

ACADEMIA OAMENILOR DE ȘTIINȚĂ DIN ROMÂNIA

Departamentul de Cercetare Științifică

RAPORT DE ACTIVITATE

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. Metode spectrometrice de investigare, de înaltă sensibilitate și precizie ridicată, a compoziției materialelor. Domenii de aplicabilitate.*
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.*

1.1. Introducere.

Dezvoltarea acceleratoarelor de particule încărcate a deschis calea studierii proceselor de ionizare a păturilor atomice interne cu fascicule de particule accelerate (protoni, alfa, ioni grei). Ciocnirile atomice dintre ionii grei sunt complexe implicand procese de captură și pierderea electronilor care nu sunt pe deplin înțelese. În majoritatea proceselor de coliziune, perturbația creată în ciocnire este atât de puternică încât sunt ejectați, excitați sau capturați mai mult decât un electron din țintă, în mod frecvent din nivele diferite. Acest fapt creează probleme în determinarea secțiunilor eficace de ionizare din măsurarea dezexcitării (dezintegrării) radiative a stărilor atomice cuprinzând vacanțe. Prezența simultană a vacanțelor externe în timpul completării vacanțelor interne modifică randamentele de fluorescență, lărgimile parțiale relative, precum și energiile de tranziție.

Mai mult de atât, configurația de vacanțe creată inițial (de ex., pe traiectoria de intrare în coliziune, sau la distanțe internucleare mici) se poate modifica la ieșirea din coliziune sau la distanțe internucleare mari ca urmare a perturbației create de câmpul coulombian al proiectilului. Procesele de interacție a particulelor accelerate cu electronii atomici stau la baza tehnicii spectrometrice de emisie a razelor X induse cu particule încărcate aplicabilă în studiul spectrului de urme de elemente din orice tip de probă materială (Particle Induced X-Ray Emission-PIXE).

O metodă analitică care se aplică pentru determinarea metalelor grele din orice probă este compusă din trei etape [1]:

1. Prelevarea probei,

2. Prepararea probei: în funcție de metoda de analiză folosită, proba se prelucurează chimic sau se folosește o cantitate din probă în forma prelevată.

3. Analiza propriu-zisă, folosind următoarele metode spectrometrice atomice și nucleare de înaltă precizie și sensibilitate ridicată:

AAS: spectrometrie de absorbție atomică (Atomic Absorption Spectrometry) în variantele „cu flacără” (AAS with flame) sau cu „cuptor de grafit” (AAS with graphite furnace).

AES: Spectrometrie de emisie atomică (Atomic Emission Spectrometry) în două variante;

ICP-AES: plasmă cuplată inductiv și spectrometrie de emisie atomică (Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spectrometry),

ICP-MS: plasmă cuplată inductiv și spectrometrie de masă (Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry),

XRF: fluorescență cu raze X (X-Ray Fluorescence) în variantele;

EDXRF: Spectrometrie de fluorescență a razelor X cu dispersie după energie (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence),

WDXRF: Spectrometrie de fluorescență a razelor X cu dispersie după lungimea de undă (Wave Dispersive X-Ray Fluorescence),

PIXE: Spectrometrie de emisie a razelor X induse de particule încărcate Particle Induced X-Ray Emission),

PIGE: Spectrometria de emisie a razelor gama induse cu particule încărcate (Particle Induced Gamma Emission),

RBS: particule împrăștiate elastic (Rutherford Backscattering),

NRA: reacții nucleare cu emisie de particule (Nuclear Reaction Analysis),

NAA: Analiza prin activare cu neutroni (Neutron Activation Analysis) - metodă nucleară.

1.2. Excitarea atomilor prin interacția cu particule încărcate (protoni, alfa, ioni grei). Emisia razelor X induse cu particule încărcate accelerate (Particle Induced X-Ray Emission-PIXE).

În procesul de interacție dintre particule încărcate accelerate (electroni, protoni, alfa, ioni grei) și atomii (nucleele) unei probe materiale analizate, proces care are loc cu probabilități (secțiuni eficace de interacție) diferite pot să rezulte: particule împrăștiate elastic (Rutherford Backscattering - RBS), emisia de radiații X (Particle Induced X-Ray Emission – PIXE), reacții nucleare cu emisie de particule (Nuclear Reaction Analysis – NRA), emisia de radiații gama prompte (Particle Induced Gamma-Ray Emission – PIGE [1-2].

Un alt proces de interacție deosebit de important este între neutroni (particule neutre) și nucleele atomilor unei probe. Unul dintre aceste procese este captura neutronilor

de către nuclee care stă la baza metodei de analiză prin activare cu neutroni (Neutron Activation Analysis- NAA) [31,32 – 3,4].

Metodele RBS și PIXE sunt folosite în analiza de structură și compoziție a probelor materiale, iar metodele NRA și PIGE, cu preponderență, sunt folosite pentru analize izotopice.

Interacția dintre o particulă încărcată incidentă și un atom are loc cu emisie de 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 aflați 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 razelor X primare (sau raze gama) cu un atom-probă stă la baza metodei de analiză multielementală XRF în ambele variante EDXRF și WDXRF. 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 [2,3,4 5,6 – 5,6,7,8,9].

1.3. Secțiunea eficace de ionizare a atomilor cu particule încărcate

Interacția dintre particulele încărcate, accelerate, cu atomii țintă are loc prin ciocniri coulombiene. Pentru estimarea secțiunii eficace de ionizare a unui atom cu ajutorul protonilor, particulelor α sau a ionilor grei accelerați au fost utilizate diferite modele teoretice, printre care cele mai folosite sunt: modelul semiclasic, modelul aproximației Born a undei plane și modelul aproximației ciocnirilor binare.

1.3.1. Modelul semiclasic (The Semiclassic Model).

Acest model a fost dezvoltat de Hansteen [8 - 10] și se bazează pe tratarea perturbației parametrului de impact a particulei incidente pe țintă în funcție de timp. Teoria semiclasică descrie secțiunile eficace totale cu bună aproximație.

1.3.2. Modelul aproximației Born a undei plane PWBA (Plane Wave Born Approximation). Modelul a fost dezvoltat de Merzbacker și Lewis [9 -11]. Secțiunea eficace de excitare a unui electron într-un atom de către o particulă încărcată (proton sau particulă α) este proporțională cu pătratul elementului de matrice al interacției coulombiene între particula incidentă și electronul excitat. Această aproximație explică dependența cantitativă a secțiunilor eficace de ionizare de energia particulei pentru energii mari, iar în regiunea energiilor mici s-au făcut corecții pentru energia de legătură a electronilor din atomii țintă și pentru împrăștierea coulombiană a particulei [10 -12].

1.3.3. Modelul aproximației ciocnirilor binare (Binary Collisions Approximation) Tratarea clasică a procesului de ionizare pe baza aproximației ciocnirii binare dintre un electron atomic considerat cvasi-liber și particula incidentă a fost utilizată pentru prima dată de către Garcia [11-13]. Pentru ionizare trebuie ca energia maximă pe care o particulă incidentă, de masă M și de energie E_p , o poate transfera într-o ciocnire cu un electron de masă m_e , să fie mai mare decât energia de legătură I :

$$E_{e\max} = \frac{4m_e E_p}{M} > I \quad (1)$$

Teoria dă rezultate bune doar pentru protoni și ținte nu foarte ușoare. Rezultatele experimentale ulterioare privind secțiunile eficace de ionizare pentru păturile K și L, obținute pentru protoni, au fost sistematizate în [12-14], lucrare în care este prezentată o formulă semiempirică dedusă pe baza modelului BEA. Dacă se reprezintă $u_i^2 \sigma_i$ ($i=K$ sau L) în funcție de $E/\lambda u_i$, unde u_i este energia de legătură a electronului, E - energia protonilor, σ_i - secțiunea eficace de ionizare și λ - raportul masei protonului și electronului, se obține o relație universală de forma:

$$\ln(\sigma_i u_i^2) = \sum_{n=0}^5 b_n x^n \quad (2)$$

unde coeficienții b_n sunt dați în tabelul 1, iar $x = \ln(10^{-3} E / \lambda u_i)$. Energia de ionizare u_i și energia protonilor E sunt exprimate în eV iar secțiunea eficace de ionizare σ_i este exprimată în barni ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$).

Tabel 1. Coeficienții b_n din expresia curbei universale

i	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5
K	-2,0471	-0,6590	-0,474	0,9919	0,4606	0,60853
L	3,6082	0,3712	-0,369	-0,7859	0,2506	0,12617

Reprezentarea grafică a relației (6) pentru păturile electronice K și L ($i = K, L$) este dată în figura 1.

Pentru analize se folosește în special secțiunea eficace de producere a radiațiilor X, σ_X , definită ca produsul dintre secțiunea eficace de ionizare σ_i și randamentul de fluorescență ω , [13 -15]:

$$\sigma_X = \sigma_i \cdot \omega \quad (3)$$

Secțiunea eficace de ionizare pentru alte particule decât protonii, având numărul atomic Z , energia E și numărul de masă A , se poate calcula în funcție de cea a protonilor utilizând legea de demultiplicare [5-8]:

$$\sigma_{z,A}(E) = Z^2 \sigma_{proton} \left(\frac{E}{A} \right) \quad (4)$$

Frânarea prin ionizare este mecanismul principal de disipare a energiei la trecerea particulelor încărcate prin materie. În acest mecanism particulele încărcate își consumă energia cinetică pentru excitarea și ionizarea atomilor mediului prin care trec acestea.

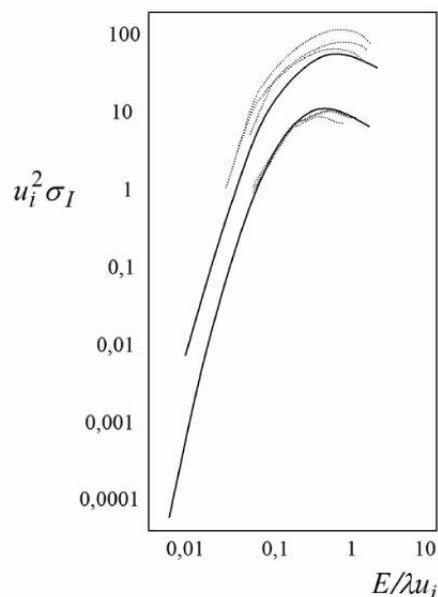


Figura 1. Secțiunea eficace de ionizare (relația 2)

1.4. Metode spectrometrice de investigare, de înaltă sensibilitate și precizie ridicată, a compoziției materialelor. Domenii de aplicabilitate.

2.1.1. Spectroscopia de absorbție atomică (AAS) este o metodă spectroanalitică pentru determinarea cantitativă a microelementelor utilizând absorbția radiației optice (lumină) de atomii liberi în stare gazoasă. AAS poate fi utilizată pentru a determina peste 70 de elemente diferite în soluție sau în probe solide (prelucrate în formă lichidă) conținute într-un spectru larg de probe: mediu, industrie, farmaceutice etc. În cazul spectrometriei AAS se folosește proprietatea atomilor de a absorbi radiație electromagnetică de anumite lungimi de undă a radiației, din domeniul infraroșu (IR), vizibil (VIS) sau ultraviolet (UV), furnizându-se astfel un semnal detectabil, proporțional cu numărul atomilor din probă.

Radiația în domeniul UV și VIS activează tranzițiile electronilor de pe diferite nivele de valență, pe când radiația IR produce cu precădere intensificări ale mișcării de vibrație- rotație a atomilor.

Atomii absorb radiația incidentă numai în anumite domenii de energie, cu anumite lungimi de undă specifice fiecărui atom, numite benzi de absorbție.

Intensitatea radiației incidente este diminuată prin absorbție într-o grosime de material și poate fi recepționată ca semnal, comparativ cu cea emisă inițial de sursă.

Intensitatea radiației absorbite este determinată de densitatea atomică.

Absorbția radiațiilor electromagnetice de o anumită frecvență ν poate fi caracterizată cu ajutorul legilor absorbției. Astfel, fluxul energetic ce corespunde unui anumit interval de frecvență ν și $\nu + d\nu$ poate fi scris ca $\Phi(\nu)d\nu$, iar micșorarea acestui flux la trecerea printr-un strat absorbant de grosime infinit mică dl , (figura 4) este [15-17]:

$$d[\Phi(\nu)d\nu] = -\chi\Phi(\nu)d\nu \cdot l \quad (5)$$

Prin integrare rezultă fluxul energetic care a trecut prin stratul absorbant de grosime l , $\Phi_l(\nu)d\nu$:

$$\Phi_l(\nu)d\nu = \Phi_0(\nu)d\nu \cdot e^{-\chi l} \quad (6)$$

mărima χ este coeficient de absorbție și, conform electrodinamicii clasice, este egal cu

$$\chi_v = \frac{\pi e^2}{m_e} N_v, \quad (7)$$

unde N_v reprezintă numărul de oscilatori din unitatea de volum care absorb radiații în intervalul de frecvență stabilit. În aceste condiții, energia absorbită în unitatea de timp în stratul de grosime dl și de suprafața dS_n (suprafață normală la direcția fascicolului de radiații) este egală cu însăși scăderea fluxului energetic inițial, (figura 4), adică

$$dL = -d[\Phi(v)dv] = \chi\Phi(v)dv \cdot dl \quad (8)$$

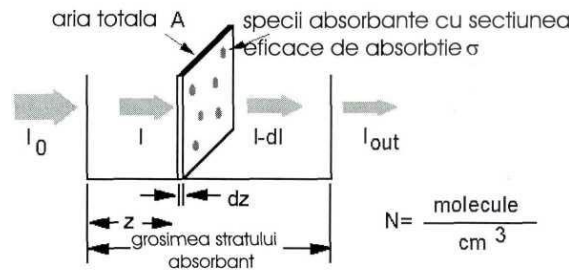


Figura 2. Absorbția radiației electromagnetice într-un strat de probă

Pe de altă parte, între densitatea de radiație din unitatea de volum $\rho(v)dv$ și fluxul de radiație emis sau absorbit în unitatea de timp există relația:

$$\Phi(v)dv = c\rho(v)dv dS_n, \quad (9)$$

în care c este viteza de propagare a radiațiilor electromagnetice, iar $\rho(v)$ este densitatea de radiații ce corespunde intervalului de frecvențe considerat. În aceste condiții, energia absorbită în unitatea de volum și unitatea de timp este dată de:

$$dL = \chi_v c \rho(v) dv dl dS_n. \quad (10)$$

Ținând cont de relația 13, se găsește

$$dL = \frac{\pi e^2}{m_e} N_v \rho(v) dv dl dS_n. \quad (11)$$

Energia totală absorbită în unitatea de timp și pe întreg conturul liniei spectrale poate fi dată de expresia

$$dL = c dl dS_n \rho(v) \int_0^\infty \chi_v dv. \quad (12)$$

La baza fotometriei stă **legea Lambert-Beer**:

$$I = I_0 e^{-\epsilon Cl} \quad (13)$$

sau prin logaritmare se obține relația liniară

$$E = \ln \frac{I_0}{I} = \epsilon Cl. \quad (14)$$

unde:

I_0 este intensitatea radiației care ajunge pe stratul absorbant;

I este intensitatea radiației la ieșirea din stratul care absoarbe;

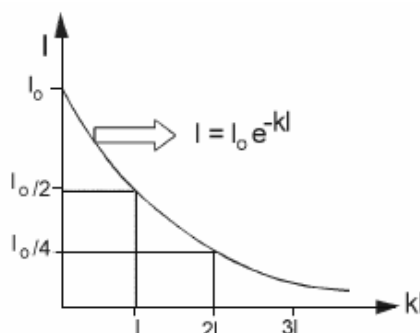
ε este coeficientul de extincție molară;
 C este concentrația substanței (mol/litru);
 l este grosimea stratului absorbant;
 E este extincția sau absorbanța.

Coeficientul de extincție molară definit de legea Lambert-Beer este:

$$\varepsilon_v = \frac{1}{C_M l} \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (15)$$

Intensitatea spectrelor de absorbție este o mărime fizică importantă atât din punct de vedere practic, cât și teoretic. În figura 3 este prezentată forma exponențială a legii Lambert-Beer.

Legea L-B este respectată cu strictețe numai pentru radiație monocromatică. Intensitatea unui fascicul de radiații transmis prin norul de vapori atomici scade



exponențial cu

Figura 3. Forma exponențială a legii Lambert-Beer

grosimea stratului de substanță permeabil. Metoda AAS se aplică numai în varianta relativă. Este o metodă de analiză monoelement. Limita de sensibilitate a metodei este în domeniul de concentrații, ppb - ppm. [16, 17, 18, 19, 20, 21].

2.1.2. Spectrometria de emisie atomică se aplică în două variante: Spectrometrie de Emisie Atomică cu Plasmă Cuplată Inductiv (ICP-AES) și Spectrometrie de Masă cu Plasmă Cuplată Inductiv (ICP-MS). Analizele elementale sunt atât calitative (identificarea elementelor din probă) cât și cantitative (determinarea concentrațiilor elementelor constituente ale probei). Este o metodă de analiză multielementală de sensibilitate ridicată. Limitele de detecție pentru multe elemente se află în domeniul concentrațiilor (100 ppb - 1ppb). [22, 23, 24].

2.1.3. Fluorescența razelor X (XRF) constă în emisia de raze X caracteristice atomilor unui material care au fost excitați prin bombardarea cu raze X de înaltă energie, raze gama sau particule încărcate accelerate (proton, alfa, ioni grei).

Spectrometria XRF este utilizată pe scară largă pentru analiza elementală, în special în cercetarea probelor din materiale de mediu, metalice, sticlă, ceramică și materiale de construcție, precum și pentru cercetarea în domeniul geochimiei, științelor criminalistice și arheologie. [24, 25, 32].

Intensitatea radiațiilor X este dependentă de concentrația elementală cu importanță deosebită în analizele cantitative. Procesele fizice ce determină intensitatea radiației de fluorescență a elementului i din probă sunt în principiu, următoarele: absorbția predominant prin efect fotoelectric a radiației incidente; emisia radiației de fluorescență

având energia E_i ; absorbția acestei radiații de către celelalte elemente din probă; emisia secundară a unei radiații de fluorescență de către celelalte elemente din probă, având numărul de ordine mai mic decât cel al elementului i , în urma absorbției radiației de fluorescență emisă de acesta [32, 33].

XRF poate fi aplicat în următoarele variante:

Spectrometrie de fluorescență cu raze X cu dispersie după lungimea de undă (Wave Dispersion X Ray Fluorescence - WDXRF) și spectrometrie de fluorescență a razelor X cu dispersie după energie (Energy Dispersion X Ray Fluorescence – EDXRF).

Spectrometria de fluorescență cu raze X cu dispersie după energie (EDXRF) poate fi cu tuburi de raze X sau surse de raze gama pentru excitarea primară, sau cu particule încărcate accelerate (Emisie cu raze X induse de particule - PIXE). Metoda se poate aplica la un accelerator de particule de tip tandem.

Spectrometrul WDXRF utilizează o sursă de raze X (tubul cu raze X) pentru a excita atomii unei probe. Radiațiile X care au lungimi de undă care sunt caracteristice elementelor din probă sunt emise în toate direcțiile împreună cu raze X difuzate din sursă. Un cristal sau alt dispozitiv de difracție este plasat în calea razelor X care ies din probă. Un detector de raze X este poziționat astfel încât să poată detecta razele X care sunt difractate și împrăștiate din cristal (Legea Bragg). În funcție de distanța dintre atomii monocristalului (dispozitiv de difracție) și unghiul în raport cu proba și detectorul, radiațiile cu lungimile de undă specifice direcționate spre detector pot fi detectate. Unghiul poate fi schimbat pentru a măsura elementele secvențial, sau mai multe cristale și detectoare pot fi sortate în jurul unei probe pentru analiza simultană. [27, 28].

Spectrometrul EDXRF utilizează, de asemenea, o sursă de raze X (tub de raze X, sursă de raze gama pentru a excita atomii unei probe și poate fi configurată în unul din următoarele două moduri:

Prima cale este excitarea directă în cazul în care fasciculul de raze X este îndreptat direct către proba țintă. Filtrul de radiații compus din diferite elemente poate fi plasat între sursă și probă pentru a crește randamentul de fluorescență al elementului analizat și a reduce fondul din regiunea de interes.

Cea de-a doua cale utilizează o țintă secundară, unde sursa activează ținta, iar apoi se utilizează fluorescența țintei pentru a excita atomii probei țintă. Un detector este poziționat pentru a măsura razele X fluorescente și dispersate (raze X caracteristice) din probă și un analizor multicanal cu un software adecvat înregistrează spectrul de raze X caracteristice. Limita de sensibilitate este de aproximativ 1 ppm până la 10 ppm. [27,28].

Emisia de raze X induse cu particule (denumită PIXE) este o tehnică utilizată în determinarea concentrațiilor elementale dintr-un spectru larg de materiale. Atunci când un material este expus la un fascicul de ioni (protoni, alfa-particule, ioni grei), furnizat de un accelerator de particule, apar interacțiuni atomice care dau radiații X de lungimi de undă specifice unui element. PIXE este o tehnică de analiză elementală nedistructivă, utilizată acum în mod permanent de geologi, arheologi, din domeniul materialelor speciale și alții pentru a răspunde la întrebările de proveniență, datare și autenticitate precum și a structurilor complexe ale materialelor.

Tehnica a fost inițial propusă în 1970 de Sven Johansson de la Universitatea Lund din Suedia și sa dezvoltat în următorii ani în multe țări, inclusiv în România, la Institutul de Fizică și Inginerie Nucleară (IFIN HH).

Dezvoltările recente ale tehnicilor de accelerare a particulelor încărcate a permis ca să se folosească microfascicule de particule- tehnica microPIXE (până la 1 μm) care oferă

capacitatea suplimentară de analiză microscopică. Această tehnică, numită microPIXE, poate fi utilizată pentru a determina distribuția oligoelementelor într-o gamă largă de probe. O tehnică asociată metodei PIXE este emisia de raze gama induse de particule accelerate (metoda PIGE) care poate fi utilizată pentru a detecta o serie de elemente chimice din spectrul radiațiilor gama emise în urma interacției coulombine între particule și nucleu.

PIXE - Este o metodă de analiză multielementală cu o sensibilitate ridicată. Limita de sensibilitate este în domeniul concentrațiilor de ordinul ppm. [3,29,30].

Analiza prin activare cu neutroni (NAA) este o tehnică analitică sensibilă multi-element utilizată atât pentru analiza calitativă, cât și pentru analiza cantitativă a elementelor majore, minore și a elementelor urmă din orice tip de probe: este aplicabilă pentru determinarea concentrațiilor elementelor într-o varietate mare de materiale, metalice și nemetalice, artefacte istorice etc.). Metoda NAA se bazează pe activarea cu neutroni (captura neutronilor de nucleu) și, prin urmare, necesită o sursă de neutroni - reactor nuclear care furnizează un flux ridicat de neutroni, aproximativ 10^{14} n/cm²s. Proba este bombardată cu neutroni în interiorul unui reactor nuclear și prin reacția de captură neutronică se formează, cu secțiuni eficiente diferite, izotopi radioactivi ai elementelor constituente ale probei. Emisiile radioactive și căile de dezintegrare radioactivă pentru fiecare element sunt bine cunoscute. Folosind aceste informații, se studiază spectrele emisiilor gamma ale probei radioactive și se determină concentrațiile elementelor care compun proba. NAA poate fi, de asemenea, utilizat pentru a determina activitatea unui eșantion radioactiv. Prin metoda NAA se poate analiza un spectru larg de diferite elemente chimice conținute în probă: de la F până la U. Peste 62 de elemente chimice pot fi analizate cu NAA. Sensibilitatea metodei NAA este de 10^{-12} grame (părți / trilion). [3,29,30,31,32].

Până la introducerea ICP-MS și PIXE, NAA a fost metoda analitică standard pentru efectuarea de analize multielementale, cu limite minime de detecție în intervalul ppm – ppt.

Metodele de analiză elementală descrise mai sus se caracterizează printr-o precizie înaltă, (în domeniul 5-10%) și o sensibilitate ridicată, în regiunea ppm-ppt pentru concentrații.

Selectarea metodei de analiză elementală pentru cercetări de compoziție a materialelor trebuie făcută în următoarele condiții: să asigure o precizie înaltă și sensibilitate ridicată, timp pentru efectuarea experimentului să fie relativ scurt, cost redus și să existe acces la un dispozitiv experimental specific cercetărilor de interes. Metodele analitice descrise mai sus se folosesc cu succes în studiul distribuției metalelor grele poluante ale mediului înconjurător în corelație cu modele de biomonitorizare cu bioindicatori – în principal mușchi prelevați din diferite zone geografice ale României.

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. Spectrometria de Emisie Atomică

Spectrometria de emisie atomică (Atomic Emission Spectrometry – AES) este o metodă analitică de înaltă sensibilitate utilizată atât în analize calitative (de identificare a

elementelor componente din probe) cât și în analize cantitative (de determinare a concentrațiilor acestora [1, 2, 3, 4, 5]).

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

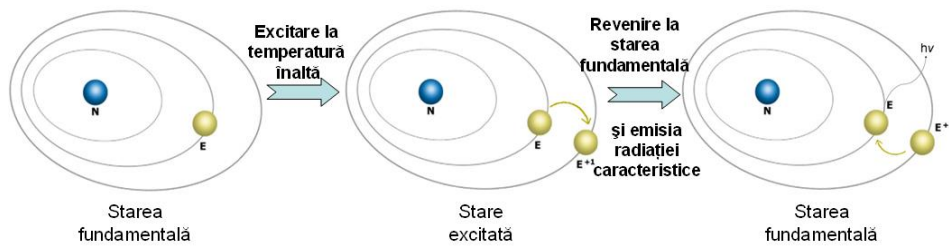


Figura 4. Schema tranzițiilor electronice.

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 constitutive 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].

2.1. Plasma cuplată inductiv

În fizică, plasma reprezintă o formă de manifestare a materiei, fiind considerată ca 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 5. 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).

Irving Langmuir, chimist american, este primul cercetător care folosește noțiunea de „plasmă” [9]. A descoperit 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. 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 plasmelor sunt: *concentrația* (notată cu n_0 , se definește ca fiind egală cu numărul de particule încărcate, electroni sau ioni, din unitatea de volum), *temperatura* (plasmelor având 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, 11604,5 K), *lungimea de ecranare Debye* (definită prin distanța pe care sunt ecranate câmpurile electrice externe. 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)[8].

2.2. Torțele cu plasmă:

Torța de plasmă utilizată ca sursă de atomizare și excitare 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 6).



Figura 6. 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 plasmelor asigură atomizarea și excitarea atomilor componenți [7, 8, 9].

Torța cu plasmă cuplată inductiv (fig.6.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.

2.3. Descărcarea electrică în plasma cuplată inductiv

Plasma cuplată inductiv (Inductively Coupled Plasma-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 este 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 de radiofrecvență-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 ciocnirilor inelastice dintre atomii de argon și particulele încărcate.

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].

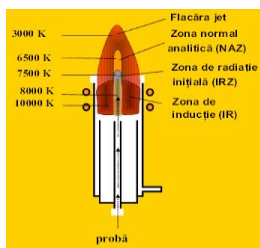


Figura 7.. Distribuția temperaturii în plasma cuplată inductiv.

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.

2.4.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>) [24-32]. 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, înaltă precizie, și sensibilitate ridicată. Mai mult varietatea de aplicații depășește pe cel al ICP-AES includând și analize izotopice ale probelor. Un spectrometru ICP-MS este format din două părți principale: sistemul ICP și spectrometrul de masă. Ioni extrași din sistemul ICP, printr-o serie de conuri, sunt focalizați către spectrometrul de masă, care de fapt, este un quadrupol (un sistem magnetic-electrostatic sectorial cu sistem de timp de zbor), sunt separați în funcție de raportul maselor lor și sunt detectați cu detector. Detectorul primește un semnal (impuls) electric proporțional cu numărul de ioni detectați care este dependent liniar de concentrația unui element din proba materială analizată. În măsurătorile spectrometrice, pentru eliminarea factorilor care pot introduce erori experimentale se folosește metoda relativă de analiză care constă în calibrarea spectrometrului cu probe etalon. Concentrația unui element chimic dintr-o probă se determină prin calibrare cu un material de referință certificat, care pot 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 domeniul din cele mai diverse mergând de la determinarea poluanților în ape, la analiza impurităților din materiale semiconductoare sau analiza produselor farmaceutice. Ioni, 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.

2.5.Spectrometru ICP-MS – iCAP Qc utilizat în experimente

Spectrometrul 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) și se pot efectua analize izotopice ale probelor. 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 μ L/minut realizat din sticlă borosilicată.

Pentru scopuri analitice plasma se obține, de regulă, prin ionizarea gazelor inerte (Ar, He, N₂), oxidante (aer, O₂) și reducătoare (H₂, CH₄) dar și în medii puternic reactive chimic (CCl₄/Cl₂, CHCl₃/Cl₂, NH₃) 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 $\varnothing_{\text{interior}} = 2.5$ mm, cu autoalinier, 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. [33]

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.

2.6. 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 valorile ridicate ale concentrațiilor de Pb, Cu și Fe nu sunt adecvate pentru formarea și dezvoltarea organismelor acvatice și pot perturba ecosistemul râului Ialomița. De asemenea, rezultatele obținute arată că valorile concentrațiilor metalelor analizate (Pb, Fe, Cr, Cu și Ni) au fost mai mari în probele colectate din râul Ialomița, în aval de orașul Targoviste [33].

Probele colectate din râul Ialomita au fost analizate prin tehnica de spectrometrie ICP-MS. Astfel, pentru fiecare probă proaspătă colectată din punctele geografice alese, s-au efectuat o serie de indicatori fizico-chimici (adică pH, conductivitate, salinitate și turbiditate). Pentru a determina conținutul de metale, probele colectate au fost mineralizate utilizând sistemul de digestie cu microunde, TOPwave (Analytik Jena) în condiții extreme de presiune și temperatură. S-a introdus 15 ml de probă în vasul de digestie și apoi s-au adăugat 2,5 ml de acid azotic cu o puritate de 67% înaltă (Merck, Germania) și 7,5 ml de acid clorhidric de 37% puritate ridicată (Merck, Germania). După agitare (20 minute) și digestie (25 minute), vasele au fost răcite la temperatura camerei și apoi fiecare soluție a fost transferată în balon volumetric (25 ml). Conținutul de metale grele în probele de apă de suprafață a fost determinat prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS) utilizând sistemul Thermo Scientific iCAP Qc. Toate măsurătorile cantitative în triplicat, în modul standard (STD), au fost efectuate utilizând software-ul Qtegra; s-au calculat deviațiile standard relativ (RSD), fiind mai mici de 10%. Câteva interferențe izobarice bine cunoscute au fost corectate automat [20-21].

Concentrațiile metalelor grele din probele de apă colectate din râul Ialomița în două puncte reprezentative, în amonte și în aval, au fost analizate prin tehnica Plasmă Cuplată Inductiv și Spectrometru de Masă (ICP-MS) utilizând sistemul Thermo Scientific iCAP Qc [33] și au fost determinate concentrațiile de Cd, Cr, Ni, Pb, Cu și Fe. Valorile medii ale concentrațiilor acestor elemente sunt prezentate în tabelele 3 și 4 [33].

Tabelul 3. Conținutul mediu de metale grele din probele de apă colectate în amonte de râul Ialomita din zona orașului Târgoviște [33]

Month	Metals content [$\mu\text{g/L}$]					
	Cd	Cr	Ni	Pb	Cu	Fe
March	0.03	0.18	2.09	1.93	14.3	621.3
April	0.28	0.19	2.48	2.03	11.4	308.9
May	0.38	1.02	7.45	5.68	32.8	789.2
June	0.42	3.4	5.19	4.96	24.7	772.1
July	0.51	1.52	3.02	3.61	20.7	913.7
August	0.65	1.62	3.23	5.78	21.3	1092.1
September	0.31	1.23	1.94	4.43	12.5	746.4
October	0.24	1.19	1.02	3.03	12.9	543.8
November	0.14	1.15	1.00	2.54	11.6	471.3
December	0.09	1.11	0.97	2.13	10.2	421.9
January	0.03	0.55	0.64	2.02	10.43	356.8
RSD %	0.05–0.1	0.2–0.4	0.2–5.5	0.5–5.6	1.5–7.5	1.1–7.7
Quality Class	I–II	I	I	I–II	I–II	II–IV

*Conform Ordinului 161/2006

Tabelul 4. Conținutul mediu de metale grele din probele de apă colectate în aval de râul Ialomița din zona orașului Târgoviște [33]

Month	Heavy metals content [$\mu\text{g/L}$]					
	Cd	Cr	Ni	Pb	Cu	Fe
March	0.07	0.22	2.17	1.98	15.1	642.3
April	0.39	0.34	2.58	2.32	12.7	319.4
May	0.43	1.33	7.69	5.97	34.5	792.7
June	0.49	3.4	5.31	5.14	25.2	785.5
July	0.57	1.52	3.24	3.78	22.4	946.2
August	0.68	1.62	3.31	5.82	23.9	1102.5
September	0.35	1.23	1.98	4.54	13.9	776.3
October	0.29	1.19	1.19	3.26	13.1	553.1
November	0.16	1.15	1.02	2.60	11.9	482.2
December	0.11	1.11	0.99	2.28	10.8	431.2
January	0.08	0.55	0.72	2.19	10.1	367.2
RSD %	0.08–0.1	0.2–0.7	0.3–4.1	0.9–4.2	1.8–6.2	1.0–8.1
Quality Class	I–II	I	I	I–II	I–II	II–IV

*Conform Ordinului 161/2006

Din tabelele de mai sus rezultă că, cel mai mare nivel al concentrațiilor este de Ni și Pb în probele colectate în luna mai. În lunile iunie-iulie nivelurile de metale grele scad și în luna august cresc. Acest comportament este explicat de cantitatea redusă de precipitații din această perioadă a anului. Din septembrie, când cantitatea de precipitații crește, concentrațiile de metale grele scad constant până în ultima lună de monitorizare. [33].

Bibliografie

1. W.R. Leo, *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1987, 1994
2. M.Folfinger, J.L.Robert, *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 1994, Springer.
3. Ene A., *Metode radiometrice de analiză multielementală*, Ed. Cartea Universitară, București, 2005.
4. Popescu I. V., Stih C., Radulescu C., Cimpoca Gh. V., Dulama I., *Tehnici analitice utilizate în studiul poluării mediului*, Ed. Bibliotheca, Târgoviște, 2011.
5. Johansson, S.A.E.; Campbell, J.L.; Malmqvist, K.G.; *Particle Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE)*, Volume 133, John Wiley&Sons, Inc., (1995);
6. Johansson, S.A.E.; Campbell, J.L.; *PIXE: A Novel Technique for Elementals Analysis; Campbell's First Book on PIXE*, John Wiley&Sons, Inc., 1998;
7. Erdtmann, G. and H. Petri, 1986, *Nuclear activation analysis: fundamentals and techniques*, *Treatise on analytical chemistry*, part 1, vol. 14, Ed. P.J. Elvin
8. Johansson, S.A.E.; Johanson T.b.; *Nuclear Instruments and Methods*, 137 (1976) 473-516;
- 9.E.P Bertin., *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*, Plenum Press, New York, 1970.
- 10.R. Jenkins, *An introduction to X-Ray spectrometry*, Heyden, London, New York, Rheine, 1976.
- 11.S. Apostol, C. Stih, *Utilizarea metodelor și tehnicilor spectroscopice în monitorizarea mediului*, Ed. Bibliotheca, Târgoviște, 2007, p. 20.
12. E. Merzbacker, H.W.Lewis, *Handbuch der Physik*, vol. 34, Spinger Verlag, Berlin, 1966, p.166.
13. G. Basbas, W.Brandt, R.Laubert, *Phys. Rev. A* 7(1973)983.
14. J.D. Garcia, *Phys. Rev. A* 1 (1970) 280.
15. S.A.E. Johansson, T.B. Johansson, *Nucl. Instr. and Meth.* 137, (1976) 473.
16. R. Akselsson, T.B. Johansson, *Zeitschrift fur Physik*, 266(1974)245
17. A. F. Dăneț, *Analiză instrumentală-Partea I*, Ed.Universității București, 2010, p.18.
18. A. Walsh (1955), *The application of atomic absorption spectra to chemical analysis*, *Spectrochim. Acta* 7: 108-117
19. J.A.C. Broekaert (1998), *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*, 3rd Edition, Wiley-VCH, Weinheim, Germany

20. E. Cordos, T. Frentiu, A.M. Rusu, M. Ponta, A. Fodor, *Analiza prin spectrometrie atomică*, Ed. Institutul Național de Optoelectronică, București, 1998, p. 160.
21. V. Dumitrescu, N. Dumitrescu, I. Varduca, *Analiză instrumentală. Aspecte teoretice și practice ale spectrometriei de absorbție atomică*, Ed. Universității București, 2003.
22. Popescu I. V., Stih C., Radulescu C., Cimpoca Gh. V., Dulama I., *Tehnici analitice utilizate în studiul poluării mediului*. Ed. Bibliotheca, Târgoviște, 2011.
23. Kirkbright G.F., Hsiao-Chuan S., *Snook R.D., Atomic Spectroscopy*, 1(4), 85, 1980. 15.
24. Lee Yongsik, *Atomic Emission Spectroscopy*, 2004, www.docin.com www.wizchem.org
25. Apostol S., Stih C., *Utilizarea metodelor și tehnicilor spectroscopice în monitorizarea mediului*, Ed. Bibliotheca, Târgoviște, 2007, p.71.
26. E.P Bertin., *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*, Plenum Press, New York, 1970.

27. R. Jenkins, An introduction to X-Ray spectrometry, Heyden, London, New York, Rheine, 1976.
28. Takács, S.; Ditrói, F.; Pankotai, M.; Fodor, P.; Microelemental Measurement of Tomato Plants by Using PIXE and ICP Methods; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B49 (1990) 195-197;
29. Bacso.J., Pazsit. A., Somogyi. A., Energy dispersive X-ray fluorescence analysis, in: Nuclear methods in mineralogy and geology. Techniques and applications, Plenum Press, New York, London, 1998, p.165.
30. Burkhard Beckhoff, Birgit Kanngießer, Norbert Langhoff, Reiner Wedell, Helmut Wolff, Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, Springer, 2007
31. Muscalu, St., Fizică atomică și nucleară, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982
32. Popescu, I.V., Brasoveanu, I., Dima, G., Stihi, C., Metode fizice de analiză, Ed. Macarie, Târgoviște, 1998
33. 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, *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).***Lucrare publicată cu afiliere la AOȘR.**