



ACADEMIA ROMÂNĂ
INSTITUTUL DE SPEOLOGIE "EMIL RACOVIȚĂ"
Calea 13 Septembrie, Nr. 13, cod 050711, Sector 5, București;
tel./fax: 021 318 8132; e-mail: iser_b@yahoo.com; <http://www.iser.ro>

Laboratorul de Hidrogeochimie

Str. Frumoasă, Nr. 31, cod 010986, Sector 1, București;
tel.: 021 318 1425; fax: 021 311 0829; e-mail: constmarin@gmail.com
<https://www.speleochem.com>; <http://erris.gov.ro/Hydrogeochemistry-Laboratory>

Laborator acreditat pentru încercări SR EN ISO/CEI 17025:2018 • CERTIFICAT DE ACREDITARE NR. LI 1159



OFERTA PENTRU LUCRĂRI CHIMICO-ANALITICE EXECUTATE PE PROBE DE APĂ SUBTERANĂ, APE MINERALE ȘI APE DE SUPRAFAȚĂ

Laboratorul de Hidrogeochimie al Institutului de Speologie „Emil Racoviță” realizează studii complexe și investigații asupra sistemelor acvifere aflate atât în starea lor naturală, cât și expuse impactului antropic. În preocupările Laboratorului se înscriu aspecte precum: caracterizarea din punct de vedere geochemic a structurilor acvifere - inclusiv a hidrostructurilor termale, modelarea proceselor hidrogeochemice pe criterii de termodinamică și cinetică chimică, caracterizarea distribuției speciilor chimice aflate atât în stare dizolvată cât și adsorbite pe particulele materialului în suspensie transportat de apă, investigarea mecanismelor de transfer în medii naturale a elementelor chimice periculoase și prioritar periculoase.

Informația de natură experimentală necesară studiilor realizate de către Laborator se obține prin lucrări de analiză chimică pe probe de apă, sedimente, sol, roci și material biologic vegetal și animal. Calitatea datelor chimico-analitice este asigurată, pe de o parte de înalta calificare și bogata experiență a personalului Laboratorului, iar pe de altă parte de facilitățile de analiză modernă aflate în dotare, ca de exemplu: spectrometrie de masă cu quadrupol și plasmă cuplată inductiv (ICP-QMS), spectroscopie de absorbție atomică cu atomizare în flacără și electrotermică, spectroscopie moleculară UV-Vis și de fluorescență, analiză electrochimică, combustie catalitică, etc., Acestora li se adaugă un sector corespunzător dotat pentru pregătirea probelor în vederea analizei de urme.

Lucrările de chimie analitică a apei se efectuează în condițiile specifice laboratoarelor de încercări acreditate RENAR. În această circumstanță Laboratorul de Hidrogeochimie realizează determinări de parametri fizici, fizico-chimici și de compoziție pe probe de: orice tip de apă subterană (începând de la freatic, hiporeic, etc., până la fluide hidrotermale); apă minerală naturală - așa cum este definită de HGR 1020/2005; ape de suprafață din râuri și lacuri. Pentru asigurarea calității procesului analitic se recurge, printre altele, la utilizarea de materiale de referință (MR) și materiale de referință certificate (MRC) furnizate exclusiv de firme de notorietate în domeniu, la participarea sistematică la scheme internaționale de evaluare a laboratoarelor de încercări, precum și la continua monitorizare internă a valorilor parametrilor de performanță analitică.

I. Prelevarea probelor

Probele de apă pot fi recoltate atât de către beneficiar, cât și de către personalul Laboratorului de Hidrogeochimie. Fac excepție de la această regulă probele pentru analiza substanțelor fluorescente folosite în lucrările de marcare a apei subterane (vezi secțiunea IV), care vor fi prelevate în exclusivitate de către beneficiar.

Recoltarea probelor de către beneficiar se realizează doar în flacoanele oferite de Laborator. Nu se primesc probe prelevate în alt tip de recipiente. Costurile materialelor de recoltare și conservare a probelor sunt incluse în prețul încercărilor. Costul transportului probelor către Laborator se suportă de către beneficiar.

Procedura de prelevare executată de către Laborator nu este acoperită de acreditarea RENAR. Costurile de prelevare pentru această situație se stabilesc de comun acord cu beneficiarul la momentul redactării Contractului de Prestări Servicii în baza căruia se execută încercările.

II. Încercări efectuate *in situ*

În studiile de hidrogeochimie, care implică modelări geochemice, este obligatorie determinarea pe teren - la momentul recoltării probei - a valorilor parametrilor de referință ai apei. În această privință Laboratorul de Hidrogeochimie a adoptat și utilizează de mult timp metodologia recomandată de U.S. Geological Survey în domeniu. Totodată, pentru determinarea concentrațiilor unor gaze dizolvate au fost puse la punct și îndelung verificate metode interne de analiză conform celor mai de încredere normative în vigoare și indicații din literatura de specialitate.

Tabel 1. Oferta de preț pentru încercări ce se efectuează *in situ*.

Parametru	Tehnica analitică	Metoda de încercare	Preț per probă ⁽¹⁾⁽²⁾ (Lei)
Temperatură [*]	termistor	U.S.G.S ⁽³⁾	–
pH [*]	electrometrie	U.S.G.S ⁽⁴⁾	23
Diferența de potențial redox (Eh) [*]	electrometrie	U.S.G.S ⁽⁵⁾	41
Conductivitate [*]	electrometrie	U.S.G.S ⁽⁶⁾	36
Alcalinitate totală [*] ⁽⁷⁾	volumetrie	U.S.G.S ⁽⁷⁾	55
Capacitatea de neutralizare a acidului (ANC) [*] ⁽⁸⁾	volumetrie	U.S.G.S ⁽⁸⁾	40
Oxygen dizolvat [*]	electrometrie	SR EN ISO 5814-1999	30
H ₂ S dizolvat [*]	spectrofotometrie	metodă internă	52
NH ₃ (NH ₄ ⁺ +NH ₃ [°]) [*]	spectrofotometrie	metodă internă	56
CO ₂ liber [*]	volumetrie	SR 4450-1997	53

Echipamente

- Portable digital thermometers, TM 65 Crison Instruments
- Portable pH/ORP-meters, PH25+ Crison Instruments
- Portable Conductivity meter, CM 35+ Crison Instruments
- Portable Photometer, MultiDirect Photometer Lovibond
- Digital Buret III, BrandTech Scientific
- Portable Dissolved Oxygen Meter, Extech Instruments

III. Încercări efectuate în laborator

III.A Încercări spectrofotometrice, electrometrice, prin combustie catalitică și analiză chimică clasică

Tabel 2. Oferta de preț pentru încercări ce se efectuează în Laboratorul de Hidrogeochimie prin alte tehnici decât spectrometrie de masă.

Parametru	Tehnica analitică	Metoda de încercare	Preț per probă ⁽¹⁾ (Lei)
pH	electrometrie	SR ISO 10523:2012; PS.F01	18
Conductivitate & TDS [*]	electrometrie	SR EN 27888-1997	28
Reziduu sec la 180°C [*]	gravimetrie	STAS 9187-84	35
Materii în suspensie [*]	gravimetrie	SR EN 872:2009	73
Alcalinitate totală	volumetrie	metodă internă: PS.Do1	36
Duritate totală [*]	volumetrie	metodă internă: PS.Do2	27
Oxidabilitate față de KMnO ₄ [*]	volumetrie	metodă internă: PS.Do3	25
TOC, TC, IC ⁽⁹⁾	combustie catalitică	SR EN 1484:2006; PS.E01	48
Amoniu	spectrofotometrie în vizibil	metodă internă: PS.Go1	32
Nitriți	spectrofotometrie în vizibil	metodă internă: PS.Go2	30
Nitrați	spectrofotometrie UV	metodă internă: PS.Go3	29
Sulfați	spectrofotometrie în vizibil	metodă internă: PS.Go4	36
Sulfați în prezență de H ₂ S	spectrofotometrie în vizibil	metodă internă: PS.Go4	42
Fluoruri [*]	electrometrie	SR ISO 10359/1-2001	66
Cloruri [*]	volumetrie	SR ISO 9297-2001	48

Echipamente

- LAMBDA 25 UV/Vis Spectrophotometer, PerkinElmer
- FORMSCS^{HT} Total Organic Carbon Analyzer, Skalar Analytical B.V.
- pH-Meter BASIC 20, Crison Instruments
- Portable Conductivity meter, CM 35+ Crison Instruments
- KERN 770-14 Analytical Balance + set for density determination KERN 770-910
- Digital Buret III, BrandTech Scientific
- Ultrapure Water System TKA GenPure UV

III.B Încercări prin ICP-QMS

Laboratorul de Hidrogeochimie realizează determinarea concentrațiilor elementelor, atât pe probe de apă filtrate, cât și/sau pe probe nefiltrate. În primul caz se spune că se determină concentrațiile **constituenților dizolvați**⁽¹⁰⁾, iar în al doilea caz cele ale **constituenților recuperabili total**⁽¹¹⁾. Atunci când rezultatele determinărilor urmează a fi folosite în modelarea echilibrului chimic în soluție, a proceselor soluție/substrat sau la stabilirea de diverse corelații între componenți, se vor utiliza întotdeauna valorile de concentrație obținute pe probe filtrate. Concentrațiile analiților determinate pe probe nefiltrate sunt necesare în scopul evidențierii rolului jucat de particulele în suspensie, aflate în apă, în transferul elementelor chimice, cu precădere a „metalelor grele”, precum și în cazul modelării echilibrului chimic solut/suspensie. De avut în vedere faptul că proba de apă nefiltrată fiind de cele mai multe ori o probă eterogenă, rezultatul analizei sale nu poate fi folosit în situații de litigiu.

În diagrama următoare sunt indicate elementele pe care Laboratorul de Hidrogeochimie le determină în probe de ape naturale prin spectrometrie de masă cu quadrupol și plasmă cuplată inductiv (ICP-QMS), precum și procedurile de analiză corespunzătoare, elaborate în conformitate cu Metoda US-EPA 6020B (iulie 2014) și Standardul SR EN ISO 17294-2 (ianuarie 2017).

[illegible]

Proceduri Specifice (PS)

- | | |
|-----------|--|
| Ca | PS.Mo1 / DRC-ICP-MS (NH_3), conform metodei US-EPA 6020B:2014. |
| Na | PS.Mo2 / KED-ICP-MS, conform metodei US-EPA 6020B:2014 & SR EN ISO 17294-2:2017. |
| Cs | PS.Mo3 / KED-ICP-MS, conform metodei US-EPA 6020B:2014 & SR EN ISO 17294-2:2017. |
| Rb | PS.Mo4 / KED-ICP-MS, conform metodei US-EPA 6020B:2014 & SR EN ISO 17294-2:2017. |
| Be | PS.Mo5 / STANDARD-ICP-MS, conform metodei US-EPA 6020B:2014 & SR EN ISO 17294-2:2017. |
| Li | PS.Mo6 / STANDARD-ICP-MS, conform metodei US-EPA 6020B:2014 & SR EN ISO 17294-2:2017. |
| Ti | PS.Mo7 / KED-ICP-MS, conform metodei US-EPA 6020B:2014 & SR EN ISO 17294-2:2017. |
| Hg | PS.Mo8 / STANDARD-ICP-MS (în prezență de aur), conform metodei US-EPA 6020B:2014. |
| Cl | PS.Mo9 / STANDARD-ICP-MS, corespunzător metodei US-EPA 6020B:2014. |
| Br | PS.Mo10 / STANDARD-ICP-MS, corespunzător metodei US-EPA 6020B:2014. |
| La | PS.Mo11 / KED-ICP-MS, conform metodei US-EPA 6020B:2014 & SR EN ISO 17294-2:2017. |
| Zr | PS.Mo12 / KED-ICP-MS, conform metodei US-EPA 6020B:2014 & SR EN ISO 17294-2:2017. |
| Pt | PS.Mo13 / KED-ICP-MS, conform metodei US-EPA 6020B:2014 & SR EN ISO 17294-2:2017. |
| S | PS.Mo14 / DRC-ICP-MS (O_2), metodă internă. |

* Încercare neacoperită de acreditare RENAR.

Tabel 3. Oferta de preț pentru încercări prin ICP-MS.

Parametru	Preț per probă ⁽¹⁾ (Lei)	
	Constituent dizolvat	Constituent dizolvat & recuperabil total ⁽¹²⁾
1 element	65	113
2 elemente	130	208
3 elemente	195	296
4 elemente	260	413
5–8 elemete	391	645
9–12 elemente	586	888
13–20 elemente	846	1252
21–30 elemente	1172	1735
31–40 elemente	1628	2442
41 sau mai multe elemente	1823	2735

Echipamente

- NexION 300S Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer, PerkinElmer
- Automated flow injection system FIAS-400, PerkinElmer
- Multiwave 3000 Microwave Oven, Anton Paar/PerkinElmer
- KERN 770-14 Analytical Balance + set for density determination KERN 770-910
- Ultrapure Water System LaboStar 7 TWF-UV, Siemens

IV. Analiza de substanțe fluorescente utilizate în marcarea apelor subterane

Laboratorul de Hidrogeochimie realizează determinarea fluoresceinei și rodaminei B, substanțe intrinsec fluorescente folosite ca trasori în lucrările de marcarea a apelor subterane. Tehnica analitică utilizată este spectrometrie de fluorescență, iar metodele de lucru sunt validate intern. Încercările se realizează atât pe probe de apă, cât și pe cartușe de cărbune activ pregătite de Laborator. Analiza probelor de apă este cantitativă, în timp ce cărbunii activ se analizează calitativ. În probele de apă se pot determina ambele substanțe, dacă au fost folosite simultan în experimentul de marcarea. Raportul de încercare conține, pe lângă rezultatele determinărilor, informații complete privind metoda de analiză și parametrii de performanță ai acesteia.

Tabel 5. Oferta de preț pentru analiza trasorilor fluorescenți.

Tip de probă	Preț per probă ⁽¹⁾ (Lei)
Apă cu un singur trasor fluorescent	33
Apă cu doi trasori fluorescenți	76
Cartuș cu cărbune activ*	39

Echipamente

- LS 45 Fluorescence Spectrometer, PerkinElmer
- Table Top Centrifuge Z200 A, Hermle
- KERN 770-14 Analytical Balance
- Ultrapure Water System TKA GenPure UV

V. Raportarea rezultatelor încercărilor de la secțiunile II & III

Rezultatele determinărilor analitice efectuate de Laboratorul de Hidrogeochimie se notifică în „Rapoarte de încercare”, care se predau beneficiarului prin servicii poștale sau delegat (conform solicitării acestuia). Laboratorul pune la dispoziția beneficiarului patru tipuri de rapoarte, conform grilei de mai jos. Raportul „Standard” este acoperit de acreditarea RENAR și se află inclus în toate celelalte tipuri de rapoarte.

	Raport de încercare			
	Standard	Minimal	Extins	Maximal
Modul de prezentare al raportului				
Raport pe suport hârtie + Raport pe suport electronic salvat ca fișier PDF și Excel (la cerere)	X	X	X	X
Datele comenzii/contractului	X	X	X	X
Datele de identificare a probei	X	X	X	X
Date privind prelevarea, transportul și conservarea probei	X	X	X	X
Copertă			X	X
Cuprins			X	X
Lista tabelelor & lista figurilor inserate în text				X
Rezumatul raportului				X
Listă abrevierilor				X
Definițiile unor termeni analitici utilizați				X
Date privind instrumentele de măsură utilizate		X	X	X
Lista materialelor de referință și Materialelor de Referință Certificate (MRC) utilizate			X	X
Rezultatele încercărilor				
Valorile parametrilor/concentrațiilor determinate (concentrații exprimate, dup caz, în mg/L sau µg/L)	X	X	X	X

	Raport de încercare			
	Standard	Minimal	Extins	Maximal
Incertitudinea de măsurare pentru concentrațiile superioare limitei de cuantificare	X	X	X	X
Limita de cuantificare	X	X	X	X
Indicarea metodei/procedurii analitice utilizate	X	X	X	X
Eroarea analitică globală calculată din balanța ionică ⁽¹³⁾		X	X	X
Exprimarea concentrațiilor în mMol/L, mVal/L, procente mVal ⁽¹³⁾		X	X	X
Precizarea limitei de detecție a instrumentului, în cazul determinărilor prin ICP-QMS, raportarea concentrațiilor plasate între limita de detecție și limita de cuantificare și o estimare a incertitudinii de măsurare a acestora *			X	X
Reprezentări grafice ale compoziției apei ⁽¹³⁾ (Piper, Schoeller, Schoeller-Bercaloff, Stiff) *			X	X
Caracterizarea probei & Parametri calculați				
Caracterizarea/clasificarea probei de apă în funcție de compoziția sa chimică ⁽¹³⁾ *			X	X
Caracterizarea probei de apă conform HG 1020/2005 ⁽¹⁴⁾		X	X	X
Calcularea durtății totale, exprimată în grade germane de duritate (°dH) ⁽¹⁵⁾ *		X	X	X
Calcularea conținutului total de solide dizolvate (TDS) ⁽¹³⁾ *		X	X	X
Estimarea conținutului de suspensii al probei de apă, nefiltrabile prin membrana filtrantă cu porozitatea de 0,45 μm *			X	X
Calcul la echilibru al distribuției speciilor ionice carbonatice (HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , P _{CO2}) ⁽¹³⁾ *			X	X
Estimarea distribuțiilor Fe ^{II} /Fe ^{III} , Cr ^{III} /Cr ^{VI} , etc. ⁽¹⁶⁾			X	X
Exprimarea concentrațiilor în scală molală ⁽¹³⁾ ⁽¹⁷⁾ (mmol/kg H ₂ O) și unde este cazul în mg/kg, μg/kg				X
Date analitice & Probe de control				
Condițiile instrumentale de lucru			X	X
Curbele de etalonare împreună cu elementele statistice ale acestora			X	X
Detaliile procedurilor analitice utilizate și valori ale unor parametri de control				X
Recuperarea spike-ului la probe native îmbogățite				X
Diferența relativă procentuală la probele analizate în duplicat				X
Recuperarea analitului la MRC, MRC îmbogățit și MRC îmbogățit în duplicat				X
Elemente de modelare geochemică⁽¹³⁾ ⁽¹⁸⁾ *				
Calcularea unor parametri de referință privind proba analizată (densitate, tărâie ionică, valori Eh deduse din cupluri redox, etc.)				X
Determinarea distribuției speciilor chimice (ioni, perechi de ioni, asociații ionice, etc.) în soluție				X
Calcularea indicilor de saturație a apei față de specii minerale și a presiunilor parțiale a unor gaze dizolvate				X
Adaos la prețul total al încercărilor per probă				
	–	+10%	+25%	+50%

Note explicative.

* Încercare neacoperită de acreditarea RENAR.

- (1) Institutul de Speologie „Emil Racoviță” nu este plătitor de TVA.
- (2) Prețul încercărilor *in situ* nu includ cheltuielile de deplasarea ale personalului Laboratorului la locurile de efectuare a acestora.
- (3) Field measurements: U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, Book 9, Chapter 6.1. Temperature.
- (4) Field measurements: U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, Book 9, Chapter 6.4. pH
- (5) Field measurements: U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, Book 9, Chapter 6.5. Reduction-Oxidation Potential (Electrode Method).
- (6) Field measurements: U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, Book 9, Chapter 6.3. Specific Electrical Conductance.

- (7) Field measurements: U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, Book 9, Chapter 6.6. Alkalinity and Acid Neutralizing Capacity. – Alcalinitatea totală reprezintă capacitatea componentilor (specii chimice carbonatice și necarbonatice) din proba de apă de a neutraliza un acid. Determinarea se realizează prin titrarea cu o soluție volumetrică de acid tare a unei alicote din proba de apă, filtrată în prealabil pe membrană cu porozitatea de 0,45 μm .
- (8) Field measurements: U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, Book 9, Chapter 6.6. Alkalinity and Acid Neutralizing Capacity. – ANC reprezintă capacitatea componentilor dizolvați și a suspensiilor din proba de apă de a neutraliza un acid. Determinarea se realizează similar Alcalinității totale, dar pe probe de apă nefiltrate.
- (9) Semnificația abrevierilor este: TOC = carbon organic total; TC = carbon total; IC = carbon anorganic.
- (10) *Constituent dizolvat* este considerat analitul determinat într-o probă de apă filtrată prin membrană filtrantă cu porozitatea de 0,45 μm (sau 0,22 μm , la cererea clientului) înainte ca proba să fie conservată prin acidulare.
- (11) *Constituent recuperabil total* este analitul din proba de apă nefiltrată supusă procedurii de digestie acidă, conform metodei US-EPA 3015A, înainte de a efectua determinarea prin ICP-MS. În urma digestiei este trecută în soluție fracția din concentrația analitului adsorbită la suprafața suspensiilor existente în proba de apă respectivă, fără a se realiza o descompunere totală a acestora. Nu se determină concentrațiile recuperabile total în cazul încercărilor pentru sulf total și cloruri.
- (12) Raportul de încercare cuprinde atât determinarea concentrației constituentului dizolvat, cât și concentrația acestuia recuperabilă total.
- (13) Este necesară efectuarea analizei componentilor majori dizolvați, respectiv realizarea determinărilor de Na, K, Mg, Ca, Alcalinitate totală, SO_4 și Cl.
- (14) Se aplică doar în cazul apei minerale naturale, așa cum este definită de HG 1020/2005.
- (15) Este necesară efectuarea determinărilor constituenților dizolvați Ca și Mg.
- (16) Este necesară efectuarea analizei componentilor majori dizolvați, a componentilor respectivi și a valorilor de temperatură și pH măsurate la momentul recoltării probei.
- (17) Se aplică, de regulă, apelor cu un conținut TDS > 5 g/L.
- (18) Este obligatorie determinarea *in situ* a parametrilor de referință: temperatură, pH și Eh.

Precizări

Comenzi/Contracte

Pentru a comanda o lucrare Laboratorului de Hidrogeochimie, conform prezentei oferte, beneficiarul/clientul este solicitat să completeze un formular de cerere ofertă de preț (cod: FG.02.02) pe care o transmite Institutului de Speologie. În continuare, Laboratorul emite Oferta de preț, în baza căruia între beneficiar/client și Institutul de Speologie „Emil Racoviță” se încheie, de comun acord, un contract de prestări servicii/cercetare.

Termene

Timpul de lucru pentru realizarea unei analize complete a unei probe de apă este de aproximativ 18 zile lucrătoare de la primirea acesteia în laborator. Acest timp poate să varieze în plus sau în minus în funcție de numărul de probe solicitat și de tipul de Raport de încercare dorit.