



UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI

Școala doctorală de Inginerie

TEZĂ DE ABILITARE

**APLICAȚII ALE TEHNICILOR ANALITICE DE ÎNALTĂ SENSIBILITATE ÎN
INDUSTRIE ȘI MANAGEMENTUL POLUĂRII PENTRU CARACTERIZAREA
COMPOZIȚIEI CHIMICE LA NIVEL DE URMĂ A PROBELOR COMPLEXE**

**APPLICATIONS OF HIGH SENSITIVITY ANALYTICAL TECHNIQUES IN
INDUSTRY AND POLLUTION MANAGEMENT FOR TRACE CHEMICAL
COMPOSITION CHARACTERIZATION OF COMPLEX SAMPLES**

Prof.dr. ENE Antoaneta

**Domeniul de doctorat,
Inginerie industrială**

Seria AI 4. Nr. 1.

GALAȚI 2015

UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI

Școala doctorală de Inginerie



TEZĂ DE ABILITARE

**APLICAȚII ALE TEHNICILOR ANALITICE DE ÎNALTĂ SENSIBILITATE ÎN
INDUSTRIE ȘI MANAGEMENTUL POLUĂRII PENTRU CARACTERIZAREA
COMPOZIȚIEI CHIMICE LA NIVEL DE URMĂ A PROBELOR COMPLEXE**

**APPLICATIONS OF HIGH SENSITIVITY ANALYTICAL TECHNIQUES IN
INDUSTRY AND POLLUTION MANAGEMENT FOR TRACE CHEMICAL
COMPOSITION CHARACTERIZATION OF COMPLEX SAMPLES**

Prof.dr. ENE Antoaneta

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați

Comisia de abilitare:

1.
2.
3.

Domeniul de doctorat,

Inginerie industrială

Seria AI 4. Nr.1

GALAȚI

2015

Seriile tezelor de abilitare susținute public în UDJG începând cu 2015 sunt:

Domeniul **ȘTIINȚE INGINEREȘTI**

- Seria AI 1. **Biotehnologii**
- Seria AI 2. **Calculatoare și tehnologia informației**
- Seria AI 3. **Inginerie electrică**
- Seria AI 4. **Inginerie industrială**
- Seria AI 5. **Ingineria materialelor**
- Seria AI 6. **Inginerie mecanică**
- Seria AI 7. **Ingineria produselor alimentare**
- Seria AI 8. **Ingineria sistemelor**

Domeniul **ȘTIINȚE ECONOMICE**

- Seria AE 1. **Economie**
- Seria AE 2. **Management**

Domeniul **ȘTIINȚE UMANISTE**

- Seria AU 1. **Filologie- Engleză**
- Seria AU 2. **Filologie- Română**
- Seria AU 3. **Istorie**

Abstract

The habilitation thesis is focused on the results of researches published by the author in the period 1998-2015, following the defense of the doctoral thesis on 19.12.1997, regarding the development and analytical applications of high sensitivity *nuclear and atomic spectroscopic* (NATs) and *gas-chromatographic* (GC) *techniques* in industry and pollution management for the quantification of trace inorganic and organic chemical compounds in multi-component samples.

The employed NATs for trace inorganic compounds are based on the emission of atomic and nuclear radiations, interaction of different radiations with matter or using nuclear equipment for radiation detection: Neutron Activation Analysis (NAA) using thermal (INAA- instrumental NAA), epithermal (ENAA) and fast (14 MeV) neutrons (FNAA), Gamma-ray Spectrometry (GS), X-Ray Fluorescence (XRF), Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Analysis (SEM-EDX), and the ion beam analytical techniques Particle-Induced X-ray Emission (PIXE) and Particle-Induced Gamma-ray Emission (PIGE) using charged particles (protons and deuterons) beams of different energies for irradiation.

GC techniques coupled with Mass Spectrometry (GC-MS) and Electron Capture Detection (GC-ECD) have been used for multiresidue analysis of trace organic compounds - polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and pesticides - in soils of different land uses: industrial (urban, rural and semi-urban areas), agricultural and natural areas.

The performed studies are grouped in two interrelated directions:

- **industrial researches** (microanalysis of complex materials used or produced in different stages of elaboration processes in ferrous metallurgical industry, with implications in conducting the specific processes; applications in extractive industry (mineral resources/deposits, exploration of raw materials; microanalysis of advanced materials);
- **pollution researches** - soil inorganic and organic geochemistry and studies on micro-elemental content of bioindicators (mosses, lichens, vegetables/crops and other food items, fish).

The main applications of NATs for trace element characterization presented in the habilitation thesis are referring to:

- i) INAA investigation of the transfer efficiencies of selected trace elements in the integrated flux of iron-steel industry (ironmaking and steelmaking), from input raw materials (iron ores – sinter and pellets, coke) and auxiliary materials (iron scrap, ferroalloys, lime, aluminium) to output products – sludge, blast-furnace dust, by-products (slags) and finite products (pig iron, refined steels and deoxidized steels);

- ii) INAA determination of trace elements and low background GS of natural radionuclides in iron and steel industry slags (blast furnace and LD converter), potentially used as aggregates in road construction;
- iii) FNAA employing industrial accelerators for the optimized and rapid determination of gold in alluvial sands, rocks and concentrates from Apuseni Mountains, Romania (Metaliferi Mts.) at the level of economic extraction;
- iv) FNAA for the optimized determination of alkali metals in raw materials and ores used in ironmaking in a blast furnace;
- v) PIGE analysis of light and heavy minor and trace elements in steels, using deuterons (d-PIGE or DIGE) and protons (p-PIGE) as bombarding particles, with emphasis on improvement of detection limit of impurities in steel matrix by reducing the spectral signal-to-noise ratio through the selection of appropriate nuclear reactions;
- vi) PIXE analysis of multi-elemental samples (thick and thin targets) using Si (Li) and Ge detectors: steels, biological samples (mosses, leaves), vegetables, soils, and study of PIXE complementarity with INAA;
- vii) INAA and ENAA of heavy metals and trace elements in soils and vegetables from areas with various land uses, with emphasis of industrial pollution;
- viii) INAA of trace elements in biological materials used as bioindicators of pollution (lichens, mosses);
- ix) INAA of trace metals in fish and river water;
- x) XRF and AAS analysis of heavy metals, minerals and other trace elements in soils, vegetables, mushrooms, fish tissues;
- xi) XRF and SEM-EDX analysis of materials involved in ironmaking and steelmaking;
- xii) SEM-EDX analysis of advanced materials.

Application of GC techniques with different detection systems for trace organic compound analysis consisted of:

i) GC-MS multiresidue analysis of 16 priority PAHs in soils with different land uses and the determination of PAH sources – pyrogenic (industrial emissions; combustion of organic materials-fuels, wastes, wood, grass; traffic exhausts of motor vehicles using gasoline or Diesel) or petrogenic (oil, petroleum);

ii) GC-ECD multiresidue analysis of endocrine-disruptive pesticides in soils – trifluralin and 15 insecticides of organochlorine pesticide (OCP) class.

Rezumat

Teza de abilitare se axează pe rezultatele cercetărilor publicate de autoare în perioada 1998-2015, după susținerea tezei de doctorat pe data de 19.12.1997, referitoare la dezvoltarea și aplicațiile analitice ale tehnicilor *spectroscopice nucleare și atomice* (NAT) și *gaz-cromatografice* (GC) în industrie și managementul poluării pentru cuantificarea compușilor urmă anorganici și organici în probe multi-component.

Tehnicile NAT utilizate pentru compușii urmă anorganici se bazează pe emisia radiațiilor de natură atomică și nucleară, pe interacția acestora cu substanța sau pe utilizarea echipamentului nuclear pentru detecția radiațiilor: analiza prin activare cu neutroni (NAA) utilizând neutroni termici (INAA - analiza instrumentală NAA), epitermici (ENAA) și rapizi (cu energia de 14 MeV) (FNAA), spectrometria radiațiilor gama (GS), fluorescența de raze X (XRF), spectroscopia de absorbție atomică (AAS), microscopia electronică de baleiaj cuplată cu analiza radiațiilor X cu dispersie energetică (SEM-EDX), și tehnicile analitice în fascicul de ioni - emisia de radiații X induse de particule încărcate (PIXE) și emisia de radiații gama induse de particule încărcate (PIGE) utilizând pentru iradiere fascicule de protoni sau deuteroni cu diferite energii.

Tehnica GC cuplată cu spectrometrie de masă (GC-MS) și cu detector cu captură de electroni (GC-ECD) a fost utilizată pentru analiza multireziduală a compușilor organici urmă – hidrocarburi aromatice policiclice (PAH) și pesticide – în soluri cu diferite utilizări ale terenului: industriale (zone urbane, rurale and semi-urbane), agricole și arii naturale.

Studiile efectuate se grupează pe două direcții intercorelate:

- **cercetări industriale** (microanaliza materialelor complexe utilizate sau produse în diverse etape ale proceselor de elaborare din industria metalurgică feroasă, cu implicații în conducerea proceselor; aplicații în industria extractivă (resurse/depozite minerale, exploatarea materiilor prime; microanaliza materialelor avansate);
- **cercetări de poluare** – geochimie anorganică și organică a solului și studii ale conținutului de microelemente ale bioindicatorilor (mușchi, licheni, legume și alte produse alimentare, pești).

Principalele aplicații ale tehnicilor NAT pentru caracterizarea elementelor urmă, prezentate în teza de abilitare, se referă la:

- xiii) investigarea cu ajutorul tehnicii INAA a elementelor urmă în fluxul integrat din industria siderurgică (elaborarea fontei și a oțelului), începând cu materii prime de intrare (minereuri de fier – aglomerate și pelete, cocs) și auxiliare (fier vechi, feroaliaje, var, aluminiu), până la produse de ieșire – șlam, praf de furnal, produse derivate (zguri) și finite (fontă, oțeluri afinat și dezoxidate);

- xiv) determinarea elementelor urmă prin metoda INAA și a radionuclizilor naturali prin spectrometrie gama GS din zguri siderurgice (de furnal și de convertizor), potențial utilizate în construcția de drumuri;
- xv) aplicarea FNAA utilizând acceleratoare industriale pentru determinarea optimă și rapidă a aurului din nisipuri aluvionare, roci și concentrate aurifere din Munții Apuseni (M. Metaliferi) la nivel de extracție economică;
- xvi) aplicarea FNAA pentru determinarea optimă și rapidă a alcaliilor din materii prime și minereuri utilizate în elaborarea fontei în furnal;
- xvii) analiza PIGE a elementelor minore și urmă ușoare și grele din oțeluri, utilizând deuteroni (d-PIGE sau DIGE) și protoni (p-PIGE) ca particule proiectil, cu evidențierea îmbunătățirii limitei de detecție a impurităților în matricea de oțel prin reducerea raportului semnal-zgomot selectând reacții nucleare potrivite;
- xviii) analiza PIXE a probelor multielementale (ținte subțiri și groase) utilizând detectori de Si (Li) și Ge: oțeluri, probe biologice (mușchi, frunze), legume, soluri și studiul complementarității tehnicilor PIXE și INAA;
- xix) analiza prin INAA și ENAA a metalelor grele și elementelor urmă în vegetație și soluri din zone cu diferite utilizări ale terenului, cu evidențierea poluării industriale;
- xx) analiza prin INAA a elementelor urmă în material biologice utilizate ca bioindicatori (licheni, mușchi);
- xxi) analiza INAA a metalelor urmă în pești și apă de râu;
- xxii) analiza XRF și AAS a metalelor grele, mineralelor și altor elemente urmă în soluri, legume, ciuperci, țesuturi de pește;
- xxiii) analiza XRF și SEM-EDX a materialelor implicate în elaborarea fontei și oțelului;
- xxiv) analiza SEM-EDX și INAA a materialelor avansate.

Aplicarea tehnicilor GC cu diferite sisteme de detecție pentru analiza compușilor organici a constat din:

- i) analiza multireziduală prin GC-MS a 16 PAH-uri prioritare în soluri cu diferite utilizări ale terenului și determinarea surselor acestora – pirogenice (emisii industriale; combustia materialelor organice – combustibili, deșeuri, lemn, iarbă; emisii generate de trafic ale motoarelor autovehiculelor care utilizează benzină sau motorină) sau petrogenice (petrol, țiței);
- ii) analiza multireziduală prin GC-ECD a pesticidelor perturbatoare ale sistemului endocrin în soluri – trifluralin și 15 insecticide din clasa pesticidelor organoclorurate (OCP).