemă dependentă de geometrie poate fi eliminată dacă se utilizează standarde pentru comparare, analize relative în aceleași condiții geometrice.

Cu notația:

$$I_i = \int_{E_0}^0 \frac{\sigma_1(E)}{S(E)} \exp \left[- \left(\frac{\mu}{\rho} \right) \frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_j} \int_{E_0}^E \frac{dE'}{S(E')} \right] dE, \quad (2.5)$$

Concentrația elementului i în probă, c_i , este dată în metoda comparativă (relativă) de relația:

$$c_i = c_{iS} \frac{Y_i}{Y_{iS}} \frac{n_{PS}}{n_P} \frac{I_S}{I}, \quad (2.6)$$

unde notația „s” desemnează “standard”.

Dacă standardul are aceeași compoziție matriceală ca proba, termenii $S(E) \cdot \sigma_1(E)$ și

$\frac{\mu}{\rho}$ sunt identici în prima aproximație și relația se poate simplifica:

$$c_i = c_{iS} \frac{Y_i}{Y_{iS}} \frac{n_{PS}}{n_P}. \quad (2.7)$$

Sensibilitatea metodei PIXE: Sensibilitatea se definește prin concentrația minimă detectabilă [1,2] și este de ordinul ppm. Pentru ca o măsurătoare să poată fi făcută, trebuie ca numărul de pulsuri din pic N_p să satisfacă relația:

$$N_p > 3N_b^{1/2} \quad (2.8)$$

unde Nb reprezintă numărul de pulsuri din fond.

Pentru analize de înaltă precizie și sensibilitate metoda de analiză elementală PIXE se aplică în variantele relative:

a) metoda standardului extern și

b) metoda standardului intern.

a) Metoda standardului extern constă în calibrarea absolută a spectrometrului folosind etaloane cu elemente de concentrații cunoscute. Această metodă necesită monitorizarea sarcinii incidente și grosimea uniformă a țintei;

b) Metoda standardului intern în care fiecare probă se dopează cu un element "standard", uniform distribuit în țintă și cu o concentrație cunoscută.

Determinarea concentrațiilor necunoscute se calculează în raport cu concentrația elementului standard intern.

Metoda are următoarele avantaje:

- nu trebuie cunoscută masa probei depusă pe țintă;
- nu necesită monitorizarea sarcinii incidente pe țintă; nu depinde de grosimea neuniformă a țintei.

Aplicații ale metodei PIXE:

PIXE este o metodă analitică capabilă să detecteze elemente urmă cu o sensibilitate de câteva părți per milion (ppm). Pentru analiză se utilizează fascicule de protoni care au uzual energia între 2 ÷ 4 MeV.

PIXE este o metodă de analiză cantitativă multielementală a urmelor dintr-o varietate de probe solide sau lichide, fiind folosită în geochimie, știința materialelor, industrie, agricultură, silvicultură, arheologie, biologie, medicină, ecologie, poluarea mediului înconjurător folosind bioindicatori, industria alimentară, etc. [5,6].

În cazul structurilor metalice, elementele cu număr atomic mai mare decât al fierului (Co, Ni etc) sunt analizate ușor cu PIXE, în intervalul 8 ÷ 100 ppm, în timp ce pentru elementele mai ușoare decât fierul (Mn, Cr, V, Ti) limitele de detecție sunt mai ridicate. S-au raportat rezultatele aplicării metodei PIXE pe probe biologice, de mediu (plante, sol, aerosoli etc.) și medicale (unghii, păr, țesuturi, sânge, pietre de la rinichi, dinți, etc.) pentru stabilirea unor corelații între concentrațiile unor elemente și apariția diverselor boli [3,7,8].

CAPITOLUL 3. METALELE GRELE ȘI EFECTUL LOR ASUPRA SĂNĂTĂȚII OMULUI

Pentru termenul de metale grele nu există o definiție concretă. Sunt considerate metale grele elementele cu densitate relativă mai mare de 5.0. De asemenea, este folosit termenul de metale grele pentru elemente care în anumite concentrații devin toxice pentru plante, animale și om. În categoria acestora intră elemente precum: cadmiu, crom, cobalt, cupru, fier, mangan, nichel, titan, plumb, zinc, etc, în afară de aluminu.

În organismul uman, **alumiul** este asimilat prin ingerare, inhalare precum și prin contact direct. În cazul expunerii pe termen îndelungat la concentrații ridicate de aluminu s-au constatat afecțiuni precum: demență, deficiențe de memorie, afecțiuni ale sistemului nervos central, angoasă (excitație nervoasă), tremur etc. De asemenea, s-a constatat că inhalarea pulberilor de aluminu este una dintre cauzele bolilor pulmonare precum și a bolii Alzheimer.

Cadmiul nu se găsește liber în natură ci doar sub formă de compuși. Cadmiul ajunge în organismul uman prin ingerare (printre alimentele care conțin cantități importante de cadmiu se numără fructele de mare, ficat, ciuperci, cacao, etc.) sau prin inspirație / inhalare (fum de țigară, fum provenit din arderea deșeurilor, dar și fum evacuat din rafinările de metale). Parcurusul cadmiului în organismul uman este următorul: ingerat sau inspirat, metabolizat, ajunge în sânge care îl transportă la ficat unde se combină cu proteine și formează anumiți compuși toxici care ajung la rinichi. O dată ajuns la rinichi, cadmiul este depozitat și afectează sistemul de filtrare al organismului, necesitând o perioadă îndelungată de timp pentru eliminare. Intoxicațiile produse ca urmare a expunerii îndelungate la cadmiu au ca și simptome îngălbenirea dinților, o diminuare a sensibilității simțurilor, guturai, stări de greață, amețeală, oboseală inexplicabilă.

Cromul se găsește în scoarța Pământului numai sub formă de combinații cu alte elemente chimice. În organismul uman este regăsit sub formă de nutrient esențial (crom III), pe care îl asimilăm din alimente precum legume, fructe, carne, cereale, drojdie și altele, iar lipsa lui din organism sau prezența într-o cantitate insuficientă poate provoca boli cardiace, diaree etc. Cromul toxic (IV) provine din fumul de țigară, de la oțelării sau din industria textilă.

Cuprul se găsește în stare naturală fie în stare pură, fie sub formă de minerale. În organismul uman, cuprul sintetizează hemoglobina și ajută la respirația celulelor. Este asimilat prin ingerare și respirație, iar în anumite concentrații poate fi toxic pentru organism ducând la afecțiuni precum: cefalee, vertij, crampe stomacale, iritații ale mucoaselor, etc. Expunerea îndelungată poate duce la boli precum: ciroza hepatică, boli renale și altele. În mediul înconjurător poate ajunge în urma extracției și prelucrării cuprului, din diverse activități agricole, de la oțelării, etc.

Fierul face parte din categoria metalelor grele și este cel mai răspândit metal de pe suprafața terestră. Fierul este un element chimic necesar organismelor vii, pentru sinteza clorofilei la plante și un component al hemoglobinei sângelui animalelor și al omului. Calea principală de asimilare a fierului în organismul uman este alimentația. Toate produsele alimentare naturale care au culoarea roșie sau verde conțin fier. Dintre alimentele bogate în fier enumerăm: carnea de porc, pui, pește, linte, fasolea, pătrunjelul, varză, salată, ridichi, ficat, etc. În cantități ce depășesc valorile normale (peste 20 mg/ kg corp) afectează inima și ficatul, iar în cantități de peste 60 mg/ kg corp este fatal pentru organismul uman. În mediul înconjurător ajunge din surse cum sunt industria fierului și a oțelului, dar și agricultură, sulfatul de fier fiind utilizat ca fertilizator sau ierbicid.

Manganul este folosit în industria metalurgică, a sticlei, la fabricarea monedelor precum și a rezistorilor. Îl putem asimila prin consumul de legume, nuci, cereale, unele ceaiuri, orez, soia, ouă, aloe, ulei de măsline, boabe de faole, stridii, spanac etc. Aflat în exces în organismul uman poate provoca halucinații, pierderi de memorie, afecțiuni ale sistemului nervos și chiar impotență. De asemenea, este cauză a bolii Parkinson, a schizofreniei și în general a bolilor depresive.

Nichelul este utilizat la producerea diferitelor aliaje, monede, catalizator, anticoroziv, confecționarea bateriilor reîncărcabile și în fabricarea sticlei pentru obținerea culorii verzi. În organismul uman, asimilat în cantități mici, este un element esențial pe care îl găsim în alimente precum caise, cartofi, ceapă, fasole, morcov, orez, roșii, spanac, struguri, varză, grâu nedecortecat etc. Excesul de nichel în organism provoacă alergii, boli respiratorii, disfuncționalități ale inimii precum și cancer (plămâni, nas, laringe sau prostată). Ca și surse de poluare menționăm oțelăriile, arderea combustibililor, utilizarea fertilizatorilor și a detergentilor, etc.

Titanul este utilizat în industria hidrometalurgică, militară, datorită proprietăților anticorozive, în industria hârtiei, la echipamente de procesare, instrumentar și echipamente medicale, industria aeronautică, navală, aviație. Pentru organismul uman, nu are un rol esențial și nu este toxic indiferent de cantitatea ingerată, deoarece nu este absorbit în organism ci doar îl tranzitează.

Plumbul este folosit în industria acumulatorilor, la fabricarea cablurilor, a țevilor, a tablei etc. În organismul uman este asimilat în medie între 120-350 μg zilnic. Dacă se depășește această medie, apar simptome precum: colici abdominale, cefalee, inapetență și anemie.

Zincul este utilizat la obținerea diferitelor aliaje, table, sârme, elemente galvanice. Pentru organismul uman zincul este un element esențial. Se găsește în cantități de 2-3 g în oase, dinți, mușchi etc. Aportul zilnic necesar de zinc în organism este de aproximativ 0.2 mg/ kg corp. Acesta poate fi asigurat prin consumul de produse de origine animală, cereale și stridii. Deficitul de zinc din organism creează disfuncționalități care duc la apariția unor malformații și retard la nou-născuți, dermatite, alopecie, tulburări de vedere, inapetență, scăderea

imunității, întârzierea maturizării sexuale. S-a constatat că excesul de zinc din organism este una dintre cauzele creșterii incidenței cancerului de prostată.

CAPITOLUL 4. METODA BIOMONITORIZĂRII ÎN STUDIUL POLUĂRII MEDIULUI FOLOSIND BIOINDICATORI

Biomonitorizarea mediului se realizează prin utilizarea bioindicatorilor în monitorizarea calitatii mediului inconjurator, prin capacitatea unor specii biologice (bioacumulatori) de a acumula in tesutul lor elemente chimice din mediul inconjurator, unele nocive sanataii.

Bioindicatorii sunt organisme care datorită variabilitatii lor (biochimice, fiziologice, etologice sau ecologice) permit caracterizarea stării unui ecosistem [6-8] prin măsurarea unui poluant sau a mai multor poluanti cu ajutorul unor instrumente adecvate.

Bioindicatorii furnizează informatii privind calitatea mediului la un moment dat. Alegerea tipului de bioindicator depinde de tipul poluantului, de mediul studiat, etc.

Bioindicatorii de metale grele pot fi, legumele, fructele, frunzele de plante si copaci, muschi, licheni, produse apicole,etc. Trebuie menționat că în analiza bioindicatorilor care au acumulat metale grele se aplică metodele spectrometrice de analiză elementală, atomice si nucleare, cuplată cu tehnica biomonitorizarii [9] si/sau cu dezvoltarii de metode non-invazive si non-destructive de monitorizare la distanță, prin teledetectie [10], permitând astfel controlul instantaneu si pe suprafete mari.

Distributia regională a depunerii de metale si în special de metale grele (Hg, Pb, Cd, etc.) folosind bioindicatorii a fost propusă încă din 1970 de către Ruhling and Tyler, Universitatea Lund, Suedia, si de atunci a fost adoptată pentru măsurători de cca 20 țări [11]. Ca bioindicatori fiind folosite probe de faună si floră din zonele afectate de poluare.

Biomonitorii utilizați pentru studiul poluării într-o zonă dată trebuie să satisfacă următoarele condiții [12]:

- să fie ușor de identificat în acea zonă;
- să aibă o răspândire largă pe suprafața studiată;
- să poată fi colectați de-a lungul anului în vederea studiului evoluției temporale a poluării

[15];

- să fie accesibili fizic iar costurile prelevării și analizei acestora să se poată înscrie într-un buget dat;

Alegerea biomonitorilor [16] va avea în vedere satisfacerea acestor condiții și posibilitatea de a monitoriza un anumit tip de poluant.

Alegerea suprafeței de prelevare se realizează în funcție de: poziția sursei sau a surselor de poluare, mărimea acestora, topografia locului, prezența clădirilor, direcția predominantă a vântului [17], etc.

Este necesară de asemenea stabilirea unui interval de timp în care trebuie realizată prelevarea pentru un grup de probe.

După stabilirea acestor aspecte, se alege tipul de biomonitor, metoda sau metodele de analiză și locurile de prelevare care trebuie să permită obținerea unor valori statistice credibile [18]. Densitatea dorită de prelevare a probelor trebuie să poată fi acoperită practic de o densitate suficient de ridicată a biomonitorilor în zona respectivă [19-25].

În timpul prelevării, se iau toate măsurile pentru a minimiza contaminarea probelor. În acest sens se folosesc mănuși și saci de plastic de unică folosință până la prelucrarea acestora. Pentru a studia cu mai multă precizie efectul de acumulare a metalelor grele poluante, se folosește metoda biomonitorizării în zonele de interes prin prelevarea de probe de bioindicatori la anumite perioadesucsesive de timp. Analiza metalelor grele acumulate în bioindicatori se face prin metode spectrometrice atomice și nucleare (AAS, ICP-AES, **ICP-MS**, WDXRF, EDXRF, **PIXE**, NAA), metode de analiză diferențiate tehnic în principal după limita de sensibilitate și care au un grad înalt de complementaritate

CAPITOLUL 5. STUDIU PRACTIC

În ultimii ani a existat o preocupare intensă de caracterizare a gradului de poluare a mediului înconjurător, în principal a atmosferei, cu metale grele poluante.

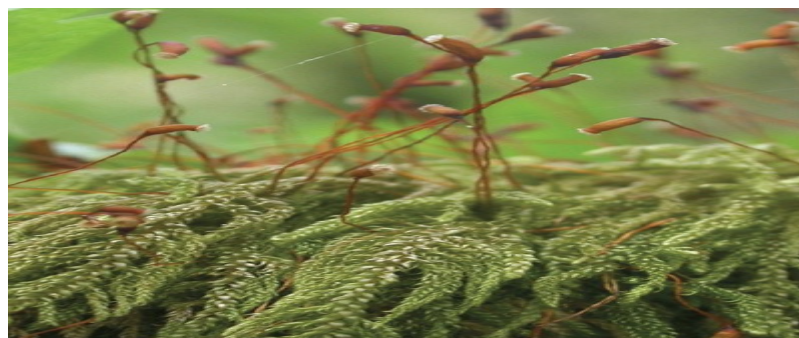
În acest sens, probe de mușchi au fost prelevate de pe teritoriul României, și au fost analizate. Pentru analize, s-au folosit doar segmentele de plantă dezvoltate în ultimii 2 – 3 ani (partea verde a probei). Cea mai frecventă specie de mușchi colectată este *Pleurozium schreberi*, urmată de *Hylocomium splendens* și *Hypnum cupressiforme*, însă au fost colectate probe și din alte specii acolo unde speciile menționate nu s-au regăsit în teren.



a)



b)



c)

Fig.5.1.a,b,c: Specii de mușchi folosite ca bioindicatori.

a) *Pleurozium schreberi*, b) *Hylocomium splendens*, c) *Hypnum cupressiforme*

Pleurozium schreberi este o specie de mușchi ce crește sub forma de “pană”, un mușchi robust dar nu foarte mare (câțiva centimetri) ce se dezvoltă liber sub formă de covorașe, nu sub formă de mănunchiuri. Tulpina poate avea culori de la verde-deschis până la auriu, cu mențiunea că tulpinile uscate au nuanțe de maro și chiar roșu-aprins. Frunzulițele tinere (2-3 ani) sunt verzi, iar atunci când sunt umede dau senzația unui verde transparent. De regulă, *Pleurozium schreberi* preferă solurile acide (nisip fin, argilă, lut etc.) din zonele mai reci (zonele montane).

Hylocomium splendens este cunoscut ca mușchi strălucitor sau ca mușchi-ferigă montană. Este, ca și *pleurozium schreberi*, un mușchi peren a cărui zonă de distribuție este reprezentată de pădurile reci (la altitudini mari) și de tundra arctică. În general, este un mușchi de culoare verde-măslinie, însă poate fi regăsit având culori de verde, galben și chiar roșu. Tulpinile și ramurile sunt maro – roșiatice cu lungimea de până la 20 cm. În fiecare an se adaugă ramuri verzi, permițând astfel estimarea vârstei prin simpla numărare a ramurilor. De multe ori se dezvoltă pe resturi forestiere utilizând resturile descompuse ca hrană.

Hypnum cupressiforme sau mușchiul cu frunze de chiparos este o specie comună de mușchi, întâlnită pe toate continentele cu excepția Antarcticii. De obicei, crește pe copaci, bușteni, pietre și alte suprafețe, preferând mediile acide. Este un mușchi de talie medie (2 – 10 cm) cu ramificări neregulate, frunze verzi subțiri, arcuite și ascuțite spre vârf. Această specie se înmulțește prin sporii conținuți în capsulele maro (1.7-2.4 mm) ce se ridică deasupra covorului format de mușchi.

Localizarea punctelor de colectare s-a făcut cu sisteme GPS.

Harta punctelor de colectare, realizată utilizând Google Earth este prezentată în figura următoare:



Figura 5.2. Punctele geografice de unde au fost prelevate probele de muschi

Prezentul studiu are ca scop determinarea gradului de poluare a atmosferei din România, cu metale grele. În acest sens a fost aplicată metoda PIXE pe probe de muschi și s-au determinat concentrațiile elementale din aceste probe.

Au fost colectate 25 de probe de muschi din diferite zone ale României, Fig.5.2

Muschii au fost colectați în luna august a anului 2016 de către colegi din cadrul Universității Valahia Targoviste. Pentru prezentul studiu au fost investigate probele de muschi prin PIXE pentru a determina conținutul de **fier, crom, cupru, nichel, plumb, mangan**.

Prepararea probelor

Probele de muschi au fost spalate, uscate la 40 ° C și apoi măcinate. Aproximativ 0,6 g din fiecare probă au fost amestecate cu 0,06 g acid boric și presată în pelete, cu diametrul de 15 mm, la o presiune de 12 - 15 tf.

Set-up experimental

- Probele au fost iradiate cu un fascicul de protoni de 3 MeV, fascicul generat de acceleratorul 3 MV Tandetron™ din cardul IFIN - HH, București-Măgurele.
- Presiunea în camera de reacție (IBA) a fost de 10^{-6} mbar, în timpul iradierii probelor.
- În vederea menținerii unui timp mort al detectorului, cât mai scăzut, a fost aplicat pe țintă un curent de min 3 nA - max 5 nA.
- Spectrele de raze X caracteristice au fost detectate cu un detector de GeHP model IGLET-X-06135-S care are principalele caracteristici: diametrul activ 6 mm, adâncimea activă 6 mm, fereastra de intrare de beriliu 0.0127 mm și o rezoluție energetică (FWHM) de 160 eV la $XK\alpha$ 5.9 keV linia Mn, care rezultă din dezintegrarea radioactivă a ^{55}Fe .
- Spectrele de raze X au fost înregistrate de un lant spectrometric care include: detector de GeHP (preamplificator încorporat în detector), amplificator și analizor multicanal conectat la un computer.
- Ridicarea spectrelor și calculul concentrațiilor elementale au fost efectuate folosind software-urile Gupix și Leone.

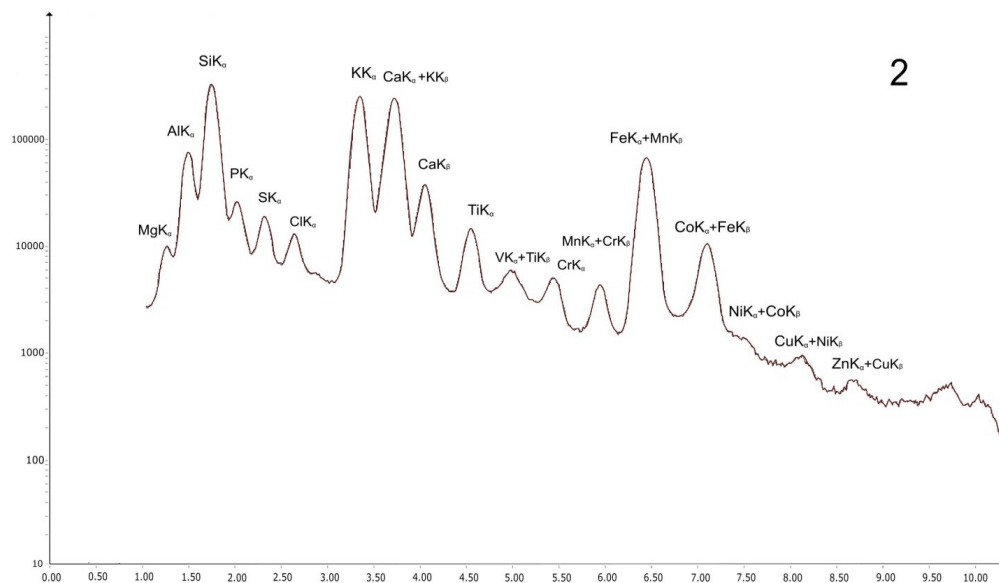


Fig. Exemplu de spectru de raze X prelucrat cu programul GUPIX

Rezultatele analizelor PIXE

Concentrațiile elementale obținute prin metoda PIXE pe proba etalon NIST2710 – sol Montana sunt prezentate în Tabelul 1.

Elements/ Samples		K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn
SRM2710 Montana soil	a.	21906 ±868	11319±129	3544±42	2070±46	38571±116	3272±61	3778±68
	b.	21700±1300	9640 ±450	3110±70	2140±60	43200±800	3420±50	4180±150

Tabelul 1. Comparatia concentratiilor elementale (in ppm) din proba etalon obtinute prin: (a) metoda PIXE si (b) valorile din certificatul NIST

Din tabelul 1 rezultă o foarte bună corelare statistică. Valorile obținute demonstrează că metoda PIXE poate fi aplicată, cu rezultate credibile și în determinarea cantitativă a elementelor din probe de bioindicatori.

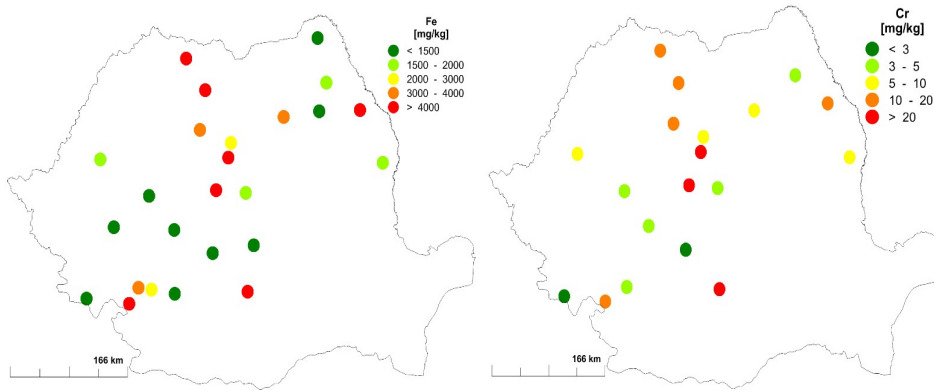
În continuare, sunt prezentate valorile minime, maxime, medii, mediana a concentrațiilor elementale obținute prin metoda PIXE, pentru 25 de probe de mușchi, precum și coeficientul de variație.

Proba	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Pb
Valoare minima	1,35	16,67	483,92	2,06	2,23	7,44
Valoare maxima	39,36	562,17	14651,67	18,72	437,22	46,11
Valoare medie	11,77	251,72	3620,75	5,84	60,92	28,35
Valoare mediana	6,92	201,27	1867,93	4,07	27,23	26,72
Coeficient de variatie	0,94	0,66	1,04	0,77	1,71	0,38

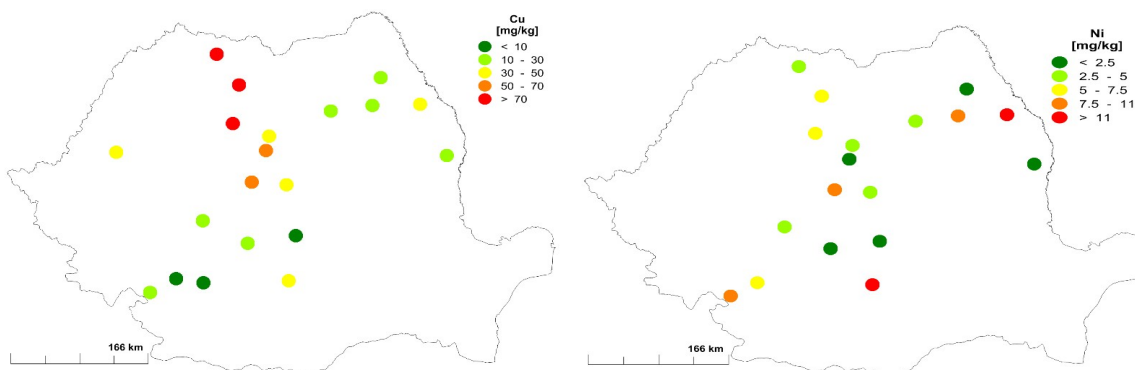
Tabelul 2. Valorile minime, maxime și medii ale concentrației elementale din probe de mușchi.

Hărți de distribuție a concentrațiilor elementale obținute prin metoda PIXE, pentru Fe și Cr, Cu și Ni, Pb și Mn în cele 25 de probe de mușchi sunt prezentate mai jos:

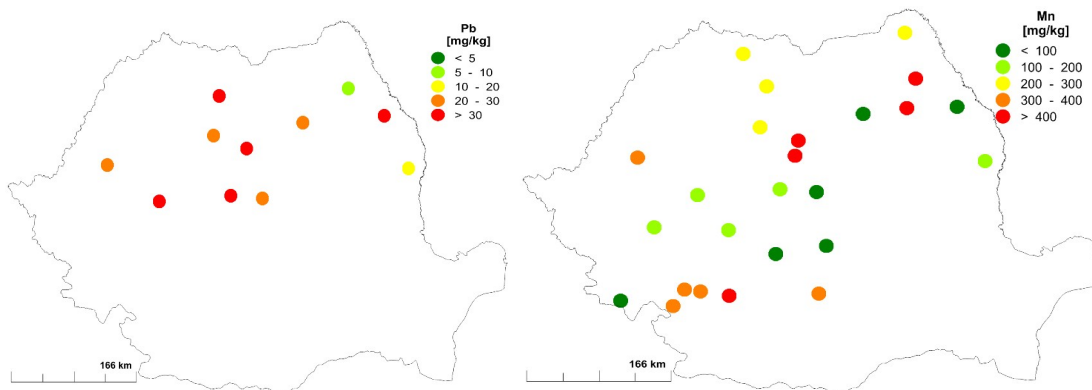
Hărți de distribuție a concentrațiilor elementale obținute prin metoda PIXE, pentru Fe și Cr.



Hărți de distribuție a concentrațiilor elementale obținute prin metoda PIXE, pentru Cu și Ni.



Hărți de distribuție a concentrațiilor elementale obținute prin metoda PIXE, pentru Pb și Mn.



6. CONCLUZII

- **La nivel european biomonitorizarea mediului cu mușchi, ca bioindicatori, este intens folosită în studiul poluării mediului cu metale grele, care pot fi analizate prin metode atomice și nucleare de înaltă sensibilitate; se știe că speciile de mușchi au putere mare de absorbție a metalelor grele din atmosferă oferind, astfel, informații necesare în identificarea zonelor de risc cu fluxuri mari de depuneri atmosferice de metale grele și asupra posibilităților monitorizării schimbărilor în timp;**
- **Depunerile atmosferice de metale grele este semnificativă în partea de nord și nord-vest ale României;**
- **Acest studiu are scopul de a contribui la sistemul național de monitorizare a României privind transportul elementelor poluante și poate servi ca punct de plecare în evaluarea riscului de îmbolnavire a populației în urma expunerii la cantități ridicate de metale grele.**
- **Probele de mușchi au fost studiate și prin alte tehnici (FAAS, NAA, XRF) cu scopul de a realiza o caracterizare complexă a acestora.**

Rezultatele obținute în acest studiu pe probe de bioindicatori au fost prezentate în cadrul conferinței AOȘR: *Sesiunea științifică de toamnă, Timișoara, 12-14-octombrie 2017*;

1. **Elena-Daniela CHELARESCU**, Claudia Stihi, Cristiana Rădulescu, Radu Andrei, Ioana Daniela Dulama; **PIXE (Emisia Razelor X Induse cu Particule Încărcate) aplicată în studiul mediului.**
2. Ion V. POPESCU, Claudia STIHI, Gh.Valerică CIMPOCA, Cristiana RĂDULESCU, Ioana Daniela DULAMĂ, **Elena Daniela CHELĂRESCU**,
„*Evaluarea metalelor grele din atmosferă prin tehnici spectrometrice atomice și nucleare*”

Și

Publicatii în reviste cotate ISI:

1. **E.D. Chelarescu**, C. Radulescu, C. Stihi, P. Bretcan, D.Tanislav, **I.D. Dulama**, R.M. Stirbescu, S. Teodorescu, I.A. Bucurica, R. Andrei, C. Morarescu, „*Analysis of elements in lake sediment samples by PIXE spectrometry*”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, section B, Beam Interactions with Materials and Atoms (NIM B) – 2017
2. Ioana-Daniela Dulama, Cristiana Radulescu, **Elena Daniela Chelarescu**, Claudia Stihi, Ioan Alin Bucurica, Sofia Teodorescu, Raluca Maria Stirbescu, Ion Valentin Gurgu, Dorin Dacian: *Determination of heavy metal contents in surface water by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry: a case study of Ialomita River, Romania*, **Romanian Journal of Physics 62, 807 (2017) Autor corespondent- E.D.Chelarescu**
3. I. Manea, L. Manea, C. Radulescu, I.D. Dulama S. Teodorescu, R.M. Stirbescu, **E.D. Chelarescu**, I.A. Bucurica: Assessment of metals level in several meat products obtained through conventional and traditional methods, **Rom. Rep. Phys. 69, 711 (2017)- in press**

BIBLIOGRAFIE

[1] J. I. Kim, Monostandard Activation Analysis: Evaluation of the Method and its Accuracy, J. Radioanal. Chem., 63(1), 121, 1981.

- [2] I.M. Popescu, Fizică, Vol. I (1982), Vol. II (1983), Ed. Didactică și Pedagogică București.
- [3] J. Kantele, Handbook of Nuclear Spectrometry, Academic Press Limited, 1995.
- [4] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological profile for cooper, 2004, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp132-p.pdf>
- [5] J. Bacso, A. Pazsit, A. Somogyi, Energy dispersive X-ray fluorescence analysis, in: Nuclear methods in mineralogy and geology. Techniques and applications, Plenum Press, New York, London, 1998.
- [6] G.A. Gross, A. Maul, J.F. Ferard, F. Carrot, S. Ayrault, Spatial Variability of Sampling: Grid Size Impact on Atmospheric Metals and Trace Elements Deposition Mapping with Mosses, Journal of Atmospheric Chemistry, 49, 2004.
- [7] B. Mankovska, Deposition of heavy metals in Slovakia - assessment on the basis of moss and humus analyses, Ekologia, 16,1997.
- [8] W. Schroder, R. Pesch, Spatial analysis and indicator building for metal accumulation in mosses, Environmental Monitoring and Assessment, 98, 2004.
- [9] B. A. Markert, Plants as biomonitors: indicators for heavy metals in the terrestrial environment, VCH, 1993.
- [10] M. Schintu, A. Cogoni, L. Durante, C. Cantaluppi, A. Contu, Moss (*Bryum radiculosum*) as a bioindicator of trace metal deposition around an industrialised area in Sardinia (Italy), Chemosphere, 60, 2005.
- [11] Selected Methods of Analysis - Potentiometric methods, <http://www.cengage.com/us>.
- [12] C. Radulescu, C. Stihi, I.V. Popescu, I.D. Dulama, E.D.Chelarescu, A. Chilian, Heavy Metal Accumulation and Translocation in different parts of *Brassica Oleracea L.*, Romanian Journal of Physics, 58(9-10), pp.1337-1354, 2013.
- [13] K. Heyde, Basic Ideas and Concepts in Nuclear Physics, Institute of Physics Publishing, London, 1994.
- [14] A. Berinde, G. Vlăducă, Reacții Nucleare Neutronice în Reactor, Editura Tehnică, București, 1978.
- [15] C. Radulescu, C. Stihi, L. Barbes, A. Chilian, E. D. Chelarescu, Studies concerning heavy metals accumulation of *Carduus nutans L.* and *Taraxacum officinale* as potential soil bioindicator species, Revista de Chimie, 64(7), pp. 754-760, 2013.
- [16] L. Barbes, A. Barbulescu, C. Radulescu, C. Stihi, E. D.Chelarescu, Determination of heavy metals in leale and bark of *Populus Nigra L* by Atomic Absorbtion Spectrometry, Romanian Reports in Physics, 66(3), pp.877-886, 2014

[17] Curs de biostatistică – Corelația statistică, Universitatea de Medicină și Farmacie din Craiova, <http://www.umfcv.ro/files/b/i/BiostatisticaMG-Cursul-Corelatii.pdf>

[18] <http://www.eplante.ro/plante-a-z/varza-Brassica-oleracea.html>

[19] S. Apostol, C. Stîhi, Utilizarea metodelor și tehnicilor spectroscopice în monitorizarea mediului, Ed. Bibliotheca, Târgoviște, 2007.

[20] T. Colton, Statistics in Medicine, Little Brown and Company, New York, NY 1974.

[21] H. Harmens, D. Norris, G. Mills, and the participants of the moss survey, HEAVY METALS AND NITROGEN IN MOSSES: SPATIAL PATTERNS IN 2010/2011 AND LONG-TERM TEMPORAL TRENDS IN EUROPE, Publisher: ICP Vegetation Programme Coordination Centre, Centre for Ecology and Hydrology, Environment Centre Wales, Bangor, UK, Editor: H. Harmens, D. Norris, G. Mills, ISBN: 978-1-906698-38-6, 2013; 63 pp.

<http://icpvegetation.ceh.ac.uk/publications/documents/Finalmossreport2010-11forweb.pdf>

[22] A. Ene, M. V. Frontasyeva, I. V. Popescu, C. Stîhi, A. Ene, R. Drasovean, E. D. Chelarescu, Applications of INAA and X-Ray based techniques for trace elements analysis in materials and environmental sciences, XXI International Seminar on Interaction of Neutron with Nuclei, Alushta, Ukraine, May 20 – 25, 2013.

[23] O.A. Culicov, T. Setnescu, I. Bancuta, R. Setnescu, R. Bancuta, A. Chilian, E. D. Chelarescu, M. Frontasyeva, M. Bumbac, Investigation of some therapeutic muds collected at different sites in Romania: preliminary results, XXI International Seminar on Interaction of Neutron with Nuclei” Alushta, Ukraine, May 20 – 25, 2013.

[24] I. V. Popescu, Chelarescu E.D., et all, Moss biomonitoring of air quality in Romania, XXI International Seminar on Interaction of Neutron with Nuclei” Alushta, Ukraine, May 20 – 25, 2013.

[25] I. D. Dulama, C. Stîhi, C. Radulescu, I. V. Popescu, I. A. Bucurica, R. Stirbescu, L. G. Toma, E. D. Chelarescu, Heavy metals distribution in urban soils collected from Targoviste city, 14th International Balkan Workshop on Applied Physics, Constanța, Romania, July 2-4, 2014.