

ACADEMIA OAMENILOR DE ȘTIINȚĂ DIN ROMÂNIA
Departamentul de Cercetare Științifică

RAPORT DE ACTIVITATE
(parțial, nr.2)

în cadrul proiectului de cercetare pe anul 2018
„Aproximări și alte aplicații ale matematicii în fizică și inginerie”, pe anul
2018

Coordonator proiect: Prof.univ.dr. Doru-Sabin DELION

Autor: Dr. fiz. Elena Daniela CHELĂRESCU

Obiective propuse în anul 2018:

- 1.** Caracteristici fundamentale ale interacției particulelor încărcate accelerate și a radiațiilor X cu atomul. Aplicații ale Spectrometriei de Emisie a Razelor X Induse cu Particule Încărcate Accelerate (Particle Induced X-Ray Emission - PIXE) și a Spectrometriei de Emisie Atomică cu Plasmă Cuplată Inductiv și Spectrometru de Masă (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry -ICP-MS în analiza metalelor grele din probe de mediu, colectate din diferite zone de dezvoltare ale României.
- 2.** Analize statistice și hărți de distribuție ale concentrațiilor metalelor grele, determinate prin ICP-MS și PIXE, din unele zone geografice ale României, cu indici de poluare a mediului cu metale grele. Diseminarea rezultatelor.

Obiectiv propus în a doua etapă de cercetare, 2018

Etapa de cercetare nr.2:

2. Spectrometria de Emisie Atomică cu Plasmă Cuplată Inductiv și Spectrometru de Masă (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry -ICP-MS) aplicată în analiza metalelor grele poluante din probe de ape de suprafață, colectate din diferite zone ale râului Ialomița, afluent al fluviului Dunărea..

2.1. Spectrometria de Emisie Atomică

Spectrometria de emisie atomică (Atomic Emission Spectrometry – AES) este o metodă analitică de înaltă sensibilitate utilizată atât în identificarea elementelor componente din probe cât și în determinarea cantitativă a concentrațiilor acestora [1, 2, 3, 4, 5].

Prin spectrometria de emisie atomică se măsoară radiația emisă de atomii unei probe, în urma tranzițiilor electronice spontane din stări excitate în starea fundamentală.

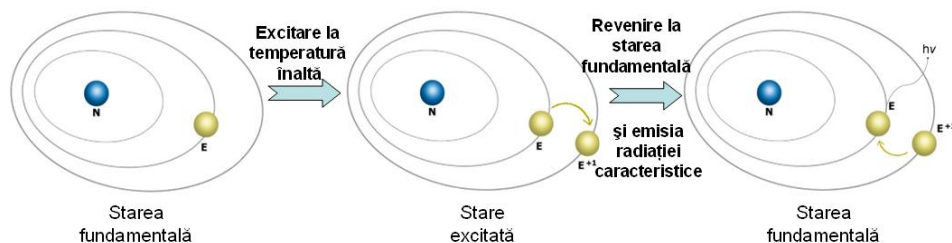


Figura 2. 1. Schema tranzițiilor electronice.

Spectrometria de emisie atomică se bazează pe atomizarea și ionizarea probei urmată de excitarea atomilor și ionilor prin absorbție de căldură direct de la sursa de atomizare – excitare, sau prin transfer de energie în urma ciocnirilor atomilor și ionilor cu alte particule din atmosfera sursei (electroni, atomi metastabili sau ioni).

Căldura de la sursă evaporă proba de analizat preparată sub formă lichidă și rupe legăturile chimice pentru a crea atomi liberi. Energia termică produce, de asemenea, excitarea atomilor în stări electronice energetice superioare, care revin la starea electronică fundamentală prin emisie de cuante de lumină. Fiecare element component al probei de analizat emite lumină la o lungime de undă caracteristică, care este dispersată de o prismă optică și apoi detectată de detectorul spectrometrului.

Spectrul de emisie atomică, ce conține liniile spectrale ale elementelor chimice constituite ale probei, este analizat cu ajutorul unui spectrometru, care poate fi secvențial sau simultan [27,29].

Spectrometria de emisie atomică se folosește în două variante: spectrometria de emisie cu plasmă cuplată inductiv (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) și spectrometrie de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv și spectrometru de masă.(Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry, ICP-MS) [1 – 5].

Plasma cuplată inductiv

În fizică, plasma reprezintă o formă de manifestare a materiei, fiind considerată uneori ca o a patra stare de agregare, distinctă și cu proprietăți specifice. Un corp solid trece în stare lichidă după ce acesta a fost încălzit până la temperatura de topire; din stare de agregare lichidă se trece în stare gazoasă după atingerea temperaturii de fierbere, iar încălzind la temperaturi destul de mari încât să se poată produce excitări, gazul trece în stare de plasmă [6, 7, 8].



Figura 2. 2. Lampă cu plasmă (Culorile se datorează relaxării electronilor din stări excitate în stări cu energie mai mică. Spectrul emis este caracteristic gazului ionizat).

Plasma este un sistem cvasineutru din punct de vedere electric, constituită din ioni, fotoni, electroni și particule neutre (atomi sau molecule).

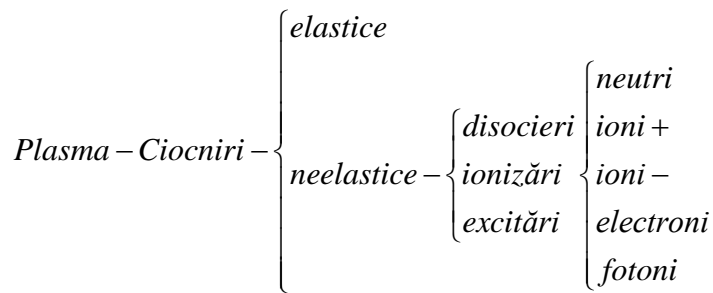


Figura 2.3. Schema fenomenelor ce au loc în plasmă și constituenții acesteia.

Chimistul american Irving Langmuir și-a dedicat o mare parte a activității sale cercetărilor din domeniul lămpilor cu incandescență, tuburilor cu vid înalt etc. După ce a descoperit faptul că filamentele de tungsten au timpul de viață mai mare în gaz inert (argon) decât în vid, cercetările sale s-au focalizat pe emisia de particule încărcate a unor filamente încălzite (catod de emisie). Studiind aceste fenomene a observat că gazul luminos nu ocupa doar spațiul dintre electrozi, ci se răspândește în tot sistemul vidat. Astfel, făcând corelație cu sistemele biologice, Langmuir este primul cercetător care folosește noțiunea de „plasmă” [9].

Datorită sarcinilor electrice libere plasma conduce curentul electric și este puternic influențată de prezența câmpurilor magnetice externe. În urma ciocnirilor dintre electroni și atomi pot apărea fenomene de excitare a atomilor, urmate de emisie de radiație electromagnetică. Dacă frecvența radiației emise are valori în domeniul vizibil, se pot observa fenomene luminoase. Atunci când energia electronilor este suficient de mare, atomii sunt ionizați, creându-se noi sarcini, pozitive și negative.

Parametrii de caracterizare a plasmei sunt:

Concentrația – În general, plasmăle conțin numeroase tipuri de particule, electroni, ioni pozitivi și negativi de sarcină diferită, diverși atomi. Pentru fiecare dintre acestea se poate defini concentrația, egală cu numărul de particule în unitatea de volum. Într-un model simplificat – ideal, se consideră că plasma este alcătuită din atomi de un singur fel, ioni proveniți din ionizarea acestora, având o singură sarcină elementară pozitivă și electroni. Întrucât plasma este neutră, densitatea ionilor, n_i , va fi egală cu cea a electronilor, n_e . Concentrația plasmei, notată cu n_0 , se definește ca fiind egală cu numărul de particule încărcate, electroni sau ioni, din unitatea de volum. Există o strânsă corelație între concentrația și cvasineutralitatea plasmei. Câmpul electric este determinat de concentrația sarcinilor electrice și de modul în care acestea sunt distribuite. Într-o plasmă omogenă, câmpul este constant sau nul. În momentul în care apar separări locale ale sarcinilor,

acestea generează un câmp electric suplimentar care tinde să restabilească echilibrul densităților de sarcină pozitivă și negativă.

Temperatura – Deoarece plasmă au temperaturi foarte ridicate, acestea se exprimă, de obicei, în electronvolți (eV), reprezentând energia de agitație termică a particulelor. Astfel, o temperatură de 1 eV reprezintă, aproximativ, 11000 K. Plasmele de laborator, în general, nu ajung la echilibru termodinamic complet sau total (ETT), atunci când toate temperaturile din plasmă sunt egale între ele. Plasmele total ionizate pot reprezenta o bună aproximație a stării ETT. În acest caz toate temperaturile diferitelor specii de particule sunt egale și, mai mult, absorbția și emisia de radiație se face cu aceeași rată, plasma fiind în echilibru cu exteriorul. În realitate, electronii pot avea temperaturi mult mai mari decât ionii. Acest lucru se datorează faptului că electronii au masă mult mai mică și pot fi accelerați mai repede în câmpul electromagnetic. Timpul de viață al acestora este prea mic pentru a transfera energie particulelor mai grele, electronii dispărând în urma recombinațiilor în volum și la suprafața plasmei.

Lungimea de ecranare Debye reprezintă distanța pe care sunt ecranate câmpurile electrice externe. Spre exemplu, în cazul unui electrod introdus în plasmă, ecranarea are loc prin formarea unui strat de sarcină spațială la suprafața electrodului și de semn opus celei de pe electrod. Lungimea Debye va fi egală cu grosimea stratului de sarcină spațială. Astfel, în interiorul plasmei, câmpul electric extern nu se manifestă, păstrându-se condiția de cvasineutralitate. Agitația termică determină grosimea stratului. În lipsa acesteia, ecranarea s-ar face pe o distanță foarte mică, neglijabilă. În schimb, datorită energiei termice particulele încărcate pot scăpa din groapa de potențial generată de electrod [8].

Torțele cu plasmă:

Torța de plasmă utilizată ca sursă de atomizare și excitație în spectrometria de emisie atomică se obține prin încălzirea unui curent de gaz (de regulă, argon) cu ajutorul unei bobine de inducție conectată la un generator de frecvență înaltă sau cu ajutorul arcului electric generat de curent continuu (figura 2.4).

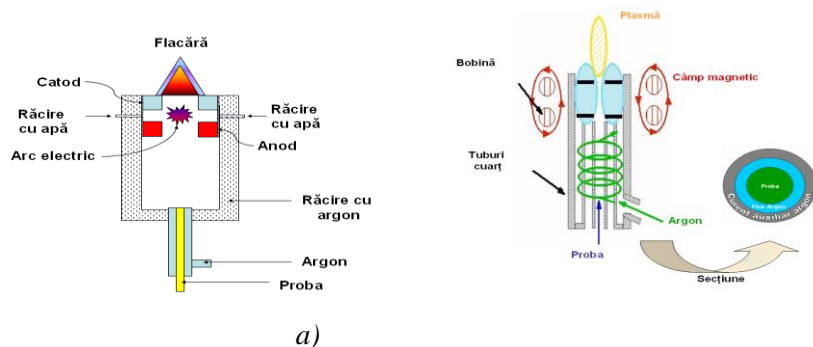


Figura 2.4. Părți componente ale torțelor utilizate în AES: a. torță cu arc electric; b. torță cu plasmă cuplată inductiv (ICP).

În cazul torței cu aprindere prin arc electric (figura 2.4. a.) argonul și proba sunt introduse în camera de ardere. Aceasta este prevăzută cu doi electrozi, anodul în partea inferioară și catodul în partea superioară, între care ia naștere un arc electric de temperatură ridicată (cca. 6000 K). Pereții arzătorului sunt răciți cu apă. Proba este injectată sub formă de aerosoli cu ajutorul unui pulverizator, iar temperatura ridicată a plasmei asigură atomizarea și excitarea atomilor componenți [7, 8, 9].

Torța cu plasmă cuplată inductiv (fig.2.4.b) este alcătuită din trei tuburi concentrice de cuarț: cel interior pentru injectarea probei sub formă de aerosoli, cel intermediar pentru injectarea argonului, iar prin cel exterior circulă un curent tangențial de argon. În partea superioară sunt dispuse spirele de inducție conectate la un generator de frecvență înaltă [6, 7, 8, 9].

Întrucât torțele cu plasmă cuplată inductiv prezintă interes, fenomenele fizice și problemele specifice sunt tratate în subcapitolul următor.

Descărcarea electrică în plasma cuplată inductiv

Plasma cuplată inductiv (ICP) este un tip de plasmă în care energia este furnizată de curentul electric produs de inducția electromagnetică. Mai concret, ICP, cunoscută și sub denumirea de descărcare inelară sau de tip H, poate fi generată atunci când un tub ce conține gaz inert este plasat în interiorul unei bobine parcursă de curent electric de înaltă frecvență.

La pornirea torței este generat un câmp electromagnetic intens în interiorul bobinei. Argonul ce curge prin torță supus unui arc electric scurt (scânteie) pentru a iniția procesul

de ionizare. Gazul este ionizat în câmpul electromagnetic intens și curge elicoidal, în mod simetric față de câmpul magnetic al bobinei RF, iar ionii și electronii rezultați vor interacționa cu câmpul magnetic oscilant produs de spirele de inducție. Plasma de argon conține mulți electroni liberi, ea este un conductor electric bun și va interacționa ușor cu câmpul magnetic. Aceasta va induce circulația unor curenți electrici turbionari în plasma formată, ceea ce va avea ca rezultat creșterea temperaturii. Transferul energetic între spirele de inducție și plasmă este asemănător cu transferul de energie dintr-un transformator electric

Plasma de temperatură înaltă, stabilă (cca. 7000 K) este generată ca rezultat al coliziunilor inelastice create între atomii de argon și particulele încărcate.



Figura 2. 5. Torță ICP.

În literatura de specialitate este bine-cunoscut faptul că pentru amorsarea unei descărcări electrice în gaze este necesar un câmp electric mai mare decât cel necesar întreținerii ei. O altă problemă apărută în practică este stabilizarea plasmei, deoarece după aprindere, curentul de gaz o poate stinge. Acest fapt a fost rezolvat o dată cu introducerea celui de-al doilea flux de argon, cel tangențial, a cărui curgere determină o arie de presiune scăzută în centrul tubului și face ca plasma să stea departe de pereții torței. În anul 1941, Babat G. I. reușește stabilizarea plasmei [10, 11].

Introducerea probei prin tubul central schimbă de asemenea aspectul plasmei, din centrul acesteia formându-se o flacără îngustă și înaltă, bine definită, care constituie sursa de radiații propriu-zisă. Radiațiile emise în sursele de excitare sunt separate în funcție de lungimea de undă utilizând monocromatoare cu prismă sau rețea.

Temperatura în plasmă este cuprinsă în intervalul 3000 – 10000 K, valoarea maximă este atinsă în zona bobinei de inducție unde are loc disiparea puterii de radiofrecvență și scade spre vârful plasmei în lungul canalului central [8, 9, 10, 11].

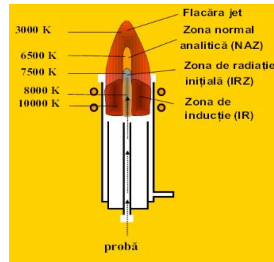


Figura 2. 6. Distribuția temperaturii în plasma cuplată inductiv.

În direcție radială temperatura este maximă în zona inelară și este mai mică în canalul central. Zona normal analitică este la o înălțime de 15 – 20 mm deasupra bobinei de inducție.

Spectrometria de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv și spectrometru de masă(ICP-MS)

Spectrometrul de masă cu plasmă cuplată inductiv (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS), permite să se detecteze metale și o serie de nemetale la concentrații foarte mici (<http://wikipedia.org>). Acest lucru este posibil prin analiza ionilor rezultați din ionizarea probei cu plasmă cuplată inductiv cu un spectrometru de masă. În comparație cu metodele AAS și ICP-AES, tehnica ICP-MS are o viteză mai mare, precizie, și sensibilitate. Mai mult varietatea de aplicații depășește pe cel al ICP-AES și include specificația izotopică. Un spectrometru ICP-MS este format din două părți principale: sistemul ICP și spectrometrul de masă. Sistemul ICP a fost descris mai sus.

Pentru cuplarea la spectrometrul de masă, ionii din plasmă sunt extrași printr-o serie de conuri și introduși în spectrometrul de masă, care de obicei, este un quadrupol, un sistem magnetic-electrostatic sectorial sau sistem de timp de zbor. Ionii sunt separați în funcție de raportul maselor lor iar un detector primește un semnal de ioni proporțională cu concentrația.

Concentrația unui element chimic dintr-o probă poate fi determinată prin calibrare cu material de referință certificat, cum ar fi standardele de referință unice sau multi-element. ICP-MS, de asemenea, se pretează la determinări cantitative a izotopilor unui element chimic. 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.

Spectrometru ICP-MS – iCAP Qc utilizat în experimente

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).

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 autoalinierie, 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.

Analiza unor probe de ape de suprafață ale râului Ialomița

Metalele grele sunt printre cei mai importanți poluanți de apă de suprafață, fiind extrem de nocivi pentru mediu și pentru sănătatea umană, în concentrații ridicate. Scopul acestui studiu a fost de a determina conținutul de metale grele (de ex. Cd, Cr, Pb, Cu, Ni și Fe) pentru a stabili nivelul de poluare în apele de suprafață ale râului Ialomița din România, afluent al fluviului Dunărea .

Un număr de 66 de probe de apă au fost colectate din râul Ialomița, în două puncte reprezentative (adică în amonte și în aval de orașul Targoviste), în patru anotimpuri în perioada anilor 2015-2016.

Concentrațiile elementale, în probele de apă, au fost obținute prin Spectrometrie de emisie cu Plasmă cuplată inductiv și spectrometru de masă (ICP-MS) utilizând spectrometrul Thermo Scientific iCAP Qc.

A fost efectuată o corelație între concentrațiile de metale grele determinate prin tehnica spectrometriei ICP-MS și parametrii fizico-chimici: pH, turbiditate, conductivitate și salinitate. Investigațiile au confirmat faptul că concentrațiile ridicate de Pb, Cu și Fe nu sunt adecvate pentru formarea și dezvoltarea organismelor acvatice și pot perturba ecosistemul râului Ialomita.

De asemenea, rezultatele obținute arată ca valorile concentrațiilor metalelor analizate (Pb, Fe, Cr, Cu și Ni) sunt mai mari în probele colectate din râul Ialomita în aval de orașul Targoviste decât concentrațiile din probele colectate în amonte de orașul Targoviste. [12].

Bibliografie

1. ICP/AES, R.K.Winge, V.J.Peterson and A.Fessel, *Applied Spectroscopy*, 33, Issue 3 (1979)206-219.
 2. Dăneț A. F., *Analiză Instrumentală – Partea I*, Editura Universității București, 2010, p. 43.
 3. Mark E. Tatro, *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Environment: Water and Waste*, Wiley, 2000, p. 1.
 4. <http://www.scribd.com/doc/27154342/Chimie-Analitica-Analiza-Instrumental-A-Curs-5>
 5. [http://en.wikipedia.org/wiki/Inductively coupled plasma atomic emission spectrosc.](http://en.wikipedia.org/wiki/Inductively_coupled_plasma_atomic_emission_spectrosc)
 6. Apostol S., Stih C., *Utilizarea metodelor și tehnicilor spectroscopice în monitorizarea mediului*, Ed. Bibliotheca, Târgoviște, 2007, p.71.
 7. <http://www-spof.gsfc.nasa.gov/Education/whplasma.html>
 8. <http://ro.wikipedia.org/wiki/Plasm%C4%83>
 9. Lee, Yongsik. Atomic Emission Spectroscopy. 2004, www.docin.com, www.wizchem.org
-
10. Guo W, DeJoseph C. ., *Plasma Sources Sci. Technol.*, **10**(1), 43, 2001.
 11. El-Fayoumi I. M., Jones I. R., *Plasma Sources Sci. Technol.*, **6**(2), 201, 1997.
 12. Ioana-Daniela Dulama, Cristiana Radulescu, Elena Daniela Chelarescu, Claudia Stih, Ioan Alin Bucurica, Sofia Teodorescu, Raluca Maria Stirbescu, Ion Valentin Gurgu, Dorin Dacian Let, Nicolae Mihail Stirbescu, *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)

LUCRARI PUBLICATE

1. SPATIAL DISTRIBUTION OF HEAVY METALS IN URBAN SOILS
R.M STIRBESCU, C. RADULESCU, C. STIHI, I.D. DULAMA, **E.D.CHELARESCU**,
I.A. BUCURICA, G. PEHOIU – Romanian Reports in Physics XX, XYZ (2018)
2. ASSESSMENT OF METALS LEVEL IN SEVERAL MEAT PRODUCTS OBTAINED
THROUGH CONVENTIONAL AND TRADITIONAL METHODS
I. MANEA, L. MANEA, C. RADULESCU, I.D. DULAMA, S.TEODORESCU, R.M.
STIRBESCU, **E.D. CHELARESCU**, I.A. BUCURICA - Romanian Reports in Physics
69, 711 (2017)
3. DETERMINATION OF HEAVY METAL CONTENTS IN SURFACE WATER BY
INDUCTIVELY COUPLED PLASMA – MASS SPECTROMETRY: A CASE STUDY
OF IALOMITA RIVER, ROMANIA- IOANA –DANIELA DULAMA, CRISTIANA
RADULESCU, **ELENA-DANIELA CHELARESCU**, CLAUDIA STIHI, IOAN ALIN
BUCURICA, SOFIA TEODORESCU, RALUCA MARIA STIRBESCU, ION
VALENTIN GURGU, DORIN DACIAN LET, NICOLAE MIHAIL STIRBESCU -
Romania Journal of Physics (5-6) · June (2017)