

Određivanje koncentracija metala u uzorcima sedimenta i tla tehnikom spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu i rendgenskom fluorescencijom

Štimac, Sarah Silvija

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:458661>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-28**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Sarah Silvija Štimac

**Određivanje koncentracija metala u uzorcima
sedimenata i tla tehnikom spektrometrije masa
uz induktivno spregnutu plazmu i rendgenskom
fluorescencijom**

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2021. godina.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Laboratoriju za anorgansku geokemiju okoliša i kemosdinamiku nanočestica na Institutu Ruđer Bošković pod mentorstvom dr. sc. Željke Fiket.

Nastavnik imenovan od strane Kemijskog odsjeka je prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom FORTIS (IP-2019-04-9354).

Zahvale

Veliko hvala mentorici dr. sc. Željki Fiket na ugodnoj radnoj atmosferi, vremenu i trudu, stručnim savjetima i prijedlozima prilikom izrade ovog diplomskog rada, strpljivosti i pruženoj mogućnosti za izradu rada na Institutu Ruđer Bošković pod njenim mentorstvom.

Iskreno hvala i prof. dr. sc. Ivi Juranović Cindrić na susretljivosti, prenesenom znanju, savjetima, ohrabrivanju i iskazanoj pomoći pri pisanju ovog rada, kao i tijekom studiranja.

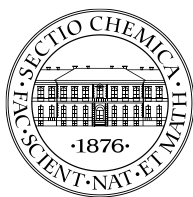
Svim mojim kolegicama i kolegama koji su vjerovali u mene, uvijek bili spremni pomoći i koji su mi uljepšali godine studiranja, hvala na druženju i prijateljstvu te podršci i ohrabrivanju.

Na kraju, najveća hvala mojoj obitelji i dečku na neizmjerne ljubavi, vjeri, strpljenju i razumijevanju, bez kojih sve ovo ne bi bilo moguće.

Sadržaj

| | |
|--|-----------|
| SAŽETAK..... | IX |
| ABSTRACT | XI |
| § 1. UVOD..... | 13 |
| § 2. LITERATURNI PREGLED | 14 |
| 2.1. Geografski položaj šireg područja istraživanja..... | 14 |
| 2.1.1. Estuarij rijeke Zrmanje i Novigradsko more | 14 |
| 2.1.2. Tvornica glinice Jadral..... | 15 |
| 2.1.3. Pregled dosadašnjih istraživanja navedenog područja | 17 |
| 2.2. Elementi u tragovima..... | 19 |
| 2.3. Spektrokemijska analiza | 20 |
| 2.4. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP–MS)..... | 20 |
| 2.4.1. Instrumentacija | 23 |
| 2.4.2. Značajke instrumentne metode..... | 24 |
| 2.5. Rendgenska fluorescencijska spektrometrija (XRF) | 25 |
| 2.5.1. Instrumentacija | 27 |
| 2.5.2. Značajke instrumentne metode..... | 29 |
| 2.6. Primjer literaturnih izvora koji uspoređuju tehnike ICP–MS i XRF..... | 30 |
| § 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 32 |
| 3.1. Kemikalije..... | 32 |
| 3.1.1. Kemikalije korištene u eksperimentalnom radu..... | 32 |
| 3.1.2. Standardne otopine korištene za kalibraciju..... | 32 |
| 3.1.3. Certificirani referentni materijali (CRM) korišteni u eksperimentalnom radu | 33 |
| 3.1.4. Instrumentacija | 33 |
| 3.2. Priprema uzorka za analizu | 33 |
| 3.2.1. Uzorkovanje | 33 |
| 3.2.2. Digestija uzorka mikrovalnim zračenjem..... | 34 |
| 3.3. Analiza uzoraka..... | 35 |
| 3.3.1. Analiza uzoraka tehnikom ICP–MS..... | 35 |
| 3.3.2. Analiza uzorka tehnikom pXRF..... | 36 |
| 3.3.3. Točnost analitičkog postupka..... | 36 |
| § 4. REZULTATI I RASPRAVA | 37 |
| 4.1. Usporedba analitičkih metoda | 37 |

| | |
|---|--------------|
| 4.1.1. Kontrola kvalitete..... | 37 |
| 4.1.2. Usporedba masenih udjela elemenata dobivenih tehnikama ICP–MS i pXRF za NCS DC 7330937 | |
| 4.1.3. Usporedba masenih udjela elemenata dobivenih tehnikama ICP–MS i pXRF za NCS DC 7530141 | |
| 4.1.4. Usporedba masenih udjela elemenata dobivenih tehnikama ICP–MS i pXRF za Metranal–1 ... | 45 |
| 4.1.5. Realni uzorci | 49 |
| 4.1.6. Usporedba rezultata tehnika ICP–MS i pXRF | 56 |
| § 5. ZAKLJUČAK | 58 |
| § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA..... | 59 |
| § 7. LITERATURNI IZVORI..... | 60 |
| § 8. DODATAK | LXIII |
| § 9. ŽIVOTOPIS | LXVI |



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

ODREĐIVANJE KONCENTRACIJA METALA U UZORCIMA SEDIMENATA I TLA TEHNIKOM SPEKTROMETRIJE MASA UZ INDUKTIVNO SPREGNUTU PLAZMU I RENDGENSKOM FLUORESCENCIJOM

Sarah Silvija Štimac

Maseni udjeli metala u sedimentu i tlu određeni su tehnikama spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP–MS) i rendgenske fluorescencije (XRF). Istraživanje je provedeno na certificiranim referentnim materijalima i realnim uzorcima s područja Novigradskog mora, a analizirani su maseni udjeli 27 elemenata (Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ti, U, V i Zn). Priprema uzoraka za tehniku ICP–MS temeljila se na razaranju uzorka u prisutnosti dušične, klorovodične, fluorovodične i borne kiseline pomoću sustava za mikrovalnu razgradnju, dok je priprema uzoraka za analizu tehnikom XRF uključivala prešanje uzoraka u pelete. Kontrola točnosti analitičkih postupaka provedena je uz pomoć certificiranih referentnih materijala potočnog, morskog i riječnog sedimenta, a određena je na temelju analitičkog povrata. Analiza certificiranih referentnih materijala dokazala je da su tehnike usporedive za određivanje masenih udjela As, Ca, Cu, Fe, K, Mn, Mo, Pb, Rb, Sr, Ti, V i Zn, dok je analiza realnih uzoraka dokazala da su tehnike usporedive za određivanje masenih udjela As, Fe, Mn, Pb, Rb, Sr i V.

(66 stranica, 15 slika, 15 tablica, 39 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagrebi Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: ICP–MS, sediment, tlo, usporedba metoda, XRF

Mentor: dr. sc. Željka Fiket

Nastavnik (imenovan od strane Kemijskog odsjeka): prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
 2. izv. prof. dr. sc. Ivica Đilović
 3. izv. prof. dr. sc. Ivana Biljan
- Zamjena: doc. dr. sc. Adriana Kendel

Datum diplomskog ispita: 25. veljače 2021.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

DETERMINATION OF METAL CONCENTRATIONS IN SEDIMENT AND SOIL SAMPLES BY INDUCTIVELY COUPLED MASS SPECTROMETRY AND X-RAY FLUORESCENCE

Sarah Silvijica Štimac

Determination of metal concentration in sediment and soil samples was performed by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and X-ray fluorescence (XRF). The study included certified reference materials and samples from the Novigrad Sea area. In all samples, total concentrations of 27 elements (Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ti, U, V and Zn) were analyzed. Sample preparation for ICP-MS analysis was performed by digestion of samples in the presence of nitric, hydrochloric, hydrofluoric and boric acids using a microwave digestion system, while preparation of samples for XRF analysis involved pressing the samples into pellets. Accuracy of analytical procedures was controlled by the certified reference materials (CRM) of stream, offshore marine and river sediments, and was determined based on analytical recovery. The analysis of CRM proved that the techniques are comparable for determining the concentrations of As, Ca, Cu, Fe, K, Mn, Mo, Pb, Rb, Sr, Ti, V and Zn, while the analysis of real samples proved that the techniques are comparable for determining the concentrations of As, Fe, Mn, Pb, Rb, Sr and V.

(66 pages, 15 figures, 15 tables, 39 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: ICP-MS, method comparison, sediment, soil, XRF

Mentor: Dr. Željka Fiket

Supervisor (appointed by the Department of Chemistry): Dr. Iva Juranović Cindrić, Full Prof.

Reviewers:

1. Dr. Iva Juranović Cindrić, Full Prof.
 2. Dr. Ivica Đilović, Assoc. Prof.
 3. Dr. Ivana Biljan, Assoc. Prof.
- Substitute: Dr. Adriana Kendel, Assist. Prof.

Date of exam: February 25th 2021

Sarah Silvijica Štimac

Diplomski rad

§ 1. UVOD

Rijeka Zrmanja ulijeva se u Novigradsko more, a njezino ušće pretvoreno je u estuarij. Estuarij rijeke Zrmanje predstavlja ekosustav prepun specifičnih reljefnih, geoloških i hidroloških obilježja koji uvjetuju bogato i raznoliko stanište biljnih i životinjskih vrsta. U neposrednoj blizini tog jedinstvenog ekosustava, 1978. godine izgrađena je i s radom započela tvornica glinice Jadral.¹ Njezina zadaća bila je ekstrakcija glinice (Al_2O_3) iz koje se zatim dobivao čisti aluminij.² Nakon nepunih tri godine rada, 1981. godine,¹ tvornica je zatvorena, a velike količine industrijskog otpada ostale su više od 30 godina izložene meteorološkim uvjetima. Najveća opasnost za okoliš dolazi od crvenog mulja i otpadne lužine koji sadržavaju visoke koncentracije teških metala te preneseni vjetrom, kišom ili podzemnim vodama mogu preko rijeke Zrmanje dospjeti u njezin estuarij.^{1,2} Takvo bi onečišćenje predstavljalo opasnost za cijeli ekosustav rijeke Zrmanje i njezin estuarij, a indirektno i za ljudsko zdravlje. Pravovremena reakcija može spriječiti veće posljedice onečišćenja okoliša te se preporuča praćenje mogućeg zagađenja teškim metalima njegovih različitih dijelova, npr. vode, sedimenta i tla. Područje oko Novigradskog mora izabrano je za analizu zbog specifične situacije u kojoj imamo bogat, čisti prirodni ekosustav izložen antropogenom utjecaju obližnje bivše tvornice.

Ovaj rad predstavlja usporedbu dviju metoda, spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) i rendgenske fluorescencijske spektrometrije (XRF), za određivanje masenog udjela 27 elemenata (Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ti, U, V i Zn), od čega 25 metala i dva metaloida. Među njima nalazimo glavne elemente i elemente u tragovima. Istraživanje je rađeno na uzorcima sedimenata (rijeka, estuarij, more) i tla (crno, crveno, boksitno i pjeskovito tlo), uzetih sa šireg područja Novigradskog mora. Priprema uzorka temeljila se na raščinjavanju uzoraka u kiseloj sredini pomoću sustava za mikrovalnu razgradnju, dok je priprema uzorka za XRF analizu zahtijevala samo prešanje uzoraka u pelete. U kontroli točnosti analitičkih postupaka koristila su se tri certificirana referentna materijala: potočni (NCS DC 73309), morski (NCS DC 75301) i riječni (Metranal-1) sediment. Dobiveni su se podaci obradili i međusobno usporedili, a temeljem dobivenih rezultata raspravile su se prednosti i nedostaci primijenjenih tehnika na uzorke sedimenata i tla.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Geografski položaj šireg područja istraživanja

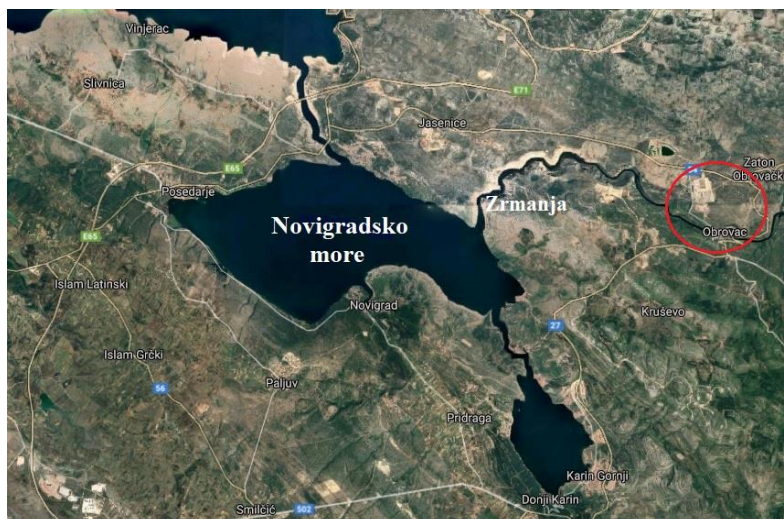
2.1.1. Estuarij rijeke Zrmanje i Novigradsko more

Rijeka Zrmanja je mala krška rijeka duga 69 km. Izvire podno planine Poštak koja se nalazi na graničnom prostoru jugoistočne Like i sjeverne Dalmacije. Ulijeva se u Novigradsko, a zatim i u Jadransko more 12 km od Obrovca³ kao što možemo vidjeti na slici 1, a predstavlja i glavni izvor pitke vode za okolno područje.²

Kroz tisuće godina, rijeka Zrmanja svojim se tokom usijecala u podno Velebitski krš u kojem je, probijajući put prema moru, protjecala kroz tvrdu karbonatnu podlogu i time stvorila jedan od najimpresivnijih kanjona u Hrvatskoj.¹ Ima nekoliko pritoka, kao i krških podzemnih izvora, a podizanjem razine mora današnje ušće rijeke Zrmanje pretvoreno je u estuarij.^{1,3} Estuarij rijeke Zrmanje je zaljev ljevkastog oblika koji je široko otvoren prema moru,⁴ a Novigradsko more je samo njegov mali dio. Novigradsko more duboko je uvučeni morski zaljev površine 28,7 km².¹ Smješteno je na sjeveru Dalmacije, na istočnoj obali Jadranskog mora, a dio zaljeva možemo vidjeti na slici 2.

Zbog svog geografskog položaja estuarij rijeke Zrmanje predstavlja značajan i osjetljiv ekosustav prepun specifičnih reljefnih, geoloških, hidroloških te bioloških obilježja, zbog čega je i stanište brojnih biljnih i životinjskih vrsta.^{1,3} Osim što je pogodan za uzgoj riba i školjaka te otpremu i prijevoz, priroda estuarija zanimljiva je turistička atrakcija; mjesto za rekreacijske sportove poput raftinga na rijeci Zrmanji.^{1,5}

Prema Köppenovoj klasifikaciji šire područje Novigradskog mora, kao i najveći dio Hrvatske, ima umjereno toplu kišnu klimu s vrućim ljetom.⁶ Za ovo područje karakterističan vjetar je bura, a zatim po učestalosti slijede istočnjak i zapadnjak.^{1,6} Srednja godišnja količina oborina na području Novigradskog mora i toka rijeke Zrmanje iznosi 1050 – 1216 mm, dok za obližnje područje južnog Velebita ono iznosi 1493 – 3219 mm.^{1,6} Pregled meteoroloških prilika je važan budući jak vjetar i padaline mogu biti uzrokom transporta zagađivača, kao što su teški metali, u okoliš.



Slika 1. Detaljan prikaz Novigradskog mora i estuarija rijeke Zrmanje⁷



Slika 2. Novigradsko more⁸

2.1.2. Tvornica glinice Jadral

U neposrednoj blizini prethodno opisanog jedinstvenog ekosustava, u krškom području na oko 2 km zračne linije od Obrovca, 1978. godine izgrađena je i s radom započela tvornica glinice Jadral.¹ Na slici 1 područje tvornice zaokruženo je crvenom bojom. Njezina zadaća bila je ekstrakcija glinice (Al_2O_3) iz koje se zatim dobivao čisti aluminij.² Nakon nepunih tri godine rada, 1981. godine, tvornica je zatvorena zbog nedostatka sirovine i nerentabilnosti proizvodnje, ali i političkih i ekonomskih razloga. Godišnje je proizvodila 300 000 tona aluminijske, rezultirajući s 850 000 m³ crvenog mulja i 650 000 m³ otpadne lužine u dvije godine rada.^{1,2}

Crveni mulj je uz otpadnu lužinu nusprodukt dobivanja aluminijske, a zbog svoje toksičnosti klasificiran je kao tehnološki opasan otpad. Sastoji se od oksida aluminijske, silicij, titanij, željezo, natrij i kalcij, ali i visokih koncentracija elemenata u tragovima i drugih teških metala.^{9,10} Koncentracije nekih teških metala budu i do dvadeset puta veće od prosječnog sastava okolnog tla.¹¹ Otpadna lužina također sadrži visoke koncentracije teških metala kao što su arsen, krom, bakar, vanadij, kobalt i selenij.⁹ Odlaganje crvenog mulja i otpadne lužine predstavlja rizik za okoliš zbog njihovog sastava, ali i reaktivne prirode otpadne lužine. Njihovo prodiranje u okolne rijeke i tlo može imati ozbiljne posljedice za ekosustav rijeke Zrmanje i njezinog estuarija, a posljedično i za ljudsko zdravlje.¹⁰

Otpadni nusprodukti u tvornici glinice odlagali su se u dva bazena, a nakon zatvaranja tvornice, sav otpadni materijal ostavljen je na milost i nemilost vremenskim uvjetima. Više od 30 godina nije se vodilo računa o sanaciji zaostalih količina sirovine i otpada. Osim spomenutog crvenog mulja i natrijeve lužine, nalazimo i mazut, strojno ulje te ostatke mehanizacije i infrastrukture. Fond za zaštitu okoliša i energetske učinkovitost je 2006. godine započeo sanaciju otpadne lužine i crvenog mulja. Bazeni crvenog mulja prekriveni su inertnim građevinskim materijalom čime je onemogućena emisija čestica mulja u okoliš te kontakt lužine i crvenog mulja. Od 2006. do 2012. godine rađeni su još poneki radovi na sanaciji, međutim nikad nisu u potpunosti završeni.^{1,2,11}

Tvornica glinice Jadral izgrađena je na propusnom krškom području. Osim što bura i kiša mogu čestice suhog crvenog mulja i kapljice otpadne lužine prenositi po cijelom okolnom području (slika 3), opasnost dolazi i iz pukotina u bazenu.¹ Prolaskom kroz krški reljef otpadna lužina lako može završiti u podzemnim vodama, a preko njih i u rijeci Zrmanji. Stanovnici Obrovca tvrde da svakom jačom kišom dolazi do pojave masnih mrlja mazuta na površini rijeke koje preko podzemnih voda izlazi na površinu.¹²

Nakon neuspješne investicije i propale tvornice glinice Jadral koja je ostavila veliki trag na okolno područje, buduće investiranje i pokretanje industrije trebalo bi se pomnije razmotriti, uzimajući u obzir i geološke, klimatske i ekološke uvjete za pozicioniranje postrojenja.



Slika 3. Prikaz prijenosa čestica crvenog mulja iz bazena tvornice glinice Jadral u tok rijeke Zrmanje¹³

2.1.3. Pregled dosadašnjih istraživanja navedenog područja

Većina znanstvenih istraživanja područja estuarija rijeke Zrmanje i Novigradskog mora biološke i hidrološke su prirode, a svega manji broj ih se bavio geokemijskom karakterizacijom.¹⁴

Istraživanje elementne karakterizacije uzoraka crvenog mulja uzetih iz bazena nekadašnje tvornice glinice Jadral u Obrovcu izvedeno je atomskim i nuklearnim analitičkim tehnikama. Od analitičkih tehnika korištene su rentgenska fluorescencija uz disperziju energije (engl. *Energy dispersive x-ray fluorescence analysis*, EDXRF), brza neutronska aktivacijska analiza (engl. *Fast neutron activation analysis*) i spektrometrija gama zračenja (engl. *Passive gamma spectrometry*). Identificiran je broj elemenata prisutnih u crvenom mulju te im je izmjeren maseni udio i radioaktivnost. Rezultati su pokazali povišeni maseni udio Al, Si, Ca, Ti i Fe, a u nižim masenim udjelima bili su prisutni Sc, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Pb, Th i U, dok radioaktivno zračenje nije detektirano. Maseni udjeli Sc, Ga, Y i elemenata rijetkih zemalja pokazuju da crveni mulj iz tvornice glinice Jadral može biti korišten za njihovu eksploataciju.¹⁰ Budući da teški metali danas imaju značajnu ulogu u proizvodnji i razvoju visoke tehnologije i obnovljive energije preporuča se mogućnost njihove eksploatacije i upotrebe.^{2,10,11}

Navedeno je potvrđeno analizom uzoraka crvenog mulja iz nekadašnje tvornice u Obrovcu tehnikom EDXRF.¹⁵ Uzorci crvenog mulja sadrže visoke udjele Fe (21,07%), Ca (12,04%), Si (10,14%), Ti (3,74%), Al (9,13%) i Na (2,41%).¹⁵

Međutim, crveni mulj ne treba ostati etiketiran samo kao industrijski otpad opasan za okoliš. Postoji mogućnost iskorištavanja oba otpadna produkta iz proizvodnje aluminija, crvenog mulja i otpadne lužine, kao izvorne sirovine u proizvodnji aktivnih koagulanata. Proces uključuje djelomično otapanje crvenog mulja s razrijeđenom sumpornom kiselinom, odvajanje tekućine od zaostalog crvenog mulja centrifugiranjem ili filtracijom, a zatim neutralizaciju kiselog crvenog mulja s otpadnom lužinom do pH = 8. Ovaj postupak uspješno uklanja teške metale iz crvenog mulja čime se smanjuje njegov toksični učinak. Otpadna lužina nakon što se neutralizira do pH = 8 može se otpustiti u okoliš kao otpadna voda. Dobiveni zaostali želatinozni koagulant može se dalje koristiti za pročišćavanje industrijskih i drugih vrsta otpadnih voda. Boje i teški metali se primjerice odvajaju i uklanjaju tako da se čvrsto vežu za mineralne faze crvenog mulja. Ovim postupkom riješio bi se problem tri otpadna produkta koji u svom izvornom obliku predstavljaju opasnost za okoliš.^{2,11} Sustav je primijenjen na pročišćavanju otpadnih voda iz prališta brodova gdje se dobiveni koagulant pokazao uspješan u višekratnoj upotrebi te je njime uklonjeno više od 99,9% Cr, Mn, Fe, Cu i Zn te 65,5% sulfata.¹⁵

Utjecaj geološkog okruženja na geokemiju elemenata rijetkih zemalja istražen je u uzorcima sedimenata i tla sa šireg područja estuarija rijeke Zrmanje gledajući njihovu distribuciju i maseni udio.¹⁶ Priprema uzoraka uključivala je mikrovalno potpomognutu razgradnju, a analiza je izvedena spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu. Viši maseni udjeli elemenata rijetkih zemalja pronađeni su u uzorcima tla nego u uzorcima sedimenata. Najviši prosječni maseni udjeli elemenata rijetkih zemalja izmjereni su na uzorcima boksitnog tla uzetih s područja najbližih bivšoj tvornici glinice, dok su najniži prosječni udjeli izmjereni na uzorcima sedrenog tla. Za uzorke sedimenata, najviši maseni udjeli dokazani su u uzorcima sedimenata Novigradskog mora. U svim analiziranim uzorcima, element Ce pronađen je u najvišim masenim udjelima, dok su s druge strane maseni udjeli Tm i Lu bili najniži. Viši maseni udjeli elemenata rijetkih zemalja mogu se osim antropogenim, pripisati i prirodnim čimbenicima kao što su litološke karakteristike šireg istraživanog područja.¹⁶

Istraživanje geografskih, geoloških, hidroloških, bioloških i geokemijskih značajki rijeke Zrmanje i njezinog estuarija daje preporuke o održivom upravljanju navedenog ekosustava. Dosad provedene studije¹⁴ pokazale su samo manje i lokalno ograničene antropogene utjecaje na širem području rijeke Zrmanje i njenog estuarija. Međutim, sve veći broj antropogenih čimbenika (poljoprivreda, industrija, turizam, sve veći broj prometnica kao i pomorski promet) mogao bi pojačati negativne utjecaje na ovaj specifičan ekosustav.¹⁴

Područje estuarija zbog svog zatvorenog oblika i geokemijskih procesa povezanih s miješanjem riječne i morske vode pogoduju nakupljanju metala kao glavnih zagađivača. Stoga, posebnu pažnju treba pridodati praćenju stanja zagađenja u okolišu.^{1,16}

2.2. Elementi u tragovima

S obzirom na porijeklo, elementi u tragovima u okolišu mogu biti prirodnog ili antropogenog porijekla. Pod prirodne izvore spadaju vulkanske aktivnosti, trošenje stijena, erozija tla, potresi, poplave i dr. Budući da elemente u tragovima u prirodi nalazimo u Zemljinoj kori tako je i raspon njihovih masenih udjela ovisan o geološkoj podlozi. Kada govorimo o antropogenim izvorima, mislimo na ljudski faktor gdje čovjek svojim djelovanjem povećava maseni udio prirodno prisutnih elemenata u ekosustavu.¹⁷ Antropogeni uzročnici onečišćenja okoliša mogu biti razvoj stanovništva i urbanizacija, industrija, poljoprivreda, odlaganje otpada, razvoj prometa i turizma, kao i ratni sukobi.

Raspodjela elemenata u tragovima u okolišu ovisi o čimbenicima poput prirodnih izvora pojedinih elemenata, blizine izvora zagađenja, klimatskih tj. meteoroloških uvjeta koji utječu na njihovo raznošenje i prostorno premještanje te samog biološkog sustava. Ako zbog antropogenih aktivnosti dolazi do značajnijeg porasta udjela pojedinih elemenata, to može imati negativne posljedice na cijeli ekosustav.¹ Tako svaki metal može postati kontaminirajući ukoliko se pojavljuje u masenom udjelu i obliku koji ima štetno djelovanje na okoliš. U povišenim masenim udjelima i određenim oksidacijskim stanjima oni mogu postati toksični jer imaju sposobnost bioakumulacije tj. nakupljanja u organizmu, bionerazgradivi su te se sporo izlučuju iz organizma, odnosno mogućnost detoksikacije im je ograničena. Neki metali poput Ca, Se i Zn u organizmu imaju ulogu kofaktora u enzimskoj katalizi, dok su elementi poput As, Cd, Hg i Pb otrovni.¹⁷

2.3. Spektrokemijska analiza

Spektroskopija je znanost koja se bavi proučavanjem interakcija elektromagnetskog zračenja i tvari dajući nam kvalitativne i kvantitativne informacije o uzorku. Elektromagnetsko zračenje predstavlja oblik energije čije se ponašanje može opisati valnim, odnosno čestičnim svojstvima. Klasična teorija zračenje opisuje kao val, dok kvantna teorija opisuje zračenje kao struju čestica određene energije. Elektromagnetsko zračenje može se opisati pomoću frekvencije ili valne duljine, a pregled odnosa frekvencije i valnih duljina prikazuje elektromagnetski spektar.^{18,19,20}

U spektru, energija zračenja povećava se s porastom frekvencije, a smanjuje s porastom valne duljine. Spektar elektromagnetskog zračenja možemo podijeliti na više područja čije granice nisu čvrsto definirane. U području najviše energije nalazi se γ -zračenje, a zatim slijede X-zračenje, ultraljubičasto (UV), vidljivo (VIS), infracrveno (IR) zračenje te mikrovalovi i na kraju, u području najniže energije, radiovalovi.

Kada govorimo o kvantitativnom mjerenju intenziteta elektromagnetskog zračenja pri jednoj ili više valnih duljina fotoelektričnim ili poluvodičkim detektorom govorimo o spektrometriji. Prema vrsti energijskih prijelaza spektrometrijske metode u analitičkoj kemiji mogu biti apsorpcijske, emisijske te luminescencijske. U rendgenskoj fluorescenciji dolazi do emisije zračenja te je primjer emisijske spektrometrijske metode. Također se mogu podijeliti i prema materiji koja je u interakciji s elektromagnetskim zračenjem na atomsku i molekulsku spektroskopiju.¹⁹

Današnja primjena pojma spektroskopskih metoda obuhvaća i tehnike i metode koje ne uključuju elektromagnetsko zračenje, a primjer je i spektrometrija masa.¹⁹

2.4. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS)

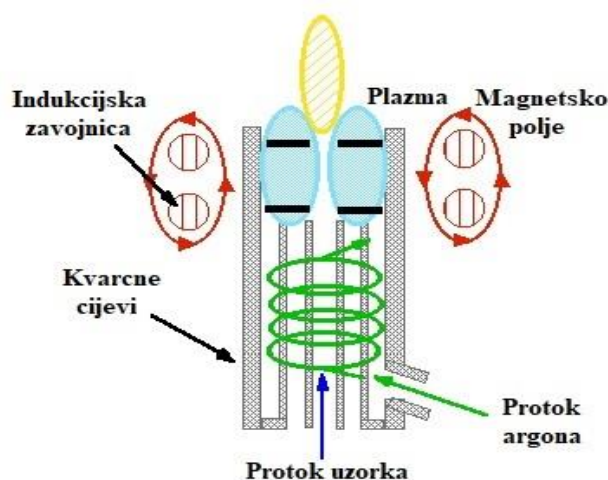
Spektrometrija masa (MS) iako u nazivu nosi riječ „spektrometrija“, ne temelji se na interakciji elektromagnetskog zračenja i tvari, već na ionizaciji i fragmentaciji uzorka.²⁰ Danas se spektrometrija masa koristi za određivanje elementnog sastava uzorka, kvalitativnog i kvantitativnog sastava smjesa, strukture organskih, anorganskih i bioloških molekula kao i izotopnog omjera atoma u uzorku.

Spektrometrija masa analitička je tehnika u kojoj se molekule analita ioniziraju nakon čega se nastali ioni u plinskoj fazi razdvajaju i detektiraju prema njihovom omjeru mase i

naboja (m/z). Najintenzivniji signal naziva se osnovni ili bazni signal te se u odnosu na njega preračunavaju intenziteti svih ostalih signala. Podaci spektrometrije masa obično se grafički prikazuju kao odnos relativnog intenziteta u odnosu na m/z . Izgled masenog spektra ovisi o vrsti analizatora masa i o načinu ionizacije molekula uzorka.²⁰

Tehnika ICP–MS postala je jedna od najvažnijih tehnika za elementnu analizu zbog svojih niskih granica detekcije za većinu elemenata, visokog stupnja selektivnosti te odlične preciznosti i točnosti. Tehnika ICP–MS kombinira induktivno spregnutu plazmu kao visoko temperaturni ionizacijski izvor sa spektrometrijom masa. ICP izvor služi kao ekscitacijski i ionizacijski izvor prevodeći analit u plinovite ione koji se razdvajaju i detektiraju u masenom spektrometru.²¹

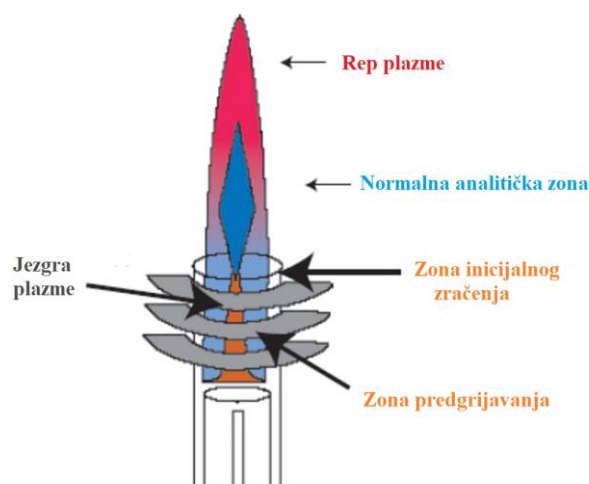
Plazma je ionizirani plin koji se sastoji od električki vodljive smjese elektrona te neutralnih i pozitivno nabijenih čestica. Smatra se posebnim stanjem materije, a može postići temperature od 6000 do 10000 K. Najčešće se koristi plemeniti plin argon koji u linijskom spektru ima svega nekoliko intenzivnih linija.²⁰



Slika 4. Shematski prikaz glavnih dijelova ICP izvora²³

Glavni dijelovi ICP izvora su plazma plamenik, induksijska zavojnica, sustav za regulaciju protoka argona i radiofrekvencijski generator (slika 4). Plazma plamenik sadrži tri koncentrične kvarcne cijevi kroz koje argon protječe različitim brzinama. Unutarnjom kvarcnom cijevi uz argon protječe i aerosol uzorka dok vanjskim protječe samo argon. Induksijska zavojnica smještena je pri vrhu plamenika te se sastoji od 2–5 namotaja bakrene cijevi omotanih oko kvarcnih cijevi, a potrebno ju je hladiti vodom ili zrakom.

Plazmu čini nekoliko zona, a svaka zona ima određeno temperaturno područje. Jezgra plazme postiže temperature do 10000 K, dok rep plazme postiže temperature oko 5300 K. Pored navedenih, zone plazme su i zona predgrijavanja, zona inicijalnog zračenja i normalna analitička zona kao što prikazuje slika 5.^{20,21,22}



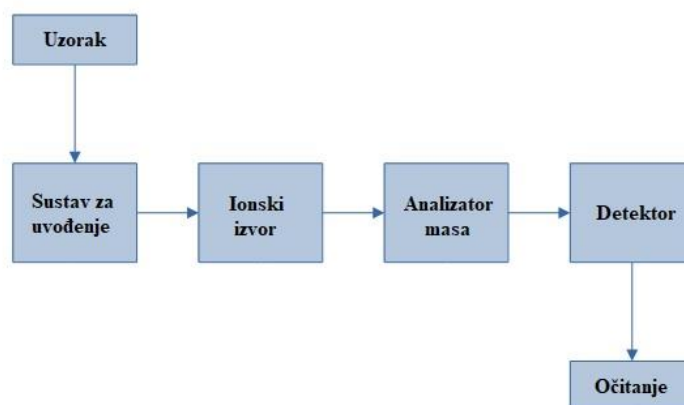
Slika 5. Zone plazme²⁴

Protjecanjem argona kroz plamenik, zavojnica pri vrhu plamenika priključuje se na radiofrekvencijski (RF) generator. RF generator stvara izmjeničnu struju u indukcijskoj zavojnici, a ona stvara izmjenično elektromagnetsko polje. Iskrenjem dolazi do izbacivanja slobodnih elektrona iz atoma argona. Nastali slobodni elektroni budu „uhvaćeni“ u magnetskom polju što uzrokuje njihovo ubrzavanje i daljnju ionizaciju te formiranje plazme. Efekt dodavanja energije zavojnice naziva se induktivno sprežanje. Nakon što se uzorak raspršuje, nastali aerosol se uključuje u tok argona. Aerosol putuje do plazme stvarajući kanal kroz središte izvora te prolazeći kroz induktivno spregnutu plazmu se ionizira. Ioni prolaze kroz središnji kanal plazme i ulaze u maseni spektrometar.^{20,21,22}

Spektar masa dobiven na ovaj način sastoji se od jednostavne serije izotopnih pikova za svaki prisutni element. Ovako dobiveni spektar koristi se za identifikaciju elemenata prisutnih u uzorku i za njihovo kvantitativno određivanje. Obično se kvantitativna analiza temelji na kalibracijskim krivuljama u kojima je omjer iona u analitu i onih u standardu prikazan kao funkcija koncentracije.²⁰

2.4.1. Instrumentacija

Glavni dijelovi spektrometra masa su sustav za uvođenje uzorka, izvor iona, analizator mase, detektor iona te računalo za obradu podataka. Slika 6 shematski navodi glavne dijelove spektrometra masa.



Slika 6. Shematski prikaz spektrometra masa²⁵

Sustav za uvođenje uzorka dovodi uzorak u ionizacijsku komoru uz minimalno narušavanje vakuuma i uspostavljanje određenog tlaka. Način uvođenja uzorka u spektrometar masa ovisi o karakteristikama uzorka i o načinu ionizacije. U ionizacijskoj komori koja predstavlja ionizacijski izvor, molekule analita se ioniziraju i fragmentiraju. Nastali ioni se usmjeravaju u analizator masa koji, ovisno o njegovoj vrsti i načinu rada, odjeljuje ione na temelju njihovog omjera mase i naboja (m/z) te ih tada usmjerava na detektor gdje se detektiraju. Dobiveni podatci se obrađuju u računalo dajući maseni spektar kao rezultat analize. U vezanom sustavu ICP–MS, ionizacijski je izvor ICP, a detekcijski je sustav MS. Kritični dio instrumentacije jest dio koja spaja izvor ICP koji radi pri atmosferskom tlaku sa spektrometrom masa koji zahtijeva tlak manji od 1022 Pa.²⁰ Ova sprega je omogućena sustavom ventila koji parcijalno prekidaju i uspostavljaju određeni tlak.²⁰

Iako je u ovom primjeru ICP izvor iona, za MS analizu kao ionski izvor može se koristiti ionizacija elektronima, kemijska ionizacija, ionizacija brzim atomima, matricom potpomognuta ionizacija uz desorpciju laserskim zračenjem (MALDI), termoraspršenje, elektroraspršenje i dr.^{20,21,22}

Nakon ionizacije dobiveni ioni moraju se odijeliti na temelju njihovog omjera m/z (gdje je m masa, a z naboj) te se u tu svrhu koristi jedan od osnovnih tipova analizatora masa: sektorski, kvadrupolni, ionska stupica, analizator koji mjeri vrijeme leta i Fourier–transformirana spektrometrija masa ionsko ciklotronske rezonancije.^{20,21,22}

Spektroskopske interferencije nastaju kada ionska vrsta u plazmi ima iste vrijednosti m/z kao i analizirani ion. Najozbiljnija interferencija u analizi tehnikom ICP–MS uključuje okside i hidrokside nastale iz samog analita, komponenata matrice, otapala ili plinova u plazmi, a pikovi tih vrsta mogu se preklapati s pikom jednog od iona analita. Stvaranje oksida ili hidroksida u plazmi ovisi o eksperimentalnim uvjetima kao što je sastav plina plazme, eliminacije kisika i učinkovitosti uklanjanja otapala. Neke spektroskopske interferencije mogu se smanjiti ili eliminirati pomoću masenog spektrometra visoke rezolucije, odnosno instrumenta s dvostrukim fokusiranjem, koji su puno skuplji od instrumenata koji se temelje na kvadrupolima.²⁰

Kvantitativna tehnika ICP–MS koristi kalibracijske metode s vanjskim standardom. Kako bi se nadoknadila moguća nestabilnost i utjecaj matrice, u otopine standarda i uzoraka dodaje se i interni standard. Interni standard je element kojeg nema u uzorcima te ima atomsku masu i ionizacijski potencijal blizu onih od analita. Dva elementa koji se najčešće rabe kao interni standardi su indij i rodij. Oba elementa daju ione koji se nalaze u središnjem dijelu raspona masa (^{115}In , ^{113}In , ^{103}Rh) te nisu prisutni u prirodnim uzorcima ili ih nalazimo u izuzetno niskim koncentracijama.²⁰

2.4.2. Značajke instrumentne metode

Više od 90% elemenata periodnog sustava moguće je detektirati tehnikom ICP–MS.²⁰ Maseni spektrometar karakterizira visoka osjetljivost, široki linearni raspon te izvrsne detekcijske granice u rasponu od 0,1 do 10 ppb za većinu elemenata. Niske detekcijske granice omogućuju detekciju vrlo niskih koncentracija elemenata te je relativna standardna devijacija uglavnom niža od 4%.²⁰ Ima mogućnost paralelnog određivanja više od 50 elemenata (multielementna analiza) te je uz kvalitativna, moguće raditi kvantitativna te semi–kvantitativna određivanja. Metoda je ekonomična za puno uzoraka ili elemenata.

Spektrometar masa moguće je povezati s drugim instrumentima u vezane sustave. Povezivanjem sustava odjeljivanja i sustava detekcije dobije se sustav veće osjetljivosti i

učinkovitosti. Primjer vezanja spektrometra masa u vezani sustav je i ICP–MS, a postoje i sustavi LC–MS, GC–MS, HPLC–MS te mnogi drugi načini povezivanja MS u vezani sustav. U takvim vezanim sustavima spektrometar masa ima funkciju detektora, a kromatograf sustava za dovođenje uzorka te razdvajanje komponenti smjese uzorka. Vezani sustavi imaju primjenu u analizi prirodnih spojeva i biomolekula, onečišćenja u gotovim proizvodima te analizi lijekova.

S druge strane spektrometrija masa ima određene zahtjeve i ograničenja. Cijena samog instrumenta je visoka. Tehnika je ograničena na <0,2% otopljene krutine i moguća je pojava spektralnih interferencija.²⁰ Glavni nedostatak ove tehnike je što zahtijeva prethodno prevođenje uzoraka u otopinu. Kada se radi o realnim uzorcima, iste je prethodno potrebno podvrgnuti raščinjavanju. Razgradnja uzorka najčešće se odvija u kiselom mediju u sustavu za mikrovalnu razgradnju. U navedenim situacijama gdje je potrebno raščinjavanje uzoraka, priprava uzoraka i analiza zahtijevaju više vremena.^{26,27}

2.5. Rendgenska fluorescencijska spektrometrija (XRF)

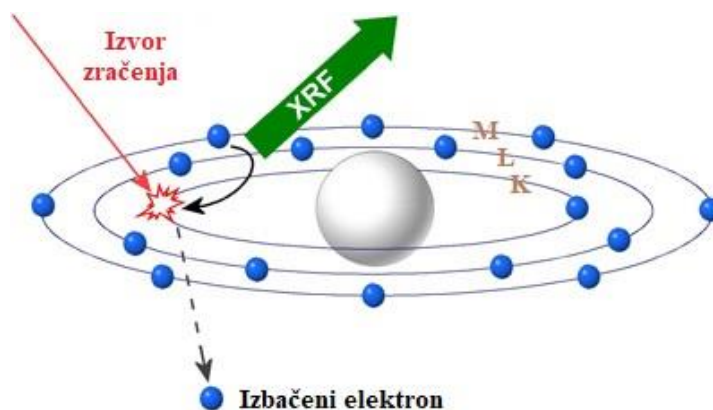
Rendgenska fluorescencijska spektrometrija temelji se na emisiji karakterističnog rendgenskog zračenja. Prilikom interakcija rendgenskog zračenja s tvarima, fluorescencija i raspršenje zračenja ovise o debljini (d), gustoći (ρ), sastavu tvari te energiji upadnog zračenja.²⁸

Radi se o nedestruktivnoj tehnici određivanja elemenata u krutim i tekućim uzorcima. Omogućuje brzu i simultanu multielementnu analizu te daje kvalitativne i kvantitativne informacije o uzorku. Prilikom kvantitativne analize koncentracija elemenata povezuje se s intenzitetom. Kod EDXRF tehnike gleda se površina ispod signala, a kod WDXRF tehnike visina signala. Rezultati analize ovise o kvaliteti kalibracijskih standarda čime se korištenjem odgovarajućeg standarda relativna pogreška smanji na <10%.²⁰

Povećanjem brige o zaštiti okoliša došlo je do povećanog interesa za analizu elemenata u tragovima čime se potaknuo ubrzani razvoj ove tehnike. Brigom za okoliš glavnu primjenu ima u određivanju elementnih sastojaka pedoloških ili geoloških uzoraka. Osim za analizu uzoraka iz okoliša, primjenu nalazi u metalurgiji, forenzici, farmaceutici, drvnoj i prehrambenoj industriji, analizi uzoraka hrane, umjetnina i antikviteta, kemikalija, tankih filmova, premaza i boja, polimera i plastike, nafte i naftnih derivata te cementa.^{20,28}

Zahtijeva minimalnu pripremu uzorka, ali uzorak mora biti reprezentativan. Ukoliko se radi o uzorku u čvrstom stanju ponekad je potrebno mljevenje i homogeniziranje nakon čega slijedi prešanje u pelete, pravljenje pastile, taljenje u kuglice ili direktno mjerenje. Ukoliko se radi o tekućini, moguće je napačavanje uzorka na podlogu ili mjerenje tekućeg uzorka u specijalnim lončićima.^{28,29,30}

Slika 7 opisuje princip na kojem se temelji tehnika XRF, a prikazuje atom s jezgrom u središtu i orbitalama, odnosno ljuskama koje ju okružuju.



Slika 7. Shematski prikaz principa na kojem se temelji XRF³¹

Najbliže jezgri nalazi se K–ljuska elektronske konfiguracije $1s^2$ koja može sadržavati do $2e^-$, zatim slijedi L–ljuska ($2s^2p^6$, $8e^-$), M–ljuska ($3s^2p^6d^{10}$, $18e^-$) i N–ljuska ($4s^2p^6d^{10}f^{14}$, $32e^-$). Prilikom analize uzorka iz okoliša u emisiju rendgenskog zračenja uključene su tri ljuske: K, L, i M. Najčešće izmjerene emisije rendgenskog zračenja potječu iz K– i L–ljuske, a samo metali s atomskim brojem većim od 57 imaju izmjerenu emisiju M–ljuske. Rezultat analize je emisijski spektar u kojem su prisutni pikovi višestrukih intenziteta generirani emisijom elektrona iz ljusaka K, L i M.^{20,28,32}

Upadno rendgensko zračenje pada na uzorak i dolazi do izbacivanja elektrona iz unutrašnje ljuske čime nastaju nestabilni ioni, a na njegovu se mjestu u ljusci stvara šupljina. Popunjavanjem šupljina unutarnje ljuske s elektronima vanjske ljuske, atom se vraća u stabilno stanje. Elektroni vanjske ljuske imaju viša energetska stanja od elektrona unutarnje ljuske pa prilikom popunjavanja nastale šupljine i prelaska iz vanjske ljuske u šupljinu unutrašnje ljuske, oni emitiraju energiju.^{20,28,32}

Prema shemi na slici 7 možemo vidjeti kako nakon pobude upadnim rendgenskim zračenjem dolazi do izbacivanja elektrona iz K–ljuske. Nastalu šupljinu popunjava elektron iz

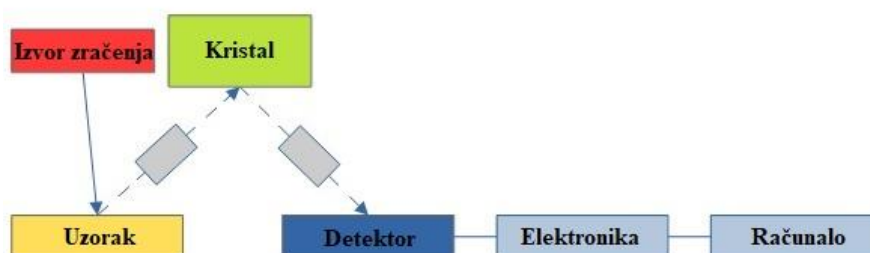
L-ljuske, a prelaskom elektrona iz L-ljuske u K-ljusku dolazi do emisije K_{α} -zračenja, odnosno nastaje fluorescencija rendgenskog zračenja. Moguće je popunjavanje šupljine i elektronom iz M-ljuske čime nastaje emisija K_{β} -zračenja. Međutim, prijelaz elektrona iz L-ljuske u K-ljusku je najučestaliji prijelaz.²⁰ Svaka karakterizirana rendgenska linija je definirana slovom K, L ili M koje označuje ljusku u kojoj nastaje originalna šupljina, a indeks α , β , γ označuju višu ljusku iz koje dolazi elektron koji popunjava šupljinu. Tako je K_{α} -linija produkt šupljine u K-ljuski popunjenoj s elektronom iz L ljuske. K_{β} linija produkt je šupljine u K ljusci koja je popunjena elektronom iz M-ljuske. K_{α} -prijelaz ima prosječno 6 do 7 puta veću vjerojatnost od K_{β} pa je K_{α} -linija otprilike 7 puta intenzivnija od K_{β} -linije za dani element, čineći K_{α} -liniju izborom za kvantitativne svrhe.^{20,28,32}

2.5.1. Instrumentacija

Izvor zračenja u XRF je rendgenska cijev. Katoda ima oblik spirale, najčešće od W, dok anoda može biti od različitih elemenata: Cu, Ni, Co, Fe, Mo i Ag te nije pod velikim naponom (20 kV–60 kV). Žarna nit rendgenske cijevi izrađuje se od W jer ima izrazito visoko talište stoga ne dolazi do prevelikog isparavanja ni trošenja katode. Elektroni iz užarene katode se ubrzavaju te bombardiraju anodu u prstenastom području gdje dolazi do stvaranja rendgenskog zračenja. Prozor od berilija omogućuje prolaz rendgenskih zraka iz rendgenske cijevi. Propušteno rendgensko zračenje pada na uzorak koji se nalazi u neposrednoj blizini. Budući da se osim u rendgensko zračenje, energija pretvara i u toplinu, anodu je ponekad potrebno hladiti kako se ne bi pregrijala i rastalila.^{20,28}

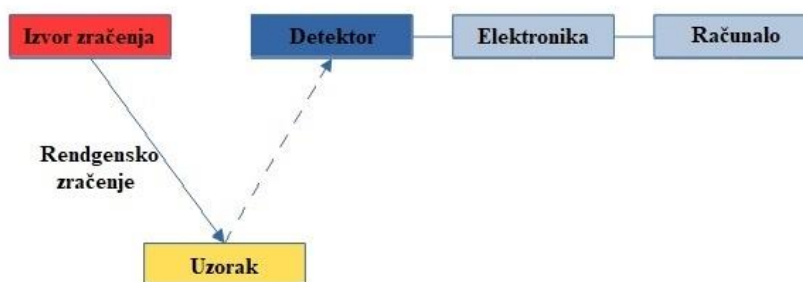
Razlikujemo dvije vrste rendgenske fluorescencije, a to su rendgenska fluorescencija uz disperziju energije (engl. *Energy Dispersive X-ray Fluorescence*, EDXRF) i rendgenska fluorescencija uz valnu disperziju (engl. *Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence*, WDXRF).²²

Raspon elemenata koje može detektirati tehnika WDXRF je od Be do U. Sustav za detekciju tehnike WDXRF obuhvaća kolimator, difrakcijski kristal i detektor. Slika 8 prikazuje shematski prikaz instrumentacije.

Slika 8. Shematski prikaz instrumenta za WDXRF³³

Rendgensko zračenje iz izvora pada na uzorak te dolazi do emisije rendgenskog zračenja. Rendgensko zračenje s uzorka zatim pada na kristal koji difraktira zračenje različitih energija i valnih duljina u različitim smjerovima. Difraktirano zračenje dolazi na detektor koji primljenu energiju pretvara u analitički signal. U analizi tehnikom WDXRF koristi se plinski ili scintilacijski detektor. Pomični dijelovi instrumenta su goniometar na koji je postavljen detektor i kristal. Tako imamo izvedbe instrumenta s pomičnim detektorom te instrumenta s većim brojem fiksnih detektora. Radi reduciranja pozadinskog zračenja i eliminacije linije koja potječe od anode rendgenske cijevi moguća je upotreba raznih filtera između izvora rendgenskog zračenja i uzorka. Ovom tehnikom osim simultanog načina mjerenja, prisutnost goniometra omogućuje i sekvencijalni način mjerenja. Osjetljivost i detekcijske granice su dobre za sve elemente, dok je rezolucija lošija za teže elemente.^{20,32,33}

S druge strane, EDXRF tehnika je slabije osjetljivosti, a detekcijske granice su lošije za elemente nižeg atomskog broja. Time tehnika EDXRF može detektirati nešto manje elemenata, u rasponu od Na do U. Bez obzira na to, rezolucija za lake i teške elemente je dobra. Kao što je prikazano na slici 9 rendgensko zračenje direktno pada na uzorak, a sekundarno zračenje detektira se uz razlučenje energija karakterističnog zračenja koje dolazi s uzorka.

Slika 9. Shematski prikaz instrumenta za EDXRF³⁴

Tehnika EDXRF koristi detektore u čvrstom stanju. Instrument nema pomičnih dijelova, a omogućuje samo simultani način mjerenja. Budući da raspršeno zračenje s izvora pojačava šum, za smanjenje šuma može se između uzorka i izvora postaviti sekundarna meta. Time raspršeno zračenje izvora ne dolazi do detektora te je ono približno monokromatsko, ali smanjenog intenziteta. Usporedno s WDXRF tehnikom, EDXRF tehnika ima kraće vrijeme snimanja i nižu cijenu uređaja.^{20,32,33}

Rentgenska fluorescencija uz disperziju energije moguća je na prijenosnim uređajima. Proizvedeni su tzv. prijenosni (terenski) rendgenski fluorescencijski analizatori (pXRF) koji omogućuju brzu i efikasnu *in situ* analizu.^{29,30} Elementi od He do Ne ne mogu se detektirati pomoću pXRF jer fluorescirajuće zračenje ima premalu energiju. Elementima niskog atomskog broja (npr. Cl, Ar, K, Ca) mogu se opaziti samo K–linije, a energije L–prijelaza ne mogu se detektirati jer su premale. Elementima srednjeg atomskog broja kao što su Ag, Cd i As mogu se opaziti i K– i L–linije, dok se elementima visokog atomskog broja (npr. Ba, Hg, Pb, U) mogu opaziti samo L–linije jer su vezne energije elektrona u K–ljusci previsoke.²⁸

2.5.2. Značajke instrumentne metode

XRF je brza, jeftina i jednostavna skenirajuća tehnika za multielementnu analizu. Ne zahtijeva pripremu uzoraka, ili je ona minimalna, a budući da se radi o nedestruktivnoj tehnici pogodna je, između ostalog, za analizu umjetnina i antikviteta. Moguća je kvalitativna i kvantitativna analiza te mjerenje ukupne koncentracije elementa neovisno o kemijskoj formi, iako za teže elemente ima bolje detekcijske granice (~1–10ppm). Uz odgovarajuću kalibraciju

instrumenta, relativna pogreška manja je od 10%, a ima i široki raspon linearnosti (1–1000ppm).^{28,29,30}

Prijenosni (terenski) rendgenski fluorescentni analizator (pXRF) smatra se analitičkim alatom za brzo *in situ* (na terenu) ili *ex situ* (u laboratoriju) određivanje koncentracija elemenata u različitim matricama. Prednost ove tehnike je određivanje koncentracija elemenata bez značajnije prethodne pripreme uzorka, zbog čega se koristi za brzo profiliranje na terenu te stjecanje uvida u prostornu raspodjelu elemenata i onečišćujućih žarišta.^{29,30}

S druge strane, tehnika XRF ima neka ograničenja i nedostatke, a vezana su uz detekcijske granice koje su više nego kod drugih spektrometrijskih tehnika. Alternativne analitičke tehnike kao što su ICP–AES i ICP–MS za određivanje koncentracija imaju granice detekcije ispod 1ppm.²⁰ Kritična dubina prodiranja za emisijsku fluorescenciju uzima u obzir maseni apsorpcijski koeficijent, gustoću i karakteristike instrumenta, a za neke elemente kao što je primjer olovo, ograničena je na gornji sloj. To zahtijeva savršeno homogeni uzorak, a samim time uzorak je osim uobičajene pripreme prešanih peleta ponekad potrebno pripremiti otapanjem ili razaranjem u kiselom mediju.²⁷

2.6. Primjer literaturnih izvora koji uspoređuju tehnike ICP–MS i XRF

Congiu i suradnici (2013) uspoređivali su tehnike ICP–MS i WDXRF za kvantitativnu analizu elemenata As, Cd, Cr, Ni i V na uzorcima sedimenata i tla. Korištena je razgradnja potpomognuta mikrovalnim zračenjem u kiselom mediju u prisutnosti dušične kiseline, fluorovodične kiseline i vodikova peroksida (16:1:2).²⁶ Usporedba podataka dobivenih XRF i ICP–MS pokazala je usporedivost masenih udjela za As, Cd, Ni i V u certificiranim referentnim materijalima TH2 i Sandy Clay 1. Navedeno potvrđuje primjenjivost obje tehnike za procjenu onečišćenja sedimenata i tla navedenim elementima. S druge strane, uočeno je odstupanje masenog udjela Cr u realnim uzorcima tla s točnosti od 32% detektiranom tehnikom XRF. Za realne uzorke sedimenta točnost Cr pokazuje preklapanje s certificiranim vrijednostima.²⁶ Amorosi i Sammartino (2011) opazili su nepotpuni analitički povrat Cr u uzorcima tla uz digestiju vodenom otopinom,³⁵ dok su Bettinelli i suradnici (2003) opazili potpunu točnost Cr u uzorcima sedimenata uz digestiju u sličnim uvjetima kao i Congiu.³⁶ Za uzorke stijena nema prijavljenih dobivenih podataka. Razlog dobivenih različitih točnosti Cr u tlima različitim metodama može se objasniti razlikama u izvoru onečišćenja, pH uzorka,

prisutnosti organskog ugljika, gline i dr.³⁷ Za realne uzorke iz okoliša poželjno je raditi više analitičkih tehnika obrade uzorka analizirajući elemente u tragovima u uzorcima iz okoliša.

Maliki i suradnici (2017) uspoređuju tehnike ICP–MS i pXRF pri određivanju masenih udjela Pb za 73 uzoraka tla uzetih sa šireg područja topionice olova smještene u južnom dijelu Australije.²⁷ Analiza tehnikom ICP–MS rađena je kako bi poslužila kao potvrda XRF analizi, odnosno kako bi se osigurala točnost. Prije ICP–MS analize, uzorci su podvrgnuti mikrovalno potpomognutoj digestiji u prisutnosti dušične i klorovodične kiseline (*aqua regia*), nakon koje je uzorcima dodana 0,1% dušična kiselina. Kao certificirani referentni materijal korišten je Montana 2711.²⁷ Mjerenje je rađeno s dva načina snimanja „rudarenje“ i „tlo“ u vremenu od 30 s po uzorku. Analizator XRF je bio kalibriran s referentnim standardom NIST 2780, Act RCRA te Montana soil 2711. Vrijednosti dobivenih masenih udjela olova pomoću obje tehnike poklapale su se s vrijednostima analiziranih standarda. Rezultati analize ICP–MS potvrdili su mogućnost upotrebe tehnike XRF za određivanje Pb u uzorcima tla. Tehnika XRF pokazala se kao pouzdana i brza alternativa za određivanje Pb u tlima budući da se sličan stupanj preciznosti može postići s obje tehnike. Iako tehnika XRF ima više detekcijske granice od tehnike ICP–MS, nije bilo značajnih razlika između ove dvije tehnike.²⁷ Pouzdanost i točnost tehnike pXRF pri određivanju masenih udjela Pb dokazuje i metoda 6200 koja bilježi odličnu usporedivost rezultata dobivenih različitim pXRF i certificiranim laboratorijskim vrijednostima za Pb te elemente As, Cu i Zn.³²

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

3.1.1. Kemikalije korištene u eksperimentalnom radu

- Dušična kiselina, HNO₃ (65%, *pro analysi*, Kemika, Zagreb, Hrvatska)
- Dušična kiselina, HNO₃ (65%, *supra pur*, Fluka, Steinheim, Švicarska)
- Fluorovodična kiselina, HF (48%, *pro analysi*, Kemika, Zagreb, Hrvatska)
- Klorovodična kiselina, HCl (36,5%, *pro analysi*, Kemika, Zagreb, Hrvatska)
- Borna kiselina, H₃BO₃, granule (Fluka, Steinheim, Švicarska)
- Standardna otopina indija, In, 1,000 ± 0,002 g L⁻¹ (Fluka, Steinheim, Švicarska)
- Destilirana deionizirana voda, Milli-Q

3.1.2. Standardne otopine korištene za kalibraciju

- Multielementna standardna otopina (Merck KGaA, Darmstadt, Njemačka)
- Multielementna standardna otopina, 100 ± 0,2 mg L⁻¹ (Analytika, Prag, Češka)
- Multielementna standardna otopina (Fluka, Steinheim, Švicarska)
- Jednoelementna standardna otopina U, 1,000 ± 0,002 g L⁻¹ (Aldrich, Milwaukee, WI, SAD)
- Jednoelementna standardna otopina Rb, 1,000 ± 0,002 g L⁻¹ (Aldrich, Milwaukee, WI, SAD)
- Jednoelementna standardna otopina Sb, 1,000 ± 0,002 g L⁻¹ (Analytika, Prag, Češka)
- Jednoelementna standardna otopina Sn, 1,000 ± 0,002 g L⁻¹ (Analytika, Prag, Češka)
- Jednoelementna standardna otopina Ag, 1,000 ± 0,002 g L⁻¹ (Fluka, Steinheim, Švicarska)
- Jednoelementna standardna otopina Sc, 20 ± 0,4 mg L⁻¹ (Analytika, Prag, Češka)

3.1.3. Certificirani referentni materijali (CRM) korišteni u eksperimentalnom radu

- NCS DC 73309 (poznat i kao GBW 07311) potočni sediment (engl. *Stream sediment*), China National Analysis Center for Iron and Steel, Peking, Kina)
- NCS DC 75301 (poznat i kao GBW 07314) obalni morski sediment (engl. *Offshore marine sediment*), China National Analysis Center for Iron and Steel, Peking, Kina
- Metranal–1 riječni sediment (engl. *River sediment*), Analytika, Prag, Češka

3.1.4. Instrumentacija

- Ahatni mlin
- Mikrovalna pećnica za digestiju uzoraka, *Multiwave 3000* (Anton Paar, Graz, Austrija)
- Spektrometar masa visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu (engl. *High resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry; HR-ICP-MS*), Element 2 (Thermo, Bremen, Njemačka)
- Autosampler ASX 510 (CETAC, SAD)
- Prijenosni (terenski) rendgenski fluorescencijski analizator (pXRF) *NITON* (model XL3t + GOLDD-900S He)

3.2. Priprema uzorka za analizu

Svi uzorci su sušeni u struji filtriranog zraka, prosijani kroz sito od 2 mm kako bi se uklonili tragovi šljunka i ostataka biljnog materijala, usitnjeni i homogenizirani pomoću ahatnog mlina i pohranjeni na sobnoj temperaturi do daljnje analize.

Usporedba analitičkih tehnika uključivala je certificirane referentne materijale i realne uzorke sedimenata i tla. Analizirana tri certificirana referentna materijala su sedimenti: potočni (NCS DC 73309), morski (NCS DC 75301) i riječni (Metranal–1).

3.2.1. Uzorkovanje

Uzorci sedimenata uzeti su sa šireg područja Novigradskog mora, tj. različitih dijelova estuarija rijeke Zrmanje. Za analizu su uzeta dva uzoraka sedimenta rijeke Zrmanje (S1 i S2) i tri uzorka sedimenta iz estuarija rijeke Zrmanje (S3, S4 i S5). Uzorci tla obuhvaćeni ovim istraživanjem predstavljaju presjek tla različitih karbonatnih udjela, a uključuju: uzorak crnog

tla (T1), uzorak crvenog tla (T2), dva uzorka boksitnog tla (T3 i T4) i uzorak pjeskovitog tla (T5). Uzorci su uzeti iz arhive Laboratorija za anorgansku geokemiju okoliša i kemodinamiku nanočestica s Instituta Ruđera Boškovića.

3.2.2. Digestija uzorka mikrovalnim zračenjem

Prije analize ICP–MS uzorke sedimenata i tla potrebno je podvrgnuti mikrovalno potpomognutoj razgradnji u zatvorenom sustavu uređaja *Multiwave* 3000. Razgradnja uzoraka odvijala se u kiselom mediju u dva koraka.

U svaku teflonsku posudu odvaži se 0,05 g uzorka. U prvom koraku, u teflonsku posudu, dodano je 4 mL dušične kiseline (65%, *pro analysi*), 1 mL klorovodične kiseline (36,5%, *pro analysi*) i 1 mL fluorovodične kiseline (48%, *pro analysi*). Postupno zagrijavanje trajalo je 20 minuta, a zagrijavanje pri maksimalnoj temperaturi od 230 °C još 30 minuta nakon čega je slijedilo hlađenje. U drugom koraku, u svaku teflonsku posudu s uzorkom dodano je 6 mL (40 g L⁻¹) borne kiseline. Postupno zagrijavanje u mikrovalnoj pećnici trajalo je 20 minuta, dok je zagrijavanje pri maksimalnoj temperaturi trajalo 20 minuta. Parametri mikrovalne razgradnje uzoraka primijenjeni u ovoj analizi prikazani su u tablici 1, a razlika između dva koraka bila je samo u vremenu zagrijavanja. Po završetku digestije, svaki uzorak je ohlađen i prenesen u prethodno očišćenu plastičnu odmjernu tikvicu od 100 mL i nadopunjen destiliranom deioniziranom vodom Milli–Q do oznake. Priređenoj otopini uzet je alikvot od 20 mL za potrebe daljnje analize.

Prije analize ICP–MS uzorci su razrijeđeni 10 puta, zakiseljeni s 2% (v/v) dušične kiseline (65%, *supra pur*) te je dodan 1 µg L⁻¹ indija kao interni standard. Odnosno, na 1 mL uzorka dodano je 8,7 mL Milli–Q vode, 200 µL dušične kiseline te 100 mL otopine indija.

Tablica 1. Program mikrovalnog razaranja uzoraka

| Korak | Temperatura (max) / °C | Vrijeme / min | Snaga / W |
|-------|------------------------|---------------|-----------|
| 1 | 230 | 50 | 1400 |
| 2 | 230 | 40 | 1400 |

Za potrebe analize tehnikom pXRF, uzorak nije potrebno prethodno razgraditi. Prije pXRF analize uzorci su priređeni u obliku prešanih peleta. Uzorak se odvaži u aluminijske posudice te tabletira primjenom hidrauličke preše.

3.3. Analiza uzoraka

Objema tehnikama rađena je multielementna analiza. Svim uzorcima analiziran je maseni udio 27 elemenata (Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ti, U, V i Zn).

3.3.1. Analiza uzoraka tehnikom ICP–MS

Multielementna analiza pripremljenih uzoraka provedena je upotrebom instrumenta HR–ICP–MS Element 2 koji je povezan s autosamplerom ASX 510. Radni parametri korišteni u svrhu kvantitativnog određivanja koncentracija elemenata u uzorcima sedimenata i tla prikazani su u tablici 2.

Kalibracijske krivulje dobivene su primjenom vanjske kalibracije s nizom odvojenih standardnih otopina, uključujući 0 (slijepa proba). Kalibracija instrumenta izvedena je pomoću multielementne standardne otopine (Merck KGaA, Njemačka) koja sadrži elemente: B, Ba, Co, Fe, Ga, In, K, Li, Lu, In, Rh, Sc, Tl, U i Y. Za kvantifikaciju odabranih elemenata istraživanja pripremljene su odvojene standardne otopine.

Standardne otopine za analizu elemenata u tragovima pripremljene su odgovarajućim razrjeđenjem multielementne standardne otopine (Analytika, Prag, Češka) koja sadrži Al, As, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, V i Zn. Također su dodane i standardne otopine za pojedine elemente: U, Rb, Sb i Sn. Standardi za Ag, Sc i Zr pripremljeni su kao zasebne pojedinačne standardne otopine.

Kalibracijske otopine pripremljene su pri koncentracijama od $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, $1 \mu\text{g L}^{-1}$ i $10 \mu\text{g L}^{-1}$ te sadrže sve elemente u tragovima osim Ag koji je pripremljen odvojeno u koncentracijama $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ i $1 \mu\text{g L}^{-1}$.

Za određivanje glavnih elemenata korištena je multielementna standardna otopina (Fluka, Njemačka) koja sadrži K, Mg i Ca. Standardi za kvantifikaciju glavnih elemenata pripremljeni su pri koncentraciji od 2mg L^{-1} i 4mg L^{-1} za Ca.

Tablica 2. Radni parametri za eksperiment HR–ICP–MS

| | |
|------------------------|--|
| Spektrometar | Element 2 (Thermo, Njemačka) |
| Plin nosioc | argon |
| Pomoćni plin | 0,85 L min ⁻¹ |
| Plin za uzorak | 1,063 L min ⁻¹ |
| RF snaga | 1200 W |
| Rezolucija (m/Δm) | Niska = 300, srednja = 4000, visoka = 10 000 |
| Plazmenik | Fasselov, 1,5 mm i.d. |
| Raspršivač | Micro Mist, AR40–1–F02, 0,2 mL min ⁻¹ (Glass Expansion) |
| Komora za raspršivanje | Twister, 50 mL, Cyclonic (Glass Expansion) |
| Broj pretraga | 12 za svaku rezoluciju |
| Uvođenje uzorka | Peristaltička pumpa povezana na automatski uzorkivač ASX 510, CETAC |

3.3.2. Analiza uzorka tehnikom pXRF

Primjena tehnike pXRF omogućuje kvantitativnu analizu više od 80 elemenata, od magnezija do uranija. Prilikom mjerenja korištena su dva načina snimanja: „rudarenje“ (engl. „*Mining mode*“) i „tlo“ (engl. „*Soil mode*“). Tijekom mjerenja, uzorak je pumpan plinom helija kako bi se bolje detektirali laganiji elementi poput Al, Mg, P i Si. Vrijeme mjerenja svakog uzorka bilo je 210 s.

Analiza pXRF provedena je pod voditeljstvom izv. prof. dr. sc. Mateja Dolenca na Katedri za mineralogiju, petrologiju i materijale, Geološkog odsjeka Prirodoslovno–tehničkog fakulteta u Ljubljani.

3.3.3. Točnost analitičkog postupka

Kontrola točnosti analitičkog postupka određena je na temelju analitičkog povrata (engl. *Recovery*) koji je izračunat prema formuli:

$$R = c_{\text{exp}} / c_{\text{std}}$$

gdje su c_{exp} i c_{std} izmjerena (eksperimentalna) i stvarna (standardna) količina analita u uzorku. Vrijednost analitičkog povrata izražava se u postotku (%).

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Usporedba analitičkih metoda

4.1.1. Kontrola kvalitete

Da bi se osigurala kontrola kvalitete potrebno je validirati metodu spektrometrije masa, ali i rendgenske fluorescencijske spektrometrije.

Točnost metode određena je analizom tri certificirana referentna materijala koji su podvrgnuti istoj pripremi i analizi kao i realni uzorci sedimenata i tla. Tri certificirana referentna materijala predstavljaju različita geološka područja: potočni (NCS DC 73309), morski (NCS DC 75301) i riječni sediment (Metranal-1). Točnost metode utvrđena je usporedbom rezultata dobivenih mjerenjem objema tehnikama (ICP-MS i pXRF) s certificiranim vrijednostima za navedena tri certificirana referentna materijala, a kontrola točnosti analitičkog postupka određena je na temelju analitičkog povrata.

Rezultati mjerenja masenih udjela 27 elemenata (Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ti, U, V i Zn) tehnikama ICP-MS i pXRF u navedenim certificiranim referentnim materijalima prikazani su u tablicama D1, D2 i D3 te diskutirani detaljnije u daljnjem tekstu.

4.1.2. Usporedba masenih udjela elemenata dobivenih tehnikama ICP-MS i pXRF za NCS DC 73309

Jedino certificirani referentni materijal NCS DC 73309 uključuje certificirane vrijednosti za sve elemente čije su vrijednosti masenih udjela uključene u ovo istraživanje.

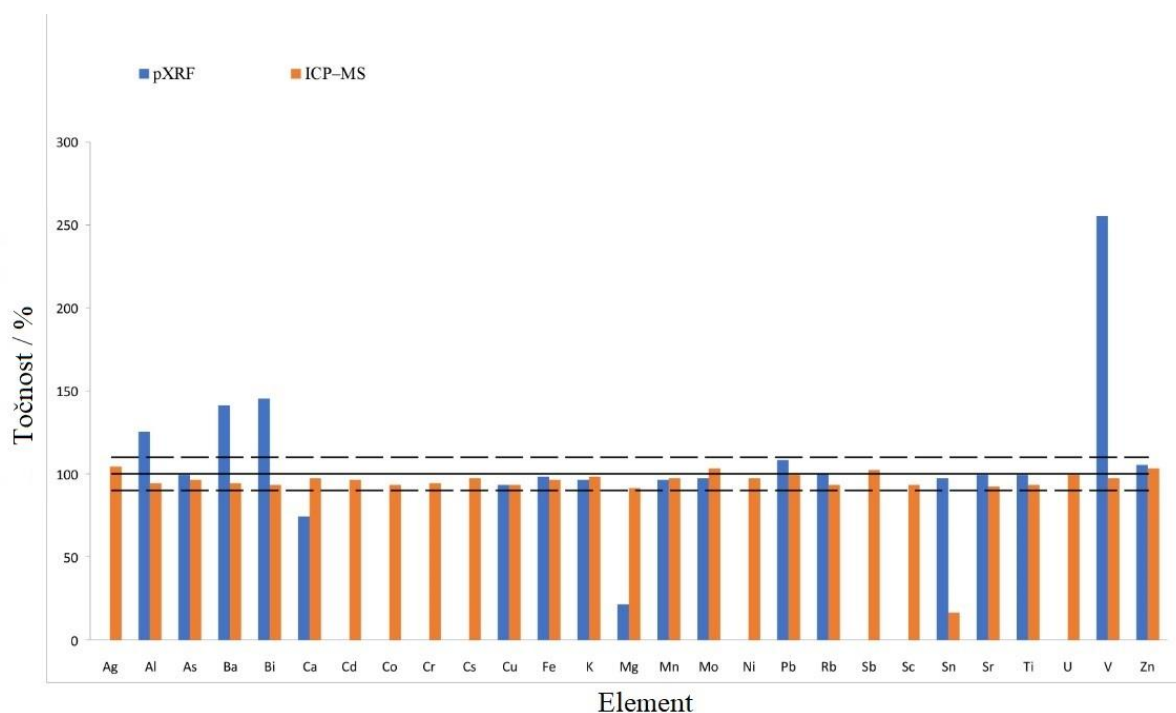
Za navedeni certificirani referentni materijal, maseni udjeli dobiveni analizom ICP-MS usporedivi su s certificiranim vrijednostima i njihovim pripadajućim nesigurnostima dajući točnost unutar intervala od 91% do 104% za sve izmjerene elemente, s izuzetkom Sn čija točnost iznosi svega 16%. Za potrebe preglednije usporedbe vrijednosti, masene koncentracije preračunate su u masene udjele. Maseni udio Sn ($61 \pm 5,8 \text{ mg kg}^{-1}$) značajno je niži od njegove certificirane vrijednosti ($370 \pm 37 \text{ mg kg}^{-1}$) te je zajedno s ostalim vrijednostima masenih udjela prikazan u tablici D1. U prirodi je Sn uglavnom prisutan kao mineral kasiterit, SnO_2 .³⁸ Iako SnO_2 posjeduje amfoterna svojstva, vruće i koncentrirane

kiseline i lužine slabo ga otapaju.^{38,39} Razlog detektiranog niskog masenog udjela Sn tehnikom ICP–MS proizlazi iz činjenice da se u mikrovalno potpomognutom razaranju nije otopio sav prisutan SnO₂ iz uzorka. Kositar se tako nije ionizirao, a time ni detektirao u spektrometru masa.

Maseni udio Sn u CRM NCS DC 73309 ($370 \pm 37 \text{ mg kg}^{-1}$) je za više od red veličine viši nego u druga dva analizirana certificirana referentna materijala: Metranal–1 ($8,75 \pm 1,74 \text{ mg kg}^{-1}$) i NCS DC 75301 u kojem Sn nije ni sadržan, kao i od onog koji se nalazi u prirodi. Općenito, ovaj CRM sadrži više masene udjele nekoliko elemenata uključujući: As, Bi, Cs, Mn, Pb, Rb, Sb, Sn i Ti, u usporedbi s druga dva certificirana referentna materijala. Prisutnost višeg masenog udjela metala ukazuje na njegovo značajno opterećenje metalima (engl. *metal loading*).

U slučaju mjerenja pomoću tehnike pXRF uočena su određena odstupanja između dva navedena načina snimanja: „rudarenje“ i „tlo“.

Načinom snimanja „rudarenje“, pXRF daje vrijednosti točnosti usporedive s onima dobivenim analizom ICP–MS te se one podudaraju i s certificiranim vrijednostima za većinu elemenata (As, Cu, Fe, K, Mn, Mo, Pb, Rb, Sr, Ti i Zn) kao što se može vidjeti na slici 10. Izuzetak su Al, Ba, Bi, Ca, Mg, Sn i V čije se vrijednosti masenih udjela i točnosti razlikuju te su prikazane u tablici 3. Maseni udjeli elemenata Al, Ba, Bi i V dobiveni pXRF su precijenjeni u usporedbi s certificiranim vrijednostima i masenim udjelima dobivenim analizom ICP–MS, s točnosti u rasponu od 125% do 255%. S druge strane, maseni udjeli Ca i Mg su podcijenjeni, s točnosti od 74% za Ca, odnosno 21% za Mg. Točnost Sn iznosi 97% te je maseni udio od 360 mg kg^{-1} usporediv s onim certificirane vrijednosti za Sn ($370 \pm 37 \text{ mg kg}^{-1}$). Ovim načinom snimanja, maseni udjeli Ag, Cd, Co, Cr, Cs, Ni, Sb, Sc i U određeni su ispod granica detekcije i nisu detektirani.

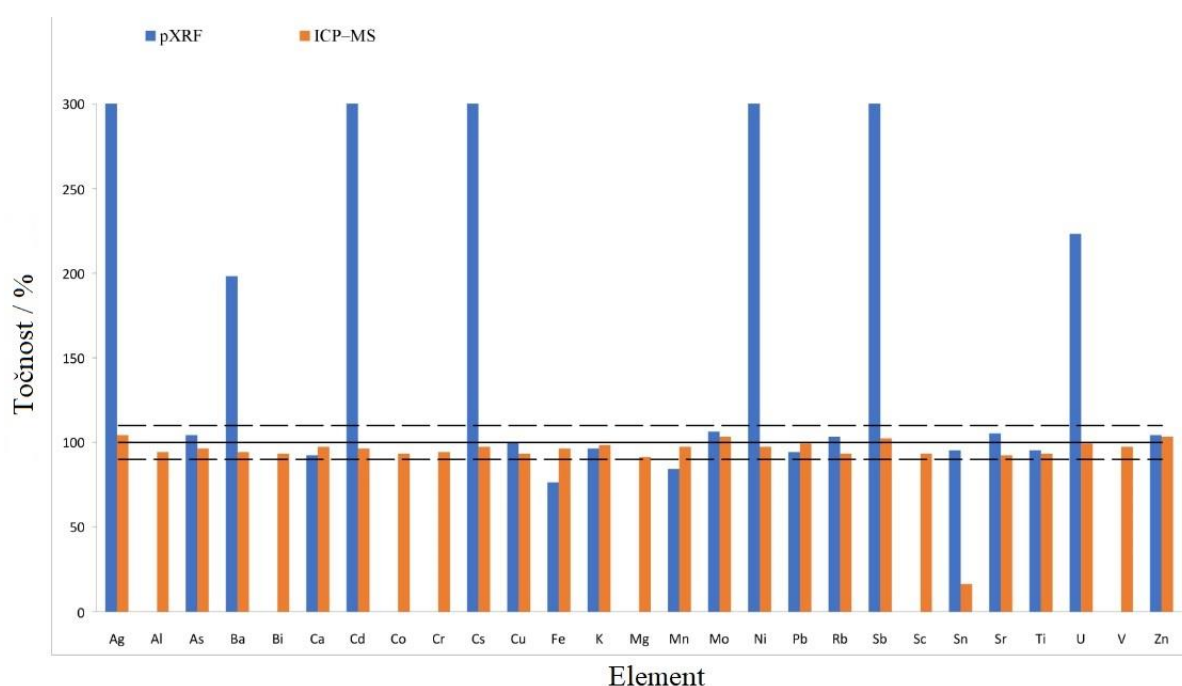


Slika 10. Usporedba točnosti dobivenih pomoću tehnika ICP–MS (narančasto) i pXRF načinom snimanja „rudarenje“ (plavo) za NCS DC 73309

Tablica 3. Usporedba masenih udjela elemenata dobivenih tehnikama ICP–MS i pXRF načinom snimanja „rudarenje“ za NCS DC 73309

| Element | pXRF | | ICP–MS | | Certificirana vrijednost |
|-----------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|--------------------------|
| | „Rudarenje“ | | | | |
| | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | R / % | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | R / % | $w / \text{mg kg}^{-1}$ |
| Ba | 368 | 141 | 245 ± 20 | 94 | 260 ± 17 |
| Bi | 72,7 | 145 | $46,5 \pm 3,2$ | 93 | 50 ± 4 |
| Sn | 360 | 97 | $61 \pm 5,8$ | 16 | 370 ± 37 |
| V | 120 | 255 | $45,5 \pm 2,0$ | 97 | 47 ± 3 |
| | $w / \text{g kg}^{-1}$ | R / % | $w / \text{g kg}^{-1}$ | R / % | $w / \text{g kg}^{-1}$ |
| Al | 68,8 | 125 | $51,6 \pm 3,5$ | 94 | $54,9 \pm 0,9$ |
| Ca | 2,50 | 74 | $3,25 \pm 0,2$ | 97 | $3,36 \pm 0,2$ |
| Mg | 0,79 | 21 | $3,40 \pm 0,2$ | 91 | $3,72 \pm 0,4$ |

Načinom snimanja „tlo“ maseni udjeli dobiveni pXRF analizom usporedivi su s masenim udjelima dobivenim analizom ICP–MS i certificiranim vrijednostima za As, Ca, Cu, K, Mo, Pb, Rb, Sr, Ti, Zn kao što možemo vidjeti na slici 11. Izuzetak su Ag, Ba, Cd, Cs, Fe, Mn, Ni, Sb, Sn i U čije su vrijednosti prikazane u tablici 4. Za Ag, Ba, Cd, Ni, Sb i U maseni udjeli dobiveni pXRF analizom precijenjeni su za faktor 2 do 9 u odnosu na one dobivene analizom ICP–MS, dok je maseni udio Cs za više od jednog reda veličine veći. Suprotno tome, maseni udjeli dobiveni ovim načinom snimanja za Fe i Mn su podcijenjeni, pružajući samo 76%, odnosno 84% očekivane certificirane vrijednosti. Ovim načinom snimanja maseni udjeli Al, Bi, Co, Cr, Mg, Sc i V određeni su ispod granica detekcije i nisu detektirani. Podatci za Sn, dobiveni pomoću oba načina snimanja tehnikom pXRF, podudaraju se s izuzetim certificiranim vrijednostima, dajući točnost od 97%, odnosno 95% (tablica 3 i 4) te potvrđuju da je maseni udio ovom tehnikom dobro određen.



Slika 11. Usporedba točnosti dobivenih pomoću tehnika ICP–MS (narančasto) i pXRF načinom snimanja „tlo“ (plavo) za NCS DC 73309

Tablica 4. Usporedba masenih udjela elemenata dobivenih tehnikama ICP–MS i pXRF načinom snimanja „tlo“ za NCS DC 73309

| Element | pXRF | | ICP–MS | | Certificirana vrijednost |
|-----------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|--------------------------|
| | „Tlo“ | | | | |
| | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | R / % | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | R / % | $w / \text{mg kg}^{-1}$ |
| Ag | 13,2 | >300 | $3,3 \pm 0,2$ | 104 | $3,2 \pm 0,4$ |
| Ba | 515 | 198 | 245 ± 20 | 94 | 260 ± 17 |
| Cd | 19,4 | >300 | $2,2 \pm 0,2$ | 96 | $2,3 \pm 0,2$ |
| Cs | 642 | >300 | $16,8 \pm 0,9$ | 97 | $17,4 \pm 0,8$ |
| Mn | 2092 | 84 | 2420 ± 100 | 98 | 2490 ± 84 |
| Ni | 90,1 | >300 | $13,9 \pm 1,0$ | 97 | $14,3 \pm 1,0$ |
| Sb | 57,8 | >300 | $15,2 \pm 1,1$ | 102 | $14,9 \pm 1,2$ |
| Sn | 352 | 95 | $61 \pm 5,8$ | 16 | 370 ± 37 |
| U | 20,3 | 223 | $9,0 \pm 0,6$ | 99 | $9,1 \pm 0,9$ |
| | $w / \text{g kg}^{-1}$ | R / % | $w / \text{g kg}^{-1}$ | R / % | $w / \text{g kg}^{-1}$ |
| Fe | 23,4 | 76 | $29,5 \pm 1,5$ | 96 | $30,7 \pm 0,6$ |

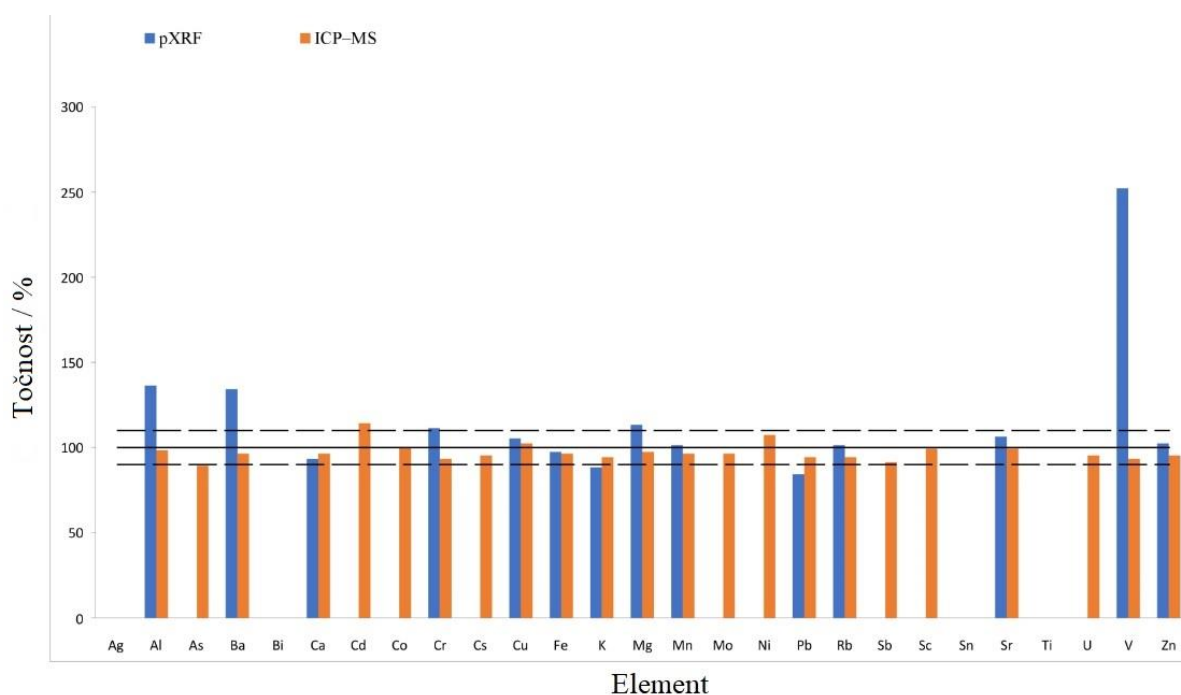
4.1.3. Usporedba masenih udjela elemenata dobivenih tehnikama ICP–MS i pXRF za NCS DC 75301

Za CRM NCS DC 75301 dostupne su certificirane referentne vrijednosti za sve ispitivane elemente osim Ag, Bi, Sn i Ti te će se maseni udjeli navedenih elemenata uspoređivati samo između dviju tehnika.

Za ovaj CRM, analizom ICP–MS dobivena je točnost u rasponu od 89% do 114% za sve izmjerene elemente osim Ag, Bi, Sn i Ti čiju točnost nije moguće izračunati. Dobiveni maseni udjeli svih elemenata su usporedivi s masenim udjelima certificiranih vrijednosti, uključujući i njihove pridružene nesigurnosti kao što možemo vidjeti na slici 12. Izuzetak su As i Cd. Maseni udio Cd je precijenjen s točnosti od 114%, dok maseni udio As, iako je podcijenjen s točnosti od 89%, ulazi u raspon certificiranih vrijednosti i njihovih pridruženih nesigurnosti (tablica 5). Slično prethodnom primjeru, maseni udjeli dobiveni tehnikom pXRF prikazuju određena odstupanja ovisno o korištenom načinu snimanja.

Načinom snimanja „rudarenje“, pXRF analiza daje točnost usporedivu s onom dobivenom analizom ICP–MS za elemente Ca, Cu, Fe, Mn, Rb, Sr, Ti i Zn. Izuzetak su elementi Al, Ba, Bi, Cr, K, Mg, Pb i V čije su vrijednosti prikazane u tablici 5. Podatci dobiveni pXRF analizom za Al, Ba, Cr, Mg i V su precijenjeni u usporedbi s certificiranim podacima i onim dobivenim analizom ICP–MS, s točnosti u rasponu između 111% i 252%. Vrijednosti dobivene za Cr i Mg pXRF analizom neznatno su više od certificiranih vrijednosti i onih dobivenih tehnikom ICP–MS s točnosti od 111% za Cr i 113% za Mg. Maseni udjeli K i Pb su podcijenjeni s točnosti od 88% za K i 84% za Pb. Budući da se ne radi o velikom odstupanju, vrijednosti točnosti Cr, K, Mg i Pb optimizacijom bi se mogle poboljšati kako bi tehnika pXRF dala točnije rezultate.

Iako za Bi i Ti certificirane vrijednosti nisu dostupne, već su uspoređivane samo između dviju tehnika. Maseni udio Bi dobiven pXRF analizom veći je za red veličine od masenog udjela dobivenog analizom ICP–MS. S druge strane, maseni udio Ti dobiven pXRF analizom usporediv je s onim dobivenim analizom ICP–MS. Maseni udio Ag, As, Cd, Co, Cs, Mo, Ni, Sb, Sc, Sn i U je ispod granica detekcije i elementi nisu detektirani.



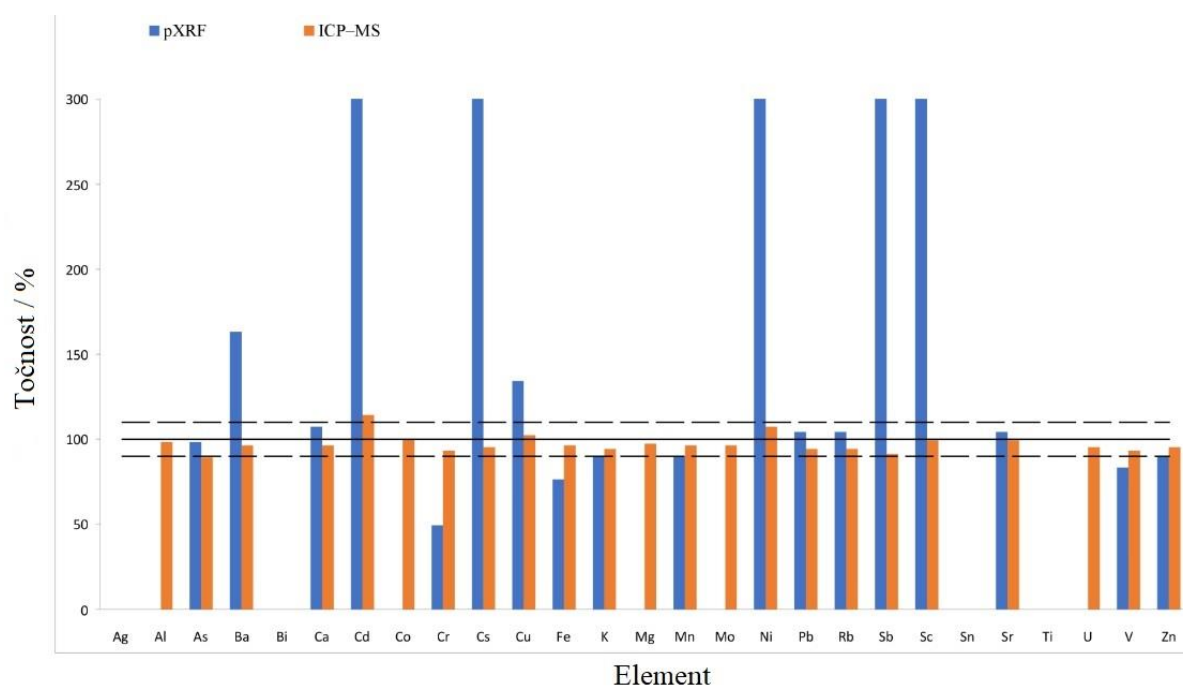
Slika 12. Usporedba točnosti dobivenih pomoću tehnika ICP–MS (narančasto) i pXRF način snimanja „rudarenje“ (plavo) za NCS DC 75301

Tablica 5. Usporedba masenih udjela elemenata dobivenih tehnikama ICP–MS i pXRF načinom snimanja „rudarenje“ za NCS DC 75301

| Element | pXRF | | ICP–MS | | Certificirana vrijednost |
|-----------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|--------------------------|
| | „Rudarenje“ | | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | R / % | $w / \text{mg kg}^{-1}$ |
| | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | R / % | | | |
| As | ND | – | $9,15 \pm 0,6$ | 89 | $10,3 \pm 2,9$ |
| Ba | 568 | 134 | 410 ± 30 | 96 | $425 \pm 42,5$ |
| Bi | 16,8 | – | $0,40 \pm 0,02$ | – | – |
| Cd | ND | – | $0,23 \pm 0,02$ | 114 | $0,2 \pm 0,08$ |
| Cr | 95,5 | 111 | $79,8 \pm 3,4$ | 93 | $86 \pm 8,1$ |
| K | 21,9 | 88 | $23,3 \pm 1,2$ | 94 | $24,8 \pm 3,0$ |
| Pb | 20,9 | 84 | $23,6 \pm 1,0$ | 94 | 25 ± 8 |
| V | 260 | 252 | $95,6 \pm 4,9$ | 93 | 103 |
| | $w / \text{g kg}^{-1}$ | R / % | $w / \text{g kg}^{-1}$ | R / % | $w / \text{g kg}^{-1}$ |
| Al | 94 | 136 | $67,5 \pm 2,5$ | 98 | $69,2 \pm 2,3$ |
| Mg | 17,0 | 113 | $14,5 \pm 0,5$ | 97 | $15,0 \pm 1,1$ |
| Ti | 5,07 | – | $4,75 \pm 0,2$ | – | – |

ND – nije detektirano

Načinom snimanja „tlo“, maseni udjeli dobiveni pXRF analizom usporedivi su s masenim udjelima dobivenim analizom ICP–MS i s certificiranim vrijednostima za As, Ca, K, Mn, Pb, Rb, Sr, Ti i Zn. Slično kao i kod rezultata CRM NCS DC 73309 dobivenih načinom snimanja „tlo“, maseni udjeli dobiveni pXRF analizom za Ba, Cd, Cs, Cu, Ni, Sb i Sc precijenjene su za jedan do dva reda veličine u usporedbi s masenim udjelima dobivenim analizom ICP–MS i vrijednostima referentnih materijala (tablica 6). Navedene usporedbe vrijednosti dviju tehnika grafički su prikazane na slici 13. Za elemente Ag, Sn i Ti certificirane vrijednosti nisu dostupne te iako su za Ti maseni udjeli pXRF i ICP–MS analize usporedivi, za Ag i Sn nisu. Maseni udjeli Ag i Sn dobiveni tehnikom pXRF za red veličine su veći od onih dobivenih analizom ICP–MS. Suprotno tome, maseni udjeli dobiveni ovim načinom snimanja za Cr, Fe i V su podcijenjeni, pružajući točnost od samo 49% za Cr, 76% za Fe i 83% za V što je vidljivo i u tablica 6. Maseni udio Al, Bi, Co, Mg, Mo i U je ispod granica detekcije i elementi nisu detektirani.



Slika 13. Usporedba točnosti dobivenih pomoću tehnika ICP-MS (narančasto) i pXRF načinom snimanja „tlo“ (plavo) za NCS DC 75301

Tablica 6. Usporedba masenih udjela elemenata dobivenih tehnikama ICP–MS i pXRF načinom snimanja „tlo“ za NCS DC 75301

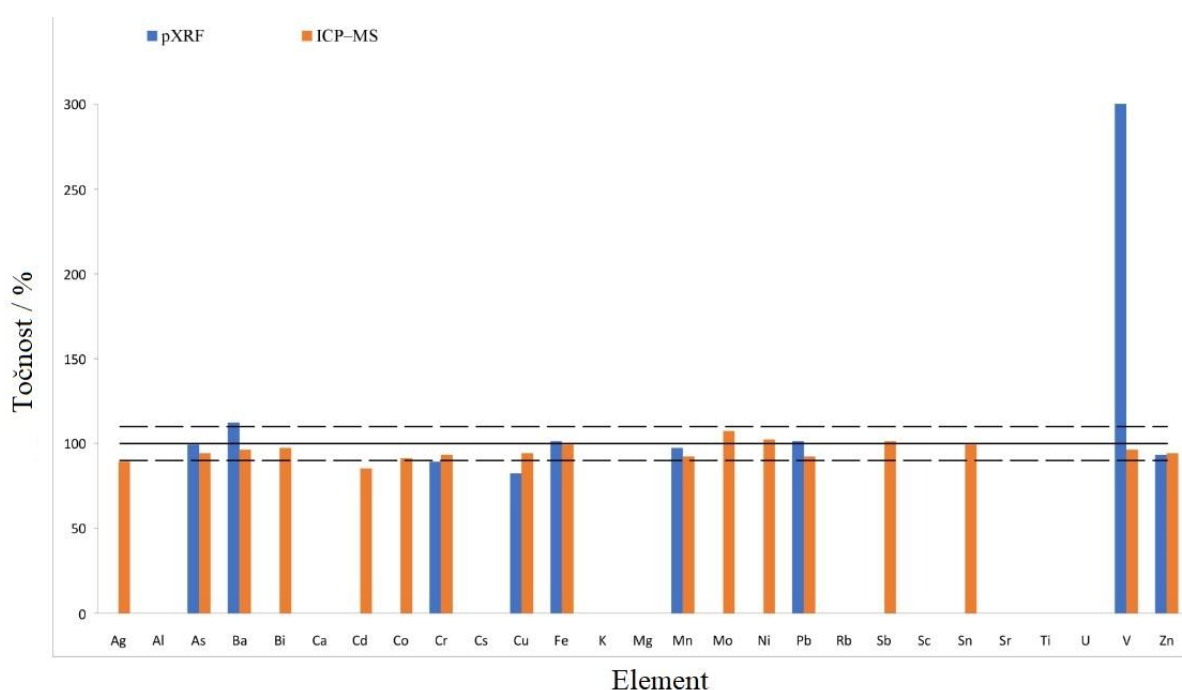
| Element | pXRF | | ICP–MS | | Certificirana vrijednost |
|-----------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|--------------------------|
| | „Tlo“ | | | | |
| | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | R / % | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | R / % | $w / \text{mg kg}^{-1}$ |
| Ag | 6,14 | – | $0,62 \pm 0,10$ | – | – |
| Ba | 693 | 163 | 410 ± 30 | 96 | $425 \pm 42,5$ |
| Cd | 16,1 | >300 | $0,23 \pm 0,02$ | 114 | $0,2 \pm 0,08$ |
| Cr | 41,8 | 49 | $79,8 \pm 3,4$ | 93 | $86 \pm 8,1$ |
| Cs | 710 | >300 | $7,8 \pm 0,4$ | 95 | 8,2 |
| Cu | 41,8 | 134 | $31,6 \pm 1,2$ | 102 | $31 \pm 8,6$ |
| Ni | 104 | >300 | $36,7 \pm 1,4$ | 107 | $34,3 \pm 8,2$ |
| Sb | 52,7 | >300 | $1,3 \pm 0,1$ | 91 | 1,4 |
| Sc | 95,5 | >300 | $12,4 \pm 0,7$ | 99 | 12,5 |
| Sn | 34,9 | – | $3,0 \pm 0,5$ | – | – |
| V | 85,8 | 83 | $95,6 \pm 4,9$ | 93 | 103 |
| | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | R / % | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | R / % | $w / \text{mg kg}^{-1}$ |
| Fe | 28,5 | 76 | $36,1 \pm 1,2$ | 96 | $37,5 \pm 1,9$ |
| Ti | 4,81 | – | $4,75 \pm 0,2$ | – | – |

4.1.4. Usporedba masenih udjela elemenata dobivenih tehnikama ICP–MS i pXRF za Metranal–1

Za certificirani referentni materijal Metranal–1 zabilježeno je samo 17 elemenata, a elementi koji nisu sadržani su Al, Ca, Cs, K, Mg, Rb, Sc, Sr, Ti i U. Maseni udjeli određeni tehnikom ICP–MS daju točnosti u rasponu od 85% do 107% te su svi maseni udjeli usporedivi s certificiranim vrijednostima. Izuzetak su maseni udjeli Ag i Cd. Iako su manje točnosti od 89% za Ag i 85% za Cd (tablica 7), gledajući vrijednosti masenih udjela dobivenih analizom ICP–MS te certificirane vrijednosti i njihove pridružene nesigurnosti, možemo ih smatrati usporedivima.

Način snimanja „rudarenje“ daje točnost usporedivu s onom dobivenom analizom ICP–MS i certificiranim vrijednostima za As, Fe, Mn, Pb i Zn. Maseni udjeli Ba, Cr i Cu

pokazuju manja odstupanja između vrijednosti dobivenih ICP–MS i pXRF tehnikom kao što možemo vidjeti na slici 14 i tablici 7. U slučaju Ba, iako točnost iznosi 112%, dobivena vrijednost masenog udjela, iako precijenjena, ulazi u raspon certificiranih vrijednosti i njihovih pridruženih nesigurnosti. Maseni udjeli Cr i Cu dobiveni tehnikom pXRF su podcijenjeni u usporedbi s onima dobivenim analizom ICP–MS i certificiranim vrijednostima (točnost Cr iznosi 89%, a Cu 82%). Maseni udio V dobiven pXRF tehnikom 3 puta je veći od certificirane vrijednosti s lošom točnošću od 349%. Zbog manjih odstupanja od certificiranih vrijednosti, optimizacijom bi se tehnikom pXRF mogle dobiti točnije vrijednosti za Ba, Cr i Cu, dok se maseni udio V ne može točno odrediti tehnikom pXRF. Certificirane vrijednosti za Al, Ca, K, Mg, Rb, Sr, i Ti nisu dostupne, međutim obje tehnike dale su usporedive vrijednosti masenih udjela. Maseni udio Ag, Bi, Cd, Co, Cs, Mo, Ni, Sb, Sc, Sn i U je ispod granica detekcije i elementi nisu detektirani.



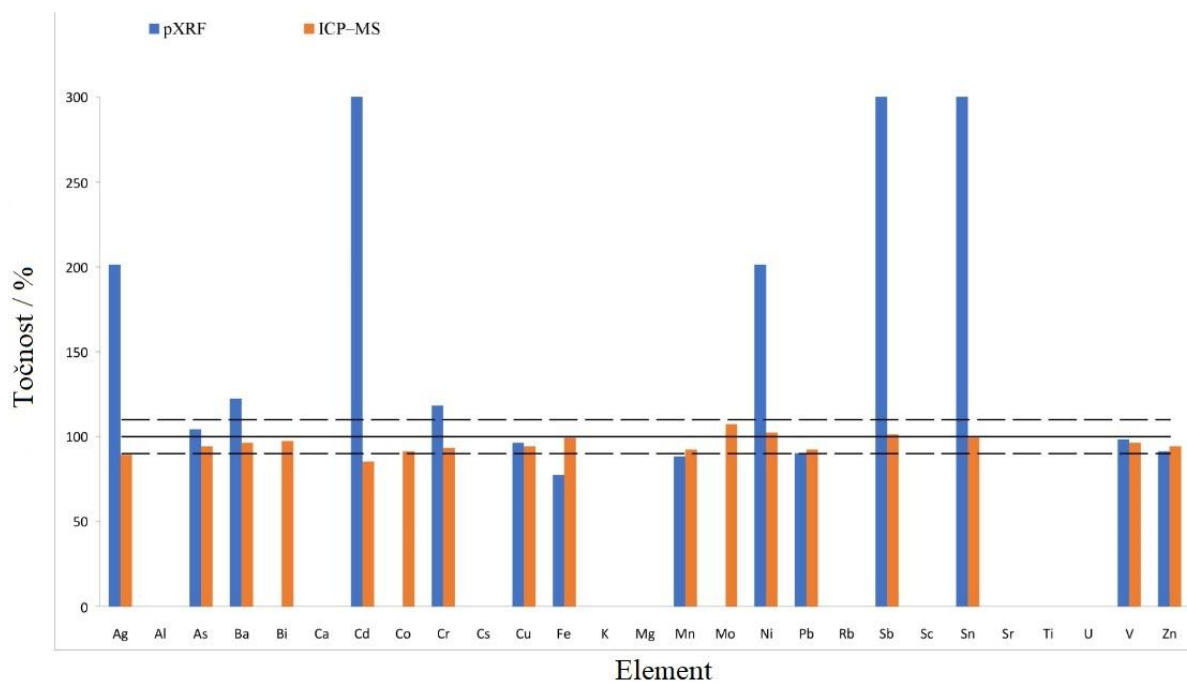
Slika 14. Usporedba točnosti dobivenih pomoću tehnika ICP–MS (narančasto) i pXRF s načinom snimanja „rudarenje“ (plavo) za Metranal–1

Tablica 7. Usporedba masenih udjela elemenata dobivenih tehnikama ICP–MS i pXRF način snimanja „rudarenje“ za Metranal–1

| Element | pXRF | | ICP–MS | | Certificirana vrijednost |
|-----------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|--------------------------|
| | „Rudarenje“ | | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | R / % | |
| | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | R / % | | | $w / \text{mg kg}^{-1}$ |
| Ag | ND | – | $2,77 \pm 0,18$ | 89 | $3,1 \pm 0,38$ |
| Ba | 584 | 112 | 501 ± 25 | 96 | 522 ± 104 |
| Cd | ND | – | $2,64 \pm 0,15$ | 85 | $3,1 \pm 0,68$ |
| Cr | 105 | 89 | $110 \pm 5,6$ | 93 | 118 ± 12 |
| Cu | 79,9 | 82 | $91 \pm 4,2$ | 94 | $97 \pm 10,0$ |
| V | 255 | 349 | $70,3 \pm 2,7$ | 96 | $73 \pm 10,2$ |

ND – nije detektirano

Načinom snimanja „tlo“, maseni udjeli dobivene analizom pXRF su usporedivi s masenim udjelima dobivenim analizom ICP–MS za elemente As, Ca, Cu, Pb, Rb, Sr, Ti, V i Zn. Maseni udjeli Ba i Cr dobiveni pXRF analizom precijenjeni su u usporedbi s certificiranim vrijednostima i vrijednostima analize ICP–MS, s točnošću od 122% i 118%, dok su maseni udjeli Ag, Cd, Ni i Sn dobiveni pomoću pXRF precijenjeni faktorom 2 do 4 u usporedbi s onima dobivenim ICP–MS analizom i certificiranim vrijednostima, a maseni udio Sb za red veličine je veći (tablica 8). Maseni udio Cs je također za više od reda veličine veći od onog dobivenog analizom ICP–MS, međutim nisu dostupne certificirane vrijednosti za usporedbu. Maseni udjeli Fe i Mn su podcijenjeni (točnost iznosi 77%, odnosno 88%) u usporedbi s vrijednostima dobivenim tehnikom ICP–MS i certificiranim vrijednostima (tablica 8). Iako o Rb, Sr i Ti certificirane vrijednosti nisu dostupne, obje metode dale su slične vrijednosti njihovih masenih udjela. Za Ca i K maseni udjeli dobiveni pXRF neznatno su veći od onih dobivenih analizom ICP–MS. Sve navedeno je i grafički prikazano na slici 15. Maseni udio Al, Bi, Co, Mg, Mo, Sc i U je ispod granica detekcije i elementi nisu detektirani.



Slika 15. Usporedba točnosti dobivenih pomoću tehnika ICP–MS (narančasto) i pXRF načinom snimanja „rudarenje“ (plavo) za Metranal–1

Tablica 8. Usporedba masenih udjela elemenata dobivenih tehnikama ICP–MS i pXRF načinom snimanja „rudarenje“ za Metranal–1

| Element | pXRF | | ICP–MS | | Certificirana vrijednost |
|-----------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|--------------------------|
| | „Tlo“ | | | | |
| | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | R / % | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | R / % | $w / \text{mg kg}^{-1}$ |
| Ag | 6,22 | 201 | $2,77 \pm 0,18$ | 89 | $3,10 \pm 0,38$ |
| Ba | 639 | 122 | 501 ± 25 | 96 | 522 ± 104 |
| Cd | 12,3 | >300 | $2,65 \pm 0,15$ | 85 | $3,1 \pm 0,68$ |
| Cr | 139 | 118 | $110 \pm 5,6$ | 93 | 118 ± 12 |
| Cs | 538 | – | $7,8 \pm 0,5$ | – | – |
| Ni | 90,3 | 201 | $45,7 \pm 2,2$ | 102 | $45 \pm 8,2$ |
| Rb | 89,9 | – | $84,7 \pm 5,6$ | – | – |
| Sb | 39,8 | >300 | $2,54 \pm 0,2$ | 101 | $2,52 \pm 0,50$ |
| Sn | 35,0 | >300 | $8,62 \pm 0,5$ | 99 | $8,75 \pm 1,74$ |
| Sr | 179 | – | 171 ± 11 | – | – |
| | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | R / % | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | R / % | $w / \text{mg kg}^{-1}$ |
| Ca | 31,0 | – | $23,1 \pm 0,5$ | – | – |
| Fe | 21,9 | 77 | $28,1 \pm 1,2$ | 99 | $28,5 \pm 3,8$ |
| K | 18,1 | – | $15,0 \pm 0,5$ | – | – |
| Mn | 1,2 | 88 | $1,26 \pm 0,05$ | 92 | $1,37 \pm 0,14$ |
| Ti | 3,92 | – | $3,38 \pm 0,2$ | – | – |

4.1.5. Realni uzorci

Sedimenti nastaju trošenjem stijena djelovanjem vode i vjetra te utjecajem sunčeva zagrijavanja kroz duži vremenski period. S druge strane, tlo ne sadrži samo mineralnu komponentu već i razgrađeni organski materijal (humus). Budući da se sedimenti i tlo razlikuju u sastavu i strukturi, očekivane su i razlike u masenim udjelima pojedinih metala u njihovim uzorcima. Također su očekivane i međusobne razlike u masenim udjelima pojedinih elemenata između različitih uzoraka tla, kao i između različitih uzoraka sedimenata. Ispitivani realni uzorci sedimenta zbog visokog udjela Ca relativno su neopterećeni u usporedbi sa sedimentima npr. Baltika. Odnosno, imaju jako puno karbonatne komponente koja nije

opterećena metalima, a malo glinovite komponente koja je obično opterećena metalima. U tablicama 9, 10, 11 i 12 prikazani su maseni udjeli analiziranih elemenata za 5 realnih uzoraka sedimenta (S1, S2, S3, S4 i S5) i 5 realnih uzoraka tla (T1, T2, T3, T4 i T5). Obje tehnike primjenjive su za multielementnu analizu, međutim kod analize realnih uzoraka uočene su brojne razlike između dobivenih masenih udjela.

Na primjeru realnih uzoraka vidimo da tehnikom ICP–MS nije bilo problema pri određivanju masenih udjela elemenata u sedimentima i tlima. S druge strane, tehnikom pXRF, načinom snimanja „tlo“ određeni elementi poput Co, Mo, Sc, U nisu detektirani. Načinom snimanja „rudarenje“ tehnika pXRF dala je lošije rezultate budući da nije detektirala veći broj elemenata poput As, Bi, Co, Cr, Cu, Mo i Ni.

Usporedbom rezultata analize ICP–MS i pXRF načinom snimanja „tlo“ pet realnih uzorka tla (tablica 9) vidljivo je da jedino elementi As, Fe, Pb, Rb i Sr daju usporedive vrijednosti. Vrijednosti Co, Mo, Sc i U dobivene analizom pXRF većinom nisu detektirane. Iako, za jedan uzorak gdje su detektirane, vrijednosti Co i U bile su do reda veličine veće od onih dobivenih analizom ICP–MS. S druge strane, za uzorak T4 u kojem je detektirana vrijednost Mo, ona bila je usporedive vrijednosti onoj dobivenoj analizom ICP–MS. Dobivene vrijednosti za elemente Ag, Ba, Ni su za red veličine veće od onih dobivenih analizom ICP–MS, dok su za Cd, Sb i Sn do dva reda veličine veće. Za elemente Ca, Cr, Cu, K i Mn detektirane su vrijednosti veće 2 – 8 puta. Ti i V daju različite vrijednosti, neke su usporedive, neke niže, a neke više. Za element Zn dobivene su niže vrijednosti usporedno s analizom ICP–MS. Niti za jedan uzorak tla nisu dobiveni usporedivi rezultati za sve elemente, a najviše su se razlikovali dobiveni maseni udjeli Ba, Cr i Mn između dviju tehnika. Uzorci T3 i T4 su uzorci boksitnog tla i njihovi maseni udjeli elemenata su se najviše razlikovali između dviju tehnika. Također, uzorci T3 i T4 imaju više masene udjele svih elemenata od ostalih ispitivanih vrsta tla.

Usporedbom rezultata analize ICP–MS i pXRF načinom snimanja „rudarenje“ za pet realnih uzorka tla (tablica 10) vidimo da su maseni udjeli svih elemenata dobiveni analizom pXRF uglavnom viši do reda veličine u usporedbi s masenim udjelima dobivenim analizom ICP–MS. Tehnika pXRF nije detektirala Co ni u jednom realnom uzorku tla, a također i za pojedine uzorke tla nije detektirala vrijednosti elemenata As, Bi, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, V i Zn. Usporedivi rezultati dobiveni su jedino za elemente As, Pb i Rb.

Usporedbom rezultata analize ICP–MS i pXRF načinom snimanja „tlo“ za pet realnih uzorka sedimenta (tablica 11) vidimo da jedino elementi Fe, Pb, Rb, Sr i V daju usporedive vrijednosti. Analizom pXRF Mo i U nisu detektirani niti u jednom uzorku. Metal Co također nije detektiran u većini uzoraka, a jedina vrijednost dobivenog masenog udjela je za red veličine veća od one dobivene analizom ICP–MS. Metal Cr u dva uzorka nije detektiran, dok su za druga dva uzorka dobiveni maseni udjeli bili usporedivi. Maseni udjeli Ag, As, Cd, Ni i Sn dobiveni analizom pXRF veći su za red veličine od onih dobivenih analizom ICP–MS, dok su maseni udjeli Sb i Sc do dva reda veličine veći. S druge strane, analizom pXRF Zn je određen u nižim vrijednostima nego s analizom ICP–MS. Za Ba, Ca, K i Ti utvrđene su 2–5 puta veći maseni udjeli nego oni dobiveni analizom ICP–MS.

Usporedbom rezultata analize ICP–MS i pXRF načinom snimanja „rudarenje“ za pet realnih uzorka sedimenta (tablica 12) vidimo da jedino elementi Mn, Pb, Rb i Sr daju usporedive vrijednosti. Analizom pXRF nisu detektirani Co, Cu i Mo u svih pet uzoraka sedimenta. Maseni udjeli As, Cr i Ni određeni analizom pXRF usporedivi su s masenim udjelima dobivenim analizom ICP–MS. Za elemente Al, Ba, Bi, Ca, Fe, K, Mg, Ti i V dobivene su uglavnom više vrijednosti masenih udjela, od 2 puta više do za red veličine više od onih dobivenih analizom ICP–MS. Postoje izuzetci gdje jedan od pet uzoraka ima vrijednosti koje su ili usporedive ili niže nego dobivene analizom ICP–MS. Za element Zn dobivene su također niže vrijednosti masenih udjela u odnosu na masene udjele dobivene analizom ICP–MS. Sedimenti područja Novigradskog mora sadrže niske masene udjele metala jer imaju visoki udio karbonata. Zbog toga, kao i zbog lošijih detekcijskih granica, tehnika pXRF nije mogla detektirati pojedine elemente u uzorcima.

Tablica 9. Usporedba masenih udjela elemenata dobivenih tehnikama ICP–MS i pXRF načinom snimanja „tlo“ za pet realnih uzoraka tla

| Element | ICP–MS | | | | | pXRF („tlo“) | | | | |
|-----------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|--------------|-------|-------|------|------|
| | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | | | | | | | | | |
| | T1 | T2 | T3 | T4 | T5 | T1 | T2 | T3 | T4 | T5 |
| Ag | 0,152 | 0,15 | 0,124 | 0,748 | 0,059 | ND | 6,56 | 10,8 | 6,02 | 5,86 |
| As | 2,52 | 4,19 | 4,58 | 38,6 | 6,75 | 5,0 | 4,1 | ND | 49,4 | 8,4 |
| Ba | 82,8 | 42,1 | 59,2 | 63,2 | 93,5 | 331 | 323 | 525 | 463 | 525 |
| Cd | 0,068 | 0,084 | 0,355 | 10,2 | 10,2 | 11,3 | 10,5 | 19,1 | 23,2 | 16,2 |
| Co | 1,4 | 1,81 | 2,55 | 23,9 | 23,9 | 25,7 | ND | 49,6 | ND | ND |
| Cr | 123 | 37,2 | 34,2 | 649 | 649 | 591 | 18,3 | 18,9 | 3030 | ND |
| Cu | 2,24 | 10,3 | 39,9 | 75,3 | 75,3 | 14,6 | 22,0 | 22,0 | 112 | 19,4 |
| Mn | 73,8 | 45 | 110 | 503 | 503 | 156 | 96,4 | 305 | 1815 | 645 |
| Mo | 0,409 | 0,891 | 0,517 | 18,6 | 18,6 | ND | ND | ND | 19,1 | ND |
| Ni | 4,87 | 4,35 | 13,4 | 230 | 230 | 58,8 | 50,4 | 98,3 | 401 | 89,7 |
| Pb | 1,64 | 0,657 | 31,8 | 104 | 104 | 5,34 | 4,18 | 21,3 | 107 | 17,9 |
| Rb | 13,9 | 10,2 | 21,4 | 17,9 | 17,9 | 19,1 | 12,3 | 17,3 | 29,2 | 20,0 |
| Sb | 0,409 | 0,31 | 0,556 | 6,17 | 6,17 | 42,4 | 39,7 | 59,4 | 51,4 | 54,8 |
| Sc | 1,08 | 1,05 | 2,7 | 2,07 | 2,07 | ND | ND | ND | ND | ND |
| Sn | 0,561 | 0,582 | 6,91 | 7,11 | 7,11 | 25,6 | 25,8 | 47,2 | 32,8 | 32 |
| Sr | 67,1 | 49,3 | 247 | 51,9 | 51,9 | 92,1 | 46,2 | 318 | 96,8 | 16,0 |
| U | 0,439 | 0,525 | 1,2 | 6,51 | 6,51 | ND | ND | ND | 16,0 | 4,01 |
| V | 11,5 | 11,8 | 30,1 | 574 | 574 | 14,5 | 13,5 | 22,0 | 1284 | 70,2 |
| Zn | 35,2 | 63,3 | 86,4 | 176 | 176 | 14,0 | 10,6 | 35,0 | 180 | 36,2 |
| | $w / \text{g kg}^{-1}$ | | | | | | | | | |
| | T1 | T2 | T3 | T4 | T5 | T1 | T2 | T3 | T4 | T5 |
| Ca | 13,8 | 15,9 | 218 | 9,32 | 3,92 | 24,6 | 52,5 | 526 | 20,4 | 9,78 |
| Fe | 2,18 | 2,41 | 7,98 | 81,6 | 81,6 | 2,16 | 2,24 | 4,09 | 171 | 16,6 |
| K | 0,954 | 0,502 | 0,798 | 2,51 | 2,51 | 4,75 | 4,01 | 6,96 | 4,20 | 9,36 |
| Ti | 1,30 | 0,560 | 0,862 | 6,35 | 6,35 | 1,33 | 0,966 | 0,429 | 14,7 | 2,32 |

ND – nije detektirano

Tablica 10. Usporedba masenih udjela elemenata dobivenih tehnikama ICP–MS i pXRF načinom snimanja „rudarenje“ za pet realnih uzorka tla

| Element | ICP–MS | | | | | pXRF („rudarenje“) | | | | |
|-----------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|--------------------|-------|-------|------|------|
| | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | | | | | | | | | |
| | T1 | T2 | T3 | T4 | T5 | T1 | T2 | T3 | T4 | T5 |
| As | 2,52 | 4,19 | 4,58 | 38,6 | 6,75 | ND | ND | ND | 45,9 | ND |
| Ba | 82,8 | 42,1 | 59,2 | 63,2 | 93,5 | 199 | 173 | 365 | 343 | 232 |
| Bi | 0,091 | 0,038 | 0,124 | 1,4 | 0,076 | ND | ND | ND | 42,6 | ND |
| Co | 1,4 | 1,81 | 2,55 | 23,9 | 7,1 | ND | ND | ND | ND | ND |
| Cr | 123 | 37,2 | 34,2 | 649 | 16,2 | 172 | ND | ND | 834 | ND |
| Cu | 2,24 | 10,3 | 39,9 | 75,3 | 8,82 | ND | ND | ND | 107 | ND |
| Mn | 73,8 | 45 | 110 | 503 | 727 | ND | ND | 219 | 1144 | 524 |
| Mo | 0,409 | 0,891 | 0,517 | 18,6 | 0,767 | ND | ND | ND | 25,5 | ND |
| Ni | 4,87 | 4,35 | 13,4 | 230 | 11,9 | ND | ND | ND | 382 | ND |
| Pb | 1,64 | 0,657 | 31,8 | 104 | 25,1 | ND | ND | 19,4 | 112 | 18,1 |
| Rb | 13,9 | 10,2 | 21,4 | 17,9 | 18,6 | 19,1 | 11,0 | 17,8 | 26,5 | 18,7 |
| Sr | 67,1 | 49,3 | 247 | 51,9 | 12,8 | 91,8 | 47,8 | 319 | 92,7 | 17,0 |
| V | 11,5 | 11,8 | 30,1 | 574 | 22,2 | 40,1 | 28,1 | ND | 1564 | 114 |
| Zn | 35,2 | 63,3 | 86,4 | 176 | 65,4 | ND | ND | 25,1 | 261 | 37,1 |
| | $w / \text{g kg}^{-1}$ | | | | | | | | | |
| | T1 | T2 | T3 | T4 | T5 | T1 | T2 | T3 | T4 | T5 |
| Al | 5,85 | 3,74 | 10,6 | 43,5 | 12,9 | 15,7 | 19,7 | 21,5 | 269 | 49,9 |
| Ca | 13,8 | 15,9 | 218 | 9,32 | 3,92 | 22,6 | 37,3 | 346 | 15,1 | 7,98 |
| Fe | 2,18 | 2,41 | 7,98 | 81,6 | 15,7 | 3,11 | 3,44 | 5,57 | 136 | 22,0 |
| K | 0,954 | 0,502 | 0,798 | 2,51 | 3,89 | 4,65 | 3,35 | 3,35 | 3,65 | 8,50 |
| Mg | 1,24 | 0,840 | 4,19 | 0,678 | 1,64 | 1,52 | 2,45 | 4,65 | ND | 2,0 |
| Ti | 1,30 | 0,560 | 0,862 | 6,35 | 0,804 | 1,32 | 0,786 | 0,788 | 12,6 | 2,02 |

ND – nije detektirano

Tablica 11. Usporedba masenih udjela elemenata dobivenih tehnikama ICP–MS i pXRF načinom snimanja „tlo“ za pet realnih uzorka sedimenta

| Element | ICP–MS | | | | | pXRF („tlo“) | | | | |
|-----------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|--------------|------|------|------|------|
| | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | | | | | | | | | |
| | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 |
| Ag | 0,197 | 0,091 | 0,308 | 0,168 | 0,485 | 11,5 | 6,36 | 9,56 | 7,54 | 7,14 |
| As | 6,5 | 4,81 | 8,32 | 19,2 | 24,4 | 6,9 | 8,7 | 9,3 | 23,5 | 25,6 |
| Ba | 95 | 90,5 | 147 | 211 | 214 | 531 | 553 | 556 | 547 | 589 |
| Cd | 0,445 | 0,506 | 0,383 | 0,289 | 0,3 | 19,0 | 12,3 | 11,8 | 7,84 | 14,8 |
| Co | 4,91 | 4,47 | 6,5 | 10,1 | 13,2 | 52,2 | ND | ND | ND | ND |
| Cr | 33,9 | 37,7 | 36,8 | 131 | 107 | 15,1 | ND | ND | 193 | 84,4 |
| Cu | 11,7 | 6,58 | 11,1 | 22,6 | 21,2 | 18,1 | 24,8 | 22,2 | 38,9 | 39,3 |
| Mn | 368 | 166 | 172 | 254 | 601 | 294 | 320 | 265 | 342 | 704 |
| Mo | 0,582 | 0,797 | 0,788 | 2,11 | 1,34 | ND | ND | ND | ND | ND |
| Ni | 14,6 | 9,26 | 17,1 | 69,4 | 60,2 | 88,0 | 97,4 | 108 | 138 | 131 |
| Pb | 16,8 | 11,2 | 20 | 43,3 | 40 | 9,59 | 22,6 | 24,1 | 37,3 | 44,7 |
| Rb | 40,2 | 36,4 | 52,6 | 126 | 130 | 11,9 | 62,0 | 57,4 | 147 | 150 |
| Sb | 0,394 | 0,365 | 0,525 | 0,96 | 1,25 | 63,1 | 56,5 | 54,4 | 44,0 | 53,9 |
| Sc | 5,15 | 4,27 | 6,25 | ND | 14,9 | ND | 401 | 367 | 332 | 295 |
| Sn | 2,83 | 1,31 | 2,46 | 3,72 | 3,41 | 44,5 | 46,3 | 33,1 | 30,0 | 37,4 |
| Sr | 133 | 114 | 140 | 158 | 217 | 122 | 127 | 130 | 163 | 220 |
| U | 1,39 | 1,44 | 1,75 | 3,16 | 2,73 | ND | ND | ND | ND | 6,86 |
| V | 39,3 | 34,5 | 43,1 | 111 | 134 | ND | 35,8 | 45,5 | 135 | 118 |
| Zn | 116 | 56,5 | 71,6 | 146 | 126 | 23,4 | 46,1 | 47,0 | 95,5 | 112 |
| | $w / \text{g kg}^{-1}$ | | | | | | | | | |
| | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 |
| Ca | 182 | 190 | 61,8 | 63,8 | 71,1 | 557 | 175 | 192 | 72,6 | 87,8 |
| Fe | 11,3 | 10,8 | 13,1 | 35,4 | 36,9 | 3,12 | 14,2 | 12,0 | 30,6 | 31,9 |
| K | 7,77 | 7,41 | 4,26 | 18,9 | 22,0 | 5,53 | 18,3 | 16,7 | 22,7 | 25,4 |
| Ti | 1,53 | 1,67 | 1,92 | 3,76 | 4,05 | 0,244 | 2,77 | 2,22 | 4,08 | 3,81 |

ND – nije detektirano

Tablica 12. Usporedba masenih udjela elemenata dobivenih tehnikama ICP–MS i pXRF načinom snimanja „rudarenje“ za pet realnih uzorka sedimenta

| Element | ICP–MS | | | | | pXRF („rudarenje“) | | | | |
|-----------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|--------------------|------|------|------|------|
| | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | | | | | | | | | |
| | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 |
| As | 6,5 | 4,81 | 8,32 | 19,2 | 24,4 | ND | ND | ND | ND | 27,6 |
| Ba | 95 | 90,5 | 147 | 211 | 214 | 304 | 373 | 344 | 396 | 402 |
| Bi | 0,12 | 0,116 | 0,147 | 0,475 | 0,408 | ND | 7,24 | 8,18 | 17,7 | 17,4 |
| Co | 4,91 | 4,47 | 6,5 | 10,1 | 13,2 | ND | ND | ND | ND | ND |
| Cr | 33,9 | 37,7 | 36,8 | 131 | 107 | ND | ND | ND | 120 | 93,5 |
| Cu | 11,7 | 6,58 | 11,1 | 22,6 | 21,2 | ND | ND | ND | ND | ND |
| Mn | 368 | 166 | 172 | 254 | 601 | 163 | 161 | 165 | 236 | 538 |
| Mo | 0,582 | 0,797 | 0,788 | 2,11 | 1,34 | ND | ND | ND | ND | ND |
| Ni | 14,6 | 9,26 | 17,1 | 69,4 | 60,2 | ND | ND | ND | 80,9 | ND |
| Pb | 16,8 | 11,2 | 20 | 43,3 | 40 | 9,97 | 19,7 | 20,0 | 41,2 | 44,4 |
| Rb | 40,2 | 36,4 | 52,6 | 126 | 130 | 11,0 | 56,5 | 54,6 | 140 | 143 |
| Sr | 133 | 114 | 140 | 158 | 217 | 124 | 128 | 134 | 162 | 219 |
| V | 39,3 | 34,5 | 43,1 | 111 | 134 | ND | 151 | 143 | 250 | 232 |
| Zn | 116 | 56,5 | 71,6 | 146 | 126 | ND | 42,8 | 39,2 | 100 | 110 |
| | $w / \text{g kg}^{-1}$ | | | | | | | | | |
| | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 |
| Al | 21,3 | 23,5 | 27,8 | 66,1 | 67,4 | 10,3 | 74,1 | 63, | 97,4 | 100 |
| Ca | 182 | 190 | 61,8 | 63,8 | 71,1 | 363 | 138 | 148 | 60,3 | 72,5 |
| Fe | 11,3 | 10,8 | 13,1 | 35,4 | 36,9 | 4,23 | 19,2 | 16,7 | 38,7 | 40,3 |
| K | 7,77 | 7,41 | 4,26 | 18,9 | 22,0 | 2,45 | 15,3 | 13,7 | 20,7 | 23,2 |
| Mg | 10,4 | 21,1 | 16,5 | 9,93 | 13,2 | 4,59 | 18,7 | 16,8 | 14,5 | 17,6 |
| Ti | 1,53 | 1,67 | 1,92 | 3,76 | 4,05 | 0,38 | 3,33 | 2,78 | 4,30 | 4,07 |

ND – nije detektirano

Prilikom određivanja masenih udjela realnih uzoraka te usporedbom dobivenih rezultata između dviju tehnika, od dva provedena načina snimanja, boljim se iskazao način snimanja „tlo“ budući da je njime dobiveno više usporedivih vrijednosti. Elementi za koje su dobivene usporedive vrijednosti ICP–MS i pXRF načinom snimanja „tlo“ su As, Fe, Mn, Pb, Rb, Sr i V. Elementi za koje su dobivene usporedive vrijednosti ICP–MS i pXRF načinom snimanja „rudarenje“ su As, Mn, Pb, Rb i Sr. Usporedbom vrijednosti dobivenih analizom certificiranih referentnih materijala pomoću dvije tehnike dobiveno je slaganje vrijednosti više elemenata: As, Ca, Cu, Fe, K, Mn, Mo, Pb, Rb, Sr, Ti, V i Zn. Način snimanja „rudarenje“ na realnim uzorcima dosta elemenata nije detektirao čime je sama usporedba onemogućena. Također, za većinu detektiranih elemenata dobivene su više vrijednosti masenih udjela s izuzetkom Zn za koji je prikazao i niže vrijednosti za pojedine uzorke. Iako je usporedba s certificiranim referentnim materijalima pokazala da se usporedive vrijednosti masenih udjela mogu dobiti za As, Ca, Cu, Fe, K, Mn, Mo, Pb, Rb, Sr, Ti, V i Zn, na realnim uzorcima usporedive vrijednosti dobivene su samo za Fe, Mn, Pb, Rb, Sr i V u uzorcima sedimenta, dok su u uzorcima tla moguće usporedive vrijednosti masenih udjela za As, Fe, Pb, Rb i Sr.

Glavni razlog neslaganja rezultata proizlazi iz činjenice da tehnika ICP–MS ima puno niže granice detekcije od tehnike pXRF. Također, usporedivost jako ovisi o prirodi samih uzoraka, odnosno koliko su oni opterećeni metalima (bilo da se radi o prirodnim vrijednostima ili antropogenim opterećenjem). U realnim uzorcima ulogu mogu imati i interferencije koje prilikom snimaju pXRF tehnikom daju prividno veći maseni udio.

Usprkos tome, istraživanje je pokazalo da su tehnike ICP–MS i pXRF usporedive za dokazivanje elemenata As, Fe, Mn, Pb, Rb, Sr i V na realnim uzorcima sedimenta i tla, dok za ostale pokazuju određena ograničenja i nepravilnosti.

4.1.6. Usporedba rezultata tehnika ICP–MS i pXRF

Priprema uzoraka za analizu ICP–MS najčešće uključuje mikrovalno potpomognuto razaranje. U našem primjeru uzoraka sedimenta i tla, raščinjavanje se događalo u kiselom okruženju pri temperaturi od 230 °C. U tim uvjetima došlo je do razgradnje smjese spojeva na elementarne tvari čime je ujedno kruti uzorak preveden u otopinu. Otopina uzorka se zatim uvodi u sustav ICP–MS u kojem se događa desolvacija, vaporizacija, atomizacija i

ionizacija uzorka. Nabijene čestice iz uzorka dolaze na detektor masenog spektrometra gdje se detektiraju i daju rezultat analize u obliku spektra masa.

Iako su obje tehnike predviđene za multielementnu analizu, bitna razlika jest u vremenu trajanja same analize. S jedne strane imamo tehniku ICP–MS koja iziskuje pripremu uzoraka za analizu, a samim time zahtijeva više vremena i pripreme. S druge strane je tehnika pXRF koja iziskuje minimalnu pripremu uzorka za analizu, u ovoj analizi u vidu prešanja peleta, a samo snimanje ne traje duže od par minuta.

Za navedene certificirane referentne materijale, tehnikom ICP–MS detektirani su svi prisutni elementi. Također, svi dobiveni maseni udjeli bili su podjednaki s certificiranim vrijednostima i njihovim pridruženim nesigurnostima. Jedino je u slučaju Sn uz CRM NCS DC 73309 ICP–MS dobiven niži rezultat uz točnost od svega 16% pa možemo pretpostaviti da se prilikom pripreme uzorka sav Sn iz spojeva nije otopio i ionizirao, a time ni detektirao.

Za razliku od analize ICP–MS, analizom s pXRF neki elementi nisu detektirani. Prilikom mjerenja načinom snimanja „rudarenje“ elementi As, Bi, Co, Cr, Cs, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sc, U, V i Zn nisu detektirani u pojedinim ili svim uzorcima. Prilikom mjerenja načinom snimanja „tlo“ nisu detektirani elementi Al, Ag, As, Bi, Co, Cr, Mg, Mo, Sc, U i V u pojedinim ili svim uzorcima.

U oba načina snimanja, bilo „rudarenje“ ili „tlo“, tehnikom pXRF nisu detektirani svi elementi. Razlog je nedovoljna osjetljivost tehnike za određivanje vrlo niskih masenih udjela elemenata u uzorcima i loše detekcijske granice. Masene udjele elemenata koji su uspješno određeni tehnikom pXRF određeni su u skladu s certificiranim vrijednostima i pridruženim nesigurnostima. Međutim, pri elementnoj analizi realnih uzoraka, tehnikom pXRF prisutna su određena ograničenja.

Usporedbom realnih uzoraka tla usporedive vrijednosti masenih udjela dobivene su načinom snimanja „tlo“ za elemente As, Fe, Pb, Rb, Sr, a načinom snimanja „rudarenje“ za elemente As, Pb i Rb. Načinom snimanja „tlo“ usporedive vrijednosti masenih udjela za uzorke sedimenata dobivene su za elemente Fe, Pb, Rb, Sr i V, a načinom snimanja „rudarenje“ za elemente Mn, Pb, Rb i Sr.

§ 5. ZAKLJUČAK

Uzorci sedimenata i tla pripremljeni su mikrovalnim razaranjem (uz dušičnu, klorovodičnu, fluorovodičnu i bornu kiselinu) za analizu tehnikom ICP–MS te prešanjem u pelete za analizu tehnikom pXRF. Mikrovalno razaranje se pokazalo kao adekvatna metoda za pripremu uzoraka pri određivanju masenih udjela metala i metaloida tehnikom ICP–MS, gdje su jedino za element Sn rezultati mjerenja pokazali odstupanje od certificiranih referentnih vrijednosti. Budući da tehnika ICP–MS ima niže detekcijske granice, određeni su metali koji nisu detektirani tehnikom pXRF.

Tehnika pXRF ne zahtijeva pripremu uzoraka ili je ona minimalna, može se koristiti na terenu, izvan analitičkog laboratorija te na licu mjesta prikazuje rezultate analize. Zbog tih prednosti pogodna je za pretražnu analizu terena te može veliko područje uzorkovanja svesti na svega nekoliko lokacija od interesa.

Dvije tehnike mogu se zajedno koristiti tako da se pomoću tehnike pXRF analizira šire područje istraživanja te se na osnovu rezultata analize provede uzorkovanje za analizu ICP–MS samo s onih područja gdje je pXRF pokazao prisutna onečišćenja u vidu povećanih masenih udjela teških metala. Time bi se smanjio ukupan broj uzoraka koji bi se analizirali u laboratoriju tehnikom ICP–MS. Budući da se tehnikom ICP–MS postižu niže granice detekcije te bolja preciznost i točnost. Ovakav način istraživanja bio bi pogodan u procjeni onečišćenja sedimenata, tla ili voda teškim metalima.

Na temelju elementne analize CRM s obje tehnike postignuta je zadovoljavajuća točnost za elemente: As, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Pb, Rb, Sr, Ti, V i Zn. Za elementnu analizu sedimenata i tla zadovoljavajuća točnost s obje tehnike postignuta je za: As, Fe, Mn, Pb, Rb, Sr i V. Maseni udjeli elemenata u realnim uzorcima u skladu su s masenim udjelima sedimenata i tla drugih regija te onečišćenje u vidu prevelikog masenog udjela pojedinog elementa za istraživano područje nije dokazano.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

CRM – certificirani referentni materijal

HR-ICP-MS – spektrometar masa visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu

ICP-MS – spektrometrija masa s induktivno spregnutom plazmom

pXRF – prijenosni (terenski) rendgenski fluorescencijski analizator

XRF – rendgenska fluorescencija

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. Ž. Fiket, *Geokemijske značajke sedimenata područja Novigradskog mora*, Doktorski rad, Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2014, str. 17–48.
2. V. Oreščanin, K. Nađ, V. Valković, N. Mikulić, O. Meštović, *J. Trace Microprobe Tech.* **19:3** (2001) 419–428.
3. <https://www.voda.hr/hr/novosti/rijeka-zrmanja-skrivena-ljepotica> (datum pristupa 16. siječnja 2021.)
4. <https://www.enciklopedija.hr> (datum pristupa 16. siječnja 2021.)
5. <http://www.ervenik.hr> (datum pristupa 18. siječnja 2021.)
6. <https://www.dzs.hr> (datum pristupa 19. siječnja 2021.)
7. <https://www.google.com/maps> (preuzeto i prilagođeno 18. siječnja 2021.)
8. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Novigradsko_more.JPG (datum pristupa 18. siječnja 2021.)
9. M. Urik, M. Bujdoš, B. Milova–Žiakova, P. Mikušova, M. Slovak, P. Matuš, *J. Inorg. Biochem.* **152** (2015) 154–159.
10. J. Obhodas, D. Sudac, L. Matjajac, V. Valkovic, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **59** (2012) 1453–1457.
11. V. Orescanin, D. Tibljas, V. Valkovic, *J. Trace Microprobe Tech.* **20(2)** (2002) 233–245.
12. <https://www.ekovjesnik.hr/clanak/2430/mazut-u-zrmanji-i-novigradskom-moru> (datum pristupa 20. siječnja 2021.)
13. <https://zadarski.slobodnadalmacija.hr> (datum pristupa 20. siječnja 2021.)
14. Ž. Fiket, G. Kniewald, *Pomorski zbornik* **55** (2018) 9–32.
15. V. Oreščanin, R. Kollar, K. Nađ, *Hrvatske vode* **25** (2017) 215–224.
16. Ž. Fiket, N. Mikac, G. Kniewald, *J. Geochem. Explor.* **157** (2017) 120–131.
17. N. Vukšić, M. Pavić, M. Đidara, J. Jurčević, M. Šperanda, *Krmiva* **55** (2013) 189–195.
18. S. H. Pine, *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1994, str. 1064, 1120–1124.
19. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999, str. 489–492.

20. D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 7th edition, Cengage Learning, Boston, 2016, str. 253–297.
21. J. R. Dean, *Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd, Newcastle, 2005, str. 58–60, 89–113.
22. H. E. Taylor, *Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry*, Academic Press, San Diego, 2001, str. 7–50.
23. https://www.chemicool.com/definition/inductively_coupled_plasma_excitation.html (preuzeto i prilagođeno 20. siječnja 2021.)
24. https://www.horiba.com/en_en/technology/measurement-and-control-techniques/elemental-analysis/inductively-coupled-plasma-optical-emission-spectroscopy-icp-oes/excitation-source/ (preuzeto i prilagođeno 20. siječnja 2021.)
25. http://www.premierbiosoft.com/tech_notes/mass-spectrometry.html (preuzeto i prilagođeno 20. siječnja 2021.)
26. A. Congiu, S. Perucchini, P. Cesti *EDP Sciences* (2013) 1–4.
27. A. A. Maliki, A. K. Al-lami, H. M. Hussain, N. Al-Ansari *Environ. Earth Sci.* **433** (2017) 1–7.
28. Skripta iz kolegija Instrumentne metode izučavanja tvari u čvrstom stanju
29. E. K. Towett, K. D. Shepherd, G. Cadisch, *Sci. Total Environ.* **463–464** (2013) 374–388.
30. A. Turner, K. R. Solman *Talanta* **159** (2016) 262–271.
31. http://www.premierbiosoft.com/tech_notes/mass-spectrometry.html (preuzeto i prilagođeno 22. siječnja 2021.)
32. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/6200.pdf> (datum pristupa 21. siječnja 2021.)
33. https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/141155/Tuisku_Aaro.pdf?sequence=1&isAllowed=y (preuzeto i prilagođeno 21. siječnja 2021.)
34. <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~selis/teaching/WEBkmu396/ppt/Presentations2010/EDXandWDX.pdf> (preuzeto i prilagođeno 21. siječnja 2021.)
35. A. Amorosi, I. Sammartino, *Int. J. Environ. Pollut.* **46** (2011) 164–177.
36. M. Bettinelli, C. Baffi, G. M. Beone, S. Spezia, *Chemosphere* **48** (2002) 299–306.

-
37. K. Chander, G. Hartmann, R. G. Joergensen, K. S. Khan, N. Lamersdorf, *Arch. Agron. Soil Sci.* **54** (2008) 413–422.
38. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija (II dio)*, Školska knjiga, Zagreb, 1995, str. 848.
39. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson, Edinburgh, 2012, str. 472–473.

§ 8. DODATAK

Tablica D1. Usporedba masenih udjela elemenata dobivenih pomoću tehnika pXRF (način snimanja "rudarenje" i "tlo") i ICP-MS s certificiranim vrijednostima referentnog materijala (NCS DC 73309)

| Element | pXRF | | | | ICP-MS | | Certificirana vrijednost |
|---------|-------------------------|----------|-------------------------|----------|-------------------------|----------|--------------------------|
| | „Rudarenje“ | | „Tlo“ | | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | $R / \%$ | |
| | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | $R / \%$ | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | $R / \%$ | | | $w / \text{mg kg}^{-1}$ |
| Ag | ND | – | 13,2 | >300 | $3,33 \pm 0,18$ | 104 | $3,2 \pm 0,4$ |
| As | 186 | 99 | 196 | 104 | 180 ± 8 | 96 | 188 ± 13 |
| Ba | 368 | 141 | 515 | 198 | 245 ± 20 | 94 | 260 ± 17 |
| Bi | 72,7 | 145 | ND | – | $46,5 \pm 3,2$ | 93 | 50 ± 4 |
| Cd | ND | – | 19,4 | >300 | $2,21 \pm 0,15$ | 96 | $2,3 \pm 0,2$ |
| Co | ND | – | ND | – | $7,89 \pm 0,45$ | 93 | $8,5 \pm 0,8$ |
| Cr | ND | – | ND | – | $37,6 \pm 2,0$ | 94 | 40 ± 3 |
| Cs | ND | – | 642 | >300 | $16,8 \pm 0,9$ | 97 | $17,4 \pm 0,8$ |
| Cu | 73,7 | 93 | 78,8 | 100 | $73,7 \pm 5,5$ | 93 | 79 ± 3 |
| Mn | 2381 | 96 | 2092 | 84 | 2417 ± 102 | 97 | 2490 ± 84 |
| Mo | 5,70 | 97 | 6,26 | 106 | $6,08 \pm 0,33$ | 103 | $5,9 \pm 0,6$ |
| Ni | ND | – | 90,1 | >300 | $13,9 \pm 1,0$ | 97 | $14,3 \pm 1,0$ |
| Pb | 686 | 108 | 595 | 94 | 627 ± 38 | 99 | 636 ± 22 |
| Rb | 409 | 100 | 420 | 103 | 380 ± 30 | 93 | 408 ± 11 |
| Sb | ND | – | 57,8 | >300 | $15,2 \pm 1,1$ | 102 | $14,9 \pm 1,2$ |
| Sc | ND | – | ND | – | $6,92 \pm 0,41$ | 93 | $7,4 \pm 0,4$ |
| Sn | 360 | 97 | 352 | 95 | $61 \pm 5,8$ | 16 | 370 ± 37 |
| Sr | 28,6 | 99 | 30,5 | 105 | $26,6 \pm 2,3$ | 92 | 29 ± 4 |
| Ti | 2084 | 99 | 1988 | 95 | 1947 ± 126 | 93 | 2100 ± 100 |
| U | ND | – | 20,3 | 223 | $9,01 \pm 0,62$ | 99 | $9,1 \pm 0,9$ |
| V | 120 | 255 | ND | – | $45,4 \pm 2,2$ | 97 | 47 ± 3 |
| Zn | 390 | 105 | 388 | 104 | 386 ± 24 | 103 | 373 ± 14 |
| | $w / \text{g kg}^{-1}$ | $R / \%$ | $w / \text{g kg}^{-1}$ | $R / \%$ | $w / \text{g kg}^{-1}$ | $R / \%$ | $w / \text{g kg}^{-1}$ |
| Al | 68,8 | 125 | ND | – | $51,6 \pm 3,5$ | 94 | $54,9 \pm 0,9$ |
| Ca | 2,50 | 74 | 3,10 | 92 | $3,25 \pm 0,15$ | 97 | $3,36 \pm 0,2$ |
| Fe | 30,0 | 98 | 23,4 | 76 | $29,5 \pm 1,5$ | 96 | $30,7 \pm 0,6$ |
| K | 26,2 | 96 | 26,1 | 96 | $26,6 \pm 0,7$ | 98 | $27,2 \pm 0,6$ |
| Mg | 0,790 | 21 | ND | – | $3,40 \pm 0,20$ | 91 | $3,72 \pm 0,4$ |

ND – nije detektirano

Tablica D2. Usporedba masenih udjela elemenata dobivenih pomoću tehnika pXRF (način snimanja „rudarenje“ i „tlo“) i ICP–MS s certificiranim vrijednostima referentnog materijala NCS DC 75301

| Element | pXRF | | | | ICP–MS | | Certificiran a vrijednost |
|-----------|-------------------------|----------|-------------------------|----------|-------------------------|----------|------------------------------|
| | „Rudarenje“ | | „Tlo“ | | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | $R / \%$ | |
| | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | $R / \%$ | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | $R / \%$ | | | $w / \text{mg kg}^{-1}$ |
| Ag | ND | – | 6,14 | – | $0,62 \pm 0,11$ | – | – |
| As | ND | – | 10,1 | 98 | $9,15 \pm 0,6$ | 89 | $10,3 \pm 2,9$ |
| Ba | 568 | 134 | 693 | 163 | 410 ± 28 | 96 | $425 \pm 42,5$ |
| Bi | 16,8 | – | ND | – | $0,40 \pm 0,03$ | – | – |
| Cd | ND | – | 16,1 | >300 | $0,23 \pm 0,02$ | 114 | $0,2 \pm 0,08$ |
| Co | ND | – | ND | – | $14,2 \pm 0,8$ | 100 | $14,2 \pm 2,4$ |
| Cr | 95,5 | 111 | 41,8 | 49 | $79,8 \pm 3,4$ | 93 | $86 \pm 8,1$ |
| Cs | ND | – | 710 | >300 | $7,8 \pm 0,4$ | 95 | 8,2 |
| Cu | 32,6 | 105 | 41,8 | 134 | $31,6 \pm 1,2$ | 102 | $31 \pm 8,6$ |
| Mn | 753 | 101 | 665 | 90 | 712 ± 27 | 96 | 743 |
| Mo | ND | – | ND | – | $0,61 \pm 0,03$ | 96 | 0,64 |
| Ni | ND | – | 104 | >300 | $36,7 \pm 1,4$ | 107 | $34,3 \pm 8,2$ |
| Pb | 20,9 | 84 | 26,0 | 104 | $23,6 \pm 1,0$ | 94 | 25 ± 8 |
| Rb | 110 | 101 | 114 | 104 | $102,9 \pm 5,5$ | 94 | 109,3 |
| Sb | ND | – | 52,7 | >300 | $1,28 \pm 0,10$ | 91 | 1,4 |
| Sc | ND | – | 95,5 | >300 | $12,4 \pm 0,7$ | 99 | 12,5 |
| Sn | ND | – | 34,9 | – | $3,00 \pm 0,58$ | – | – |
| Sr | 159 | 106 | 156 | 104 | $148 \pm 7,4$ | 99 | $150 \pm 16,5$ |
| Ti | 5067 | – | 4805 | – | 4745 ± 220 | – | – |
| U | ND | – | ND | – | $2,6 \pm 0,2$ | 95 | 2,7 |
| V | 260 | 252 | 85,8 | 83 | $95,6 \pm 4,9$ | 93 | 103,1 |
| Zn | 88,6 | 102 | 78,2 | 90 | $83 \pm 5,0$ | 95 | $87 \pm 4,4$ |
| | $w / \text{g kg}^{-1}$ | $R / \%$ | $w / \text{g kg}^{-1}$ | $R / \%$ | $w / \text{g kg}^{-1}$ | $R / \%$ | $w / \text{g kg}^{-1}$ |
| Al | 94 | 136 | ND | – | $67,5 \pm 2,5$ | 98 | $69,2 \pm 2,3$ |
| Ca | 28,7 | 93 | 33,0 | 107 | $29,6 \pm 1,2$ | 96 | $30,8 \pm 0,6$ |
| Fe | 36,5 | 97 | 28,5 | 76 | $36,1 \pm 1,2$ | 96 | $37,5 \pm 1,9$ |
| K | 21,9 | 88 | 22,4 | 90 | $23,3 \pm 1,2$ | 94 | $24,8 \pm 3,0$ |
| Mg | 17,0 | 113 | ND | – | $14,5 \pm 0,5$ | 97 | $15,0 \pm 1,1$ |

ND – nije detektirano

Tablica D3. Usporedba masenih udjela elemenata dobivenih pomoću tehnika pXRF (način snimanja „rudarenje“ i „tlo“) i ICP–MS s certificiranim vrijednostima referentnog materijala Metranal–1

| Element | pXRF | | | | ICP–MS | | Certificiran a vrijednost |
|-----------|-------------------------|----------|-------------------------|----------|-------------------------|----------|------------------------------|
| | „Rudarenje“ | | „Tlo“ | | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | $R / \%$ | |
| | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | $R / \%$ | $w / \text{mg kg}^{-1}$ | $R / \%$ | | | $w / \text{mg kg}^{-1}$ |
| Ag | ND | – | 6,22 | 201 | $2,77 \pm 0,18$ | 89 | $3,10 \pm 0,38$ |
| As | 28,8 | 99 | 30,3 | 104 | $27,4 \pm 1,3$ | 94 | $29,0 \pm 2,0$ |
| Ba | 584 | 112 | 639 | 122 | 501 ± 25 | 96 | 522 ± 104 |
| Bi | ND | – | ND | – | $0,70 \pm 0,05$ | 97 | $0,72 \pm 0,14$ |
| Cd | ND | – | 12,3 | >300 | $2,64 \pm 0,15$ | 85 | $3,1 \pm 0,68$ |
| Co | ND | – | ND | – | $14,2 \pm 0,9$ | 91 | $15,6 \pm 1,4$ |
| Cr | 105 | 89 | 139 | 118 | $110 \pm 5,6$ | 93 | 118 ± 12 |
| Cs | ND | – | 538 | – | $7,77 \pm 0,50$ | – | – |
| Cu | 79,9 | 82 | 93,4 | 96 | $91 \pm 4,2$ | 94 | $97 \pm 10,0$ |
| Mn | 1324 | 97 | 1200 | 88 | 1256 ± 50 | 92 | 1370 ± 140 |
| Mo | ND | – | ND | – | $1,21 \pm 0,07$ | 107 | $1,13 \pm 0,12$ |
| Ni | ND | – | 90,3 | 201 | $46 \pm 2,2$ | 102 | $45 \pm 8,2$ |
| Pb | 94,1 | 101 | 84,2 | 90 | $86,2 \pm 4,2$ | 92 | $93,2 \pm 10,0$ |
| Rb | 89,3 | – | 89,9 | – | $84,7 \pm 5,6$ | – | – |
| Sb | ND | – | 39,8 | >300 | $2,54 \pm 0,20$ | 101 | $2,52 \pm 0,50$ |
| Sc | ND | – | ND | – | $9,8 \pm 1,1$ | – | – |
| Sn | ND | – | 35,0 | >300 | $8,62 \pm 0,50$ | 99 | $8,75 \pm 1,74$ |
| Sr | 180 | – | 179 | – | 171 ± 11 | – | – |
| Ti | 3827 | – | 3919 | – | 3378 ± 215 | – | – |
| U | ND | – | ND | – | $3,46 \pm 0,30$ | – | – |
| V | 255 | 349 | 71,1 | 98 | $70 \pm 2,7$ | 96 | $73 \pm 10,2$ |
| Zn | 484 | 93 | 472 | 91 | 491 ± 23 | 94 | 520 ± 68 |
| | $w / \text{g kg}^{-1}$ | $R / \%$ | $w / \text{g kg}^{-1}$ | $R / \%$ | $w / \text{g kg}^{-1}$ | $R / \%$ | $w / \text{g kg}^{-1}$ |
| Al | 61,1 | – | ND | – | $52,0 \pm 1,5$ | – | – |
| Ca | 25 | – | 31,0 | – | $23,1 \pm 0,5$ | – | – |
| Fe | 28,8 | 101 | 21,9 | 77 | $28,1 \pm 1,2$ | 99 | $28,5 \pm 3,8$ |
| K | 16,5 | – | 18,1 | – | $15,0 \pm 0,5$ | – | – |
| Mg | 5,10 | – | ND | – | $7,65 \pm 0,30$ | – | – |

ND – nije detektirano

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Sarah Silvija Štimac

Datum rođenja: 15. siječnja 1994.

Mjesto rođenja: Koprivnica

Obrazovanje

2000.–2008. Osnovna škola Grgura Karlovčana, Đurđevac

2008.–2012. Opća gimnazija Ivana Kranjčeva, Đurđevac

2012.–2018. Preddiplomski sveučilišni studij kemije, Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2018.–2021. Diplomski sveučilišni studij kemije; istraživački smjer (analitička i anorganska kemija), Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2014.–2015. Volontiranje u Znanstvenim čarolijama

2013.–2017. Sudjelovanje na Otvorenom danu kemije pet godina za redom