

Ispitivanje utjecaja matrice željeza na emisijske linije Cd, Cr, Ni i Pb u argonovoj plazmi

Lešić, Filip

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:680258>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-27**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Filip Lešić

**ISPITIVANJE UTJECAJA MATRICE
ŽELJEZA NA EMISIJSKE LINIJE Cd, Cr, Ni
I Pb U ARGONOVOJ PLAZMI**

Diplomski rad

predložen Kemijском odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistra kemije

Zagreb, 2019. godina.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za analitičku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Sande Rončević i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Ivana Nemeta.

Zahvale

Posebno se zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Sandi Rončević na posvećenom vremenu i predanom znanju te uloženom trudu i vodstvu pri izradi ovog diplomskog rada. Isto tako joj se zahvaljujem na pruženoj prilici da razvijam svoje vještine kroz kvalitetan rad u laboratoriju Zavoda za analitičku kemiju Kemijskog odsjeka PMF-a, Sveučilišta u Zagrebu.

Posebno se zahvaljujem neposrednom voditelju dr. sc. Ivanu Nemetu na posvećenom vremenu, stručnim savjetima, uloženom trudu i nesebičnoj pomoći u vođenju kroz eksperimentalni dio diplomskog rada te na ugodnoj radnoj atmosferi i pomoći u izradi ovog diplomskog rada.

Na kraju, najviše se zahvaljujem svojim roditeljima bez čije podrške ovo sve ne bi bilo moguće.

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES)	2
2.2. Princip rada instrumenta atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES)	7
2.3. Neutralne nanočestice željeza (nZVI)	13
2.3.1. Metode sinteze nanočestica željeza	14
2.3.2. Mehanizam djelovanja neutralnih nanočestica željeza	17
2.4. Efekti matrice	19
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	22
3.1. Kemijski reagensi	22
3.2. Opis instrumenta	23
3.3. Priprema otopina	26
3.3.1. Sinteza neutralnih nanočestica željeza (nZVI).....	26
3.3.2. Priprema otopina za analizu	26
3.4. Postupak mjerenja	27
3.5. Detekcijske granice	28
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	29
4.1. Detekcijske granice (LODs).....	29
4.2. Ovisnost emisijskog signala o radiofrekvencijskoj snazi generatora pri različitim vrijednostima protoka plina nosioca.....	37
4.3. Određivanje optimalnih uvjeta mjerenja u plazmi pomoću omjera intenziteta linija Mg II / Mg I.....	42
§ 5. ZAKLJUČAK	45
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	46
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	47
§ 8. DODATAK.....	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXIII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

ISPITIVANJE UTJECAJA MATRICE ŽELJEZA NA EMISIJSKE LINIJE Cd, Cr, Ni I Pb U ARGONOVOJ PLAZMI

Filip Lešić

Ispitan je utjecaj matrice željeza na radne uvjete atomske emisijske spektroskopije uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES). U tu svrhu analizirane su modelne multielementne vodene otopine s dodatcima iona Cd, Cr, Ni i Pb u matrici koju su sačinjavale neutralne nanočestice željeza (nZVI). Utvrđene su promjene intenziteta emisijskih linija Cd, Cr, Ni i Pb u željeznoj matrici u odnosu na otopinu bez dodatka nanočestica željeza (nZVI). Iz dobivenih podataka utvrđene su detekcijske granice i omjer signal/šum (SBR) za svaku pojedinu liniju te je ispitan utjecaj koncentracije željezne matrice, snage RF generatora i brzine protoka plina nosioca na intenzitet linija u aksijalnom položaju. Utvrđeno je da su za simultanu multielementnu analizu najpovoljniji instrumentni parametri pri snazi RF generatora većoj od 1,3 kW i protoku plina nosioca nižim od 0,8 L / min. Najbolje detekcijske granice postignute su pri RF snazi od 1,3 kW i 1,4 kW i brzinama protoka plina nosioca većim od 0,6 L / min. Najveće su vrijednosti omjera SBR za većinu ispitivanih elemenata postignute pri RF snazi od 1,3 kW i različitim vrijednostima protoka plina nosioca. Za optimizaciju radnih uvjeta plazme korišten je tzv. Mermetov omjer linija magnezija Mg II (280,270 nm) / Mg I (285,213 nm). Najbolja stabilnost i robusnost plazme utvrđena je u rasponu snage RF generatora 1,3 – 1,4 kW i protocima plina nosioca 0,6 – 0,8 L / min.

(48 stranica, 30 slika, 7 tablica, 31 literaturnih navoda, jezik izvornika: Hrvatski)

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

Ključne riječi: detekcijske granice, efekti matrice, ICP-AES, nanočestice željeza, omjer signal-šum

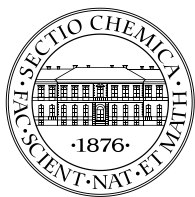
Mentor: izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević

Neposredni voditelj: dr. sc. Ivan Nemet

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević
 2. izv. prof. dr. sc. Branimir Bertoša
 3. prof. dr. sc. Biserka Prugovečki
- Zamjena: prof. dr. sc. Predrag Novak

Datum diplomskog ispita: 23. rujna 2019.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

STUDY OF IRON MATRIX EFFECTS ON Cd, Cr, Ni AND Pb EMISSION LINES IN ARGON PLASMA

Filip Lešić

Matrix effects of iron-based solution on instrumental working parameters of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) were studied. Multielement water solutions containing Cd, Cr, Ni and Pb in matrix that consisted of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) were analysed. Changes in emission intensities for Cd, Cr, Ni and Pb spectral lines were determined for iron matrix solutions in comparison with solutions without addition of nano zero valent iron particles (nZVI). From the experimental results, limits of detection (LOD) and signal to background ratio (SBR) were determined, as well as the impact of iron matrix concentration, RF generator power and carrier gas flow on emission intensity lines measured in axial position. The optimal instrumental working parameters for simultaneous multielement analysis were found at RF generator power higher than 1.3 kW and carrier gas flow velocities lower than 0.8 L / min. Best LOD's were achieved at RF generator power values of 1.3 – 1.4 kW and carrier gas flow velocities greater than 0.6 L / min. Highest SBR ratios for majority of elements were achieved for the RF generator power value at 1.3 kW. For optimisation of instrumental working parameters Mermet magnesium line ratio Mg II (280.270 nm) / Mg I (285.213 nm) was used. It was determined that the best stability and plasma robustness is achieved at RF generator power values of 1.3 – 1.4 kW and carrier gas flow velocities of 0.6 – 0.8 L / min.

(48 pages, 30 figures, 7 tables, 31 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: detection limit, matrix effects, ICP-AES, iron nanoparticles, signal-to-background ratio

Mentor: Dr. Sanda Rončević, Associate Professor

Assistant mentor: Dr. Ivan Nemet, Senior Expert Associate

Reviewers:

1. Dr. Sanda Rončević, Associate Professor
 2. Dr. Branimir Bertoša, Associate Professor
 3. Dr. Biserka Prugovečki, Full Professor
- Substitute: Dr. Predrag Novak, Full Professor

Date of exam: September 23rd, 2019

§ 1. UVOD

Znanstvenici su razvili različite metode pročišćavanja vode od kojih je jedna tretiranje zagađene vode neutralnim nanočesticama željeza (nZVI) koje imaju svojstvo da adsorbiraju, reduciraju te uklone kemijska onečišćenja poput polikloriranih ugljikovodika, pesticida, metaloida te teških metala.¹⁻⁴ U području istraživanja primjene nZVI čestica kao pročišćivača za adsorbiranje i uklanjanje teških metala iz vode i vodenih otopina, objavljen je niz znanstvenih radova u kojima su napravljene kvalitativne i kvantitativne procjene učinkovitosti uklanjanja onečišćenja praćenjem koncentracije jednog ili više elemenata prisutnih u otopini. Pri tome su se primijenile različite analitičke metode od kojih je jedna i atomska emisijska spektroskopija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES).^{2, 5-8} Međutim, rijetko su zastupljena istraživanja utjecaja efekta spektralnih ili fizikalno-kemijskih interferencija željezne matrice na intenzitete emisijskih linija elemenata u plazmi.

U spektrometriji ICP-AES pod terminom efekti matrice smatraju se svi efekti koji dovode do sustavnih pogrešaka u analizi, a mogu uključivati spektralne interferencije npr. preklapanje emisijskih linija analita s emisijskim linijama matrice ili promjene radnih uvjeta plazme uslijed interakcije plazme i uzorka.⁹

U ovom radu sintetizirane su neutralne nanočestice željeza koje su se koristile za pripremu matrice pri spektrometrijskim određivanjima promjene intenziteta emisijskih linija u plazmi. Utjecaj matrice nanočestica ispitan je u multielementnoj modelnoj otopini kadmija, kroma, magnezija, nikla i olova. Iz promjena snage radiofrekvencijskog generatora induktivno spregnute plazme te protoka plina nosioca određen je optimalni odziv detektora za linije različitih ekscitacijskih potencijala i promjena intenziteta pojedinih linija kod opterećenja različitim ishodnim matricama. Iz dobivenih vrijednosti određen je utjecaj promjene radnih parametara na omjer signal/šum te na vrijednosti detekcijskih granica. Cilj ovog rada bio je utvrditi utjecaje matrice opterećene željezom na signale emisijskih linija. Dobiveni rezultati mogu poslužiti kao podloga za bolju kvantitativnu interpretaciju analize metala u niskom koncentracijskom području nakon postupaka adsorpcije na nanočesticama.

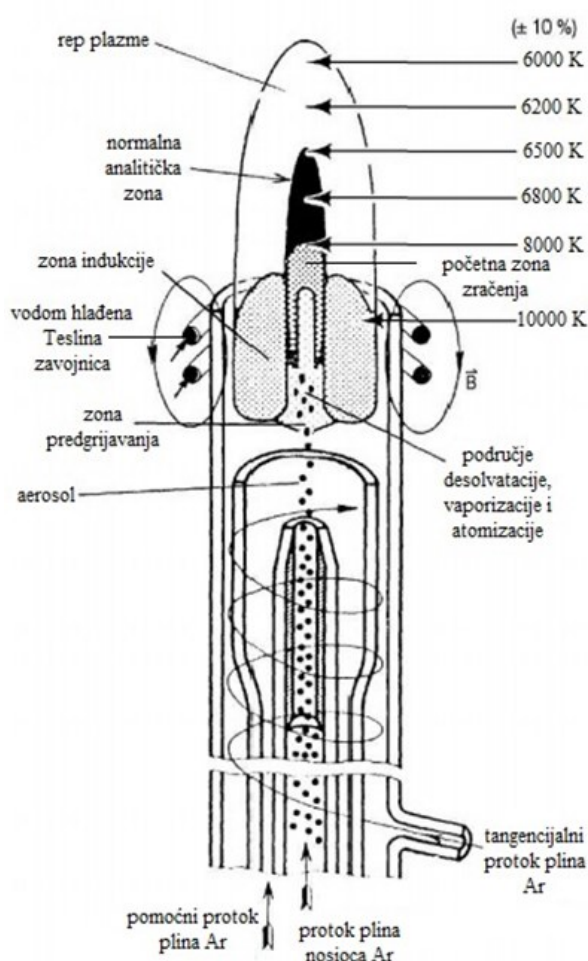
§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES)

Atomska spektrometrija se u analitičkoj kemiji primjenjuje za kvalitativno i kvantitativno određivanje elemenata u uzorku. Atomski linijski spektar može biti emisijski ili apsorpcijski. Atomski apsorpcijski spektar nastaje pri prolazu polikromatskog ultraljubičastog ili vidljivog elektromagnetskog zračenja kroz sredinu koja sadrži plinovite dobro odijeljene atome, pri čemu tek nekoliko frekvencija elektromagnetskog zračenja biva oslabljeno apsorpcijom. Takav snimljeni ultraljubičasti i vidljivi (UV/VIS) atomski apsorpcijski spektar na ordinati ima prikazane vrijednosti apsorbancije odnosno veličine koja kvantitativno opisuje selektivno prigušenje snage neke frekvencije propuštenog elektromagnetskog zračenja u ovisnosti o frekvenciji ili valnoj duljini pri kojoj je došlo do apsorpcije, tj. prigušenja elektromagnetskog zračenja. Atomski emisijski spektar nastaje emisijom ultraljubičastog i vidljivog (UV/VIS) elektromagnetskog zračenja iz prethodno pobuđenih atoma tijekom procesa relaksacije atoma iz pobuđenog u osnovno stanje odnosno otpuštanjem energije u obliku fotona tj. jedinice energije zračenja određene frekvencije uz uvjet da se relaksacija ne događa uz otpuštanje suviška energije u obliku topline sudarima s drugim atomima. Pritom je važno napomenuti da je frekvencija fotona kojom je atom prethodno bio pobuđen u više energetske stanje odgovara frekvenciji fotona koji je otpušten pri povratku atoma u osnovno energetske stanje, a najčešći oblici pobuđivanja atoma su bombardiranje elektronima ili drugim visokoenergijskim česticama, izlaganje visokonaponskoj izmjeničnoj iskri, podvrgavanju utjecaju topline u plamenu ili električnom luku, ili izlaganje izvoru elektromagnetskog zračenja. Atomski emisijski spektar je prikaz relativne snage emitiranog zračenja kao funkcije valne duljine ili frekvencije, a pojedinačni atomi koji su međusobno dobro odvojeni u plinu emitiraju linijske spektre čije su širine približno 10^{-4} Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$).¹⁰

Prvi najvažniji korak u nastajanju emisijskog i apsorpcijskog atomskog spektra jest atomizacija odnosno disocijacija uzorka na atome, a to je moguće uz izvor visoke temperature. Četiri najčešća tipa atomizacije su: atomizacija u plamenu, elektrotermička atomizacija, atomizacija u induktivno spregnutoj plazmi te atomizacija u plazmi istosmjerne struje. Svaki od navedenih izvora mora biti u mogućnosti predati dostatnu količinu energije koja je potrebna

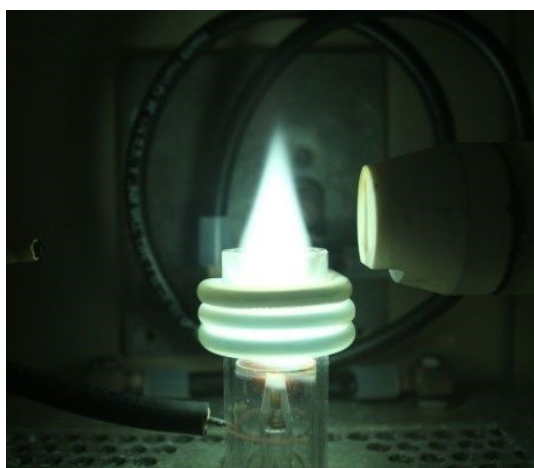
za atomizaciju pojedinih elemenata koji se određuju u uzorku, naime što je moguće veće postizanje temperature visokoenergijskog izvora to je veća mogućnost atomiziranja većeg broja različitih kemijskih elemenata, a samim time i veća sposobnost njihovog određivanja. U atomskoj emisijskoj spektrometriji izvori visoke temperature ujedno služe i za pobuđivanje atoma te ovisno o vrsti fenomena interakcije atoma i elektromagnetskog zračenja (emisija, apsorpcija ili fluorescencija) koji se mjeri instrumentalnom metodom razlikujemo atomsku emisijsku spektrometriju (AES), atomsku fluorescencijsku spektrometriju (AFS) i atomsku apsorpcijsku spektrometriju (AAS).^{10, 11}



Slika 1. Shema ICP plamenika

Plazma je oblik materije koji sadrži veći udio elektrona (veći od 1 %) i pozitivnih iona, radikala i molekula. Dvije vrlo bitne karakteristike plazme su provođenje električne struje te utjecaj magnetnog polja na nju. Električne plazme koje se upotrebljavaju u analitičkoj atomskoj emisijskoj spektrometriji su visokoenergijski ionizirani plinovi koji nastaju iz inertnih plinova poput argona (Ar). Izboji plazme stvaraju puno veću temperaturu nego peći te stoga osim što

su u stanju atomizirati bilo kakav oblik uzorka, upotrebljavaju se i za pobuđivanje i ionizaciju atoma za atomsku i ionsku emisiju zračenja. Današnji izvori plazme u analitičkoj optičkoj emisijskoj spektrometriji rabe argon kao atomizirajući i ionizirajući plin jer se njime jako učinkovito generiraju jednostruko nabijeni ioni iz elementnih specija prisutnih u uzorku. Izboj induktivno spregnute plazme (ICP) nastaje propuštanjem plina argona kroz plamenik (slika 1.) koji se sastoji od tri koncentrične cijevi izrađene od kvarca. Teslina zavojnica okružuje vrh plamenika i spojena je na radiofrekvencijski (RF) generator. Kada se RF snaga (tipično između 700 i 1500 watta) primjeni na zavojnicu, alternirajuća struja prolazi unutar zavojnice naprijed natrag tj. dolazi do osciliranja pri brzini koja odgovara frekvenciji generatora. U većini ICP instrumenata ta frekvencija oscilacije je 27 ili 40 megahertza (MHz). Ova RF oscilacija struje u zavojnici stvara RF električno i magnetsko polje u području iznad vrha plamenika. Kako se plin argona propušta kroz plamenik iskra se primjenjuje na plinu što onda uzrokuje izbijanje elektrona s atoma argona. Ti elektroni onda bivaju zarobljeni u magnetskom polju koje ih ujedno i ubrzava nakon čega slijedi pumpanje energije u te izbijene elektrone preko zavojnice, a taj se proces naziva induktivno sprezanje. Visokoenergijski elektroni se zatim sudaraju s drugim atomima plina argona pri čemu dolazi do izbijanja njihovih elektrona što za posljedicu ima nastajanje sve više elektrona kojima se tako ponavlja kolizijski proces izbijanja elektrona iz drugih atoma argona lančanom reakcijom. Izboj induktivno spregnute plazme se kontinuirano održava unutar plamenika i Tesline zavojnice sustavnim pumpanjem RF energije kroz proces induktivnog sprezanja. Izboj plazme ima jako intenzivnu bijelu boju i ima oblik toroida (slika 2.).¹¹⁻¹³



Slika 2. Prikaz izboja plazme u ICP-AES spektrometru

Da bi se uzorci mogli analizirati plazmom oni najprije moraju biti prevedeni u otopinu. Otopina uzorka se raspršuje pomoću raspršivača u aerosol tj. u male fine kapljica uzorka koje se

kapilarnim sustavom uvode u plamenik. U središtu plazme uslijed visoke temperature odvajaju se molekule otapala od aerosola procesom desolvatacije time nastaju mikroskopske čestice soli. U slijedećem koraku se čestice soli razlažu na individualne jedinice u plinovitom stanju procesom vaporizacije odnosno isparavanjem nakon čega disociraju u atome procesom atomizacije. Jednom kada je uzorak aerosola desolvatiziran, vaporiziran i atomiziran tada nastupa ekscitacija i ionizacija kako bi atom ili ion emitirao svoje karakteristično elektromagnetsko zračenje pri čemu jedan od njegovih elektrona mora biti pobuđen u nivo više energije procesom ekscitacije. S obzirom da mnogi elementi imaju najintenzivnije emisijske linije koje emitiraju iz induktivno spregnute plazme pobuđeni ioni tada je ionizacija nužna u takvim slučajevima.¹¹

Ekscitacijski i ionizacijski procesi odvijaju se u početnoj zoni radijacije i normalnoj analitičkoj zoni nakon uspostave lokalne termodinamičke ravnoteže. Normalna analitička zona je područje u kojem se prikupljaju mjerenja emisije analita u plazmi. Postoje dva načina snimanja emitiranog zračenja iz normalne analitičke zone u spektrometrijskim mjerenjima:

- **Radijalan način** pri kojem se normalna analitička zona promatra okomito s obzirom na os koja prolazi središtem plamenika.
- **Aksijalan način** pri kojem se normalna analitička zona promatra iznad vrha plazme, a plamenik se pritom nalazi u horizontalnom položaju s obzirom na kut gledanja odnosno snimanja.

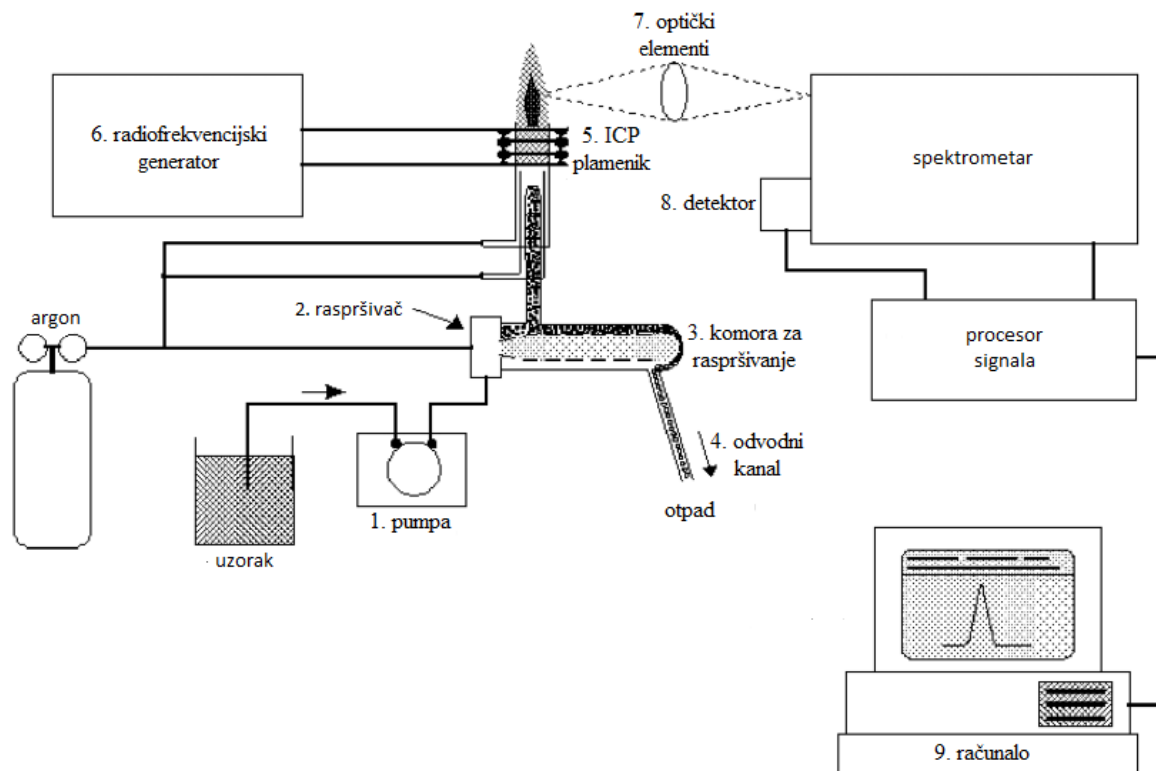
S obzirom da pobuđene vrste u plazmi emitiraju zračenje u obliku svjetlosti pri nekoliko različitih valnih duljina takvo zračenje se naziva polikromatsko zračenje. Polikromatsko zračenje se mora razdvojiti na pojedinačne valne duljine kako bi se emisija od strane svake pojedine pobuđene vrste mogla identificirati te kako bi se mogao izmjeriti intenzitet bez interferencija od emisijskog zračenja pri drugim valnim duljinama. Razdvajanje svjetlosti prema valnoj duljini se većinom radi upotrebom monokromatora kojim je moguće mjerenje svjetlosti pri jednoj valnoj duljini ili polikromatora kojim je moguće istovremeno mjerenje svjetlosti pri više različitih valnih duljina. Stvarna detekcija svjetlosti nakon što je razdvojena na valne duljine zbiva se u fotoosjetljivom detektoru kao što je fotomultiplikatorski detektor (PMT) ili upotrebom naprednih detekcijskih tehnika kao što su CCD ili CID.^{10, 11}

Kvalitativna analiza odnosno određivanje koji su elementi prisutni u uzorku radi se identifikacijom prisutnosti svjetlosti emisijskog zračenja pri karakterističnim valnim duljinama elementa od interesa. Ponekad su moguće interferencije spektralnih linija od strane drugih

elemenata što stvara nesigurnost u određivanju nekog elementa u plazmi, ali na sreću dostupan je relativno veliki broj emisijskih linija za većinu elemenata čime se lako uklanja problem određivanja elementa od interesa mogućnošću odabira njegovih nekoliko različitih emisijskih linija.¹¹

Kvantitativna analiza odnosno određivanje koliko je nekog elementa prisutno u uzorku postiže se prikazom ovisnosti emisijskog intenziteta o koncentraciji odnosno kalibracijskim krivuljama. Otopine poznatih koncentracija elementa od interesa tj. standardne otopine uvode se u plazmu te se mjeri intenzitet karakteristične emisije zračenja za svaki pojedini element odnosno analit.¹¹

2.2. Princip rada instrumenta atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES)



Slika 3. Shema instrumenta ICP-AES

1. Pumpa

Brzina protoka otopine uzorka koja se pumpa u raspršivač mora biti fiksna odnosno ne smije ovisiti o parametrima otopine kao što su viskoznost i površinska napetost. Iz tog razloga rabe se isključivo peristaltičke pumpe u ICP-AES spektrometriji koje se sastoje od diska koji svojom rotacijom potiskuje otopinu uzorka kroz cjevčicu koja je čvrsto omotana oko diska peristaltičke pumpe, pri čemu ne dolazi do direktnog kontakta između otopine i pumpe te se na taj način sprečava kontaminacija otopine koja se analizira. Vrsta cjevčica koje se rabe u peristaltičkim pumpama ovisi o vrsti otopina uzorka koje se analiziraju pa se u slučaju jakih kiselina i organskih otopina koriste se cjevčice od specifičnih materijala. Takve peristaltičke pumpe stvaraju kontrolirani protok koji ujedno omogućava brzo ispiranje raspršivača i komore za raspršivanje.¹¹

2. Raspršivač

Raspršivači prevode otopinu u aerosol koji se može transportirati plazmom. Proces raspršivanja (nebulizacije) je jedan od najbitnijih koraka u ICP-AES s obzirom da su samo male kapljice upotrebljive u induktivno spregnutoj plazmi. Najidealniji sustav za uvođenje uzoraka je onaj koji omogućava učinkovito uvođenje cijelog uzorka u plazmu kako bi se on reproducibilno desolvatirao, vaporizirao, atomizirao i ionizirao te na kraju pobudio. Postoje dva načina raspršivanja otopine u aerosol od kojih je jedan pomoću pneumatskih sila, a drugi ultrazvučnim mehaničkim silama. Većina je komercijalnih ICP raspršivača pneumatskog tipa, a oni funkcioniraju na način da upotrebljavaju velike brzine protoka plina u stvaranju aerosola, pri čemu je optimalna brzina protoka raspršujućeg plina jedna litra po minuti.

Postoje tri tipa pneumatskih raspršivača:

- koncentrični raspršivač
- cross-flow raspršivač
- babington raspršivač

Kod ultrazvučne nebulizacije raspršivači tekući uzorak dovode na oscilirajući piezoelektrični transduktor koji oscilacijama pretvara uzorak u fini aerosol.

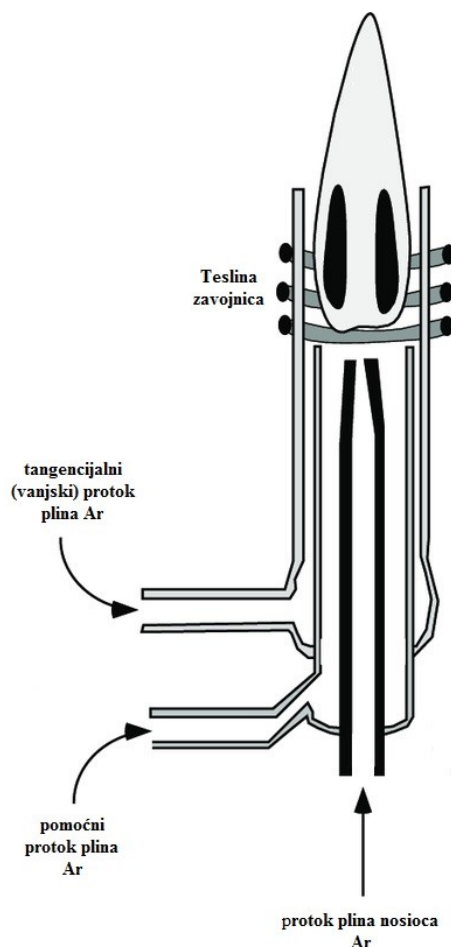
3. Komora za raspršivanje

Nakon što je otopina uzorka prevedena u aerosol pomoću raspršivača sljedeći korak je transport nastalog aerosola u plamenik kako bi se injektirao u plazmu. Osnovna funkcija komore za raspršivanje je odvajanje velikih kapljica od aerosola i stvaranje kontinuiranog toka aerosola u plazmu tijekom nebulizacije bez zastoja u njegovom dovodu do kojeg može doći tijekom pumpanja otopine. Komora za raspršivanje je postavljena između raspršivača i plamenika te je dizajnirana s ciljem omogućavanja prolaza kapljica u plazmu čiji je promjer 10 μm ili manji. Samo 1 – 5 % uzorka ulazi u plazmu dok ostalih 95 – 99 % se odvodi odvodnim kanalom.

4. Odvodni kanal

Služi za odvodnju viška uzorka te za stvaranje područja niskog tlaka koje je potrebno za nastajanje gradijenta toka plina nosioca koji potiskuje aerosol uzorka u izboj plazme. U slučaju nepravilnog rada odvoda poremećeno je injektiranje aerosola uzorka u plazmu što za posljedicu ima nastajanje šuma u emisijskim signalima.

5. Plamenik



Slika 4. shema Fasselovog ICP plamenika

Plamenik se sastoji od tri koncentrične cijevi, jedne središnje i dvije vanjske izrađene od kvarca kroz koje prolazi struja plina argona i aerosola (Slika 4.).¹⁴ Kroz središnju se cijev protokom plina argona uzorak uvodi direktno u plazmu pri brzinama protoka plina od oko 1 L / min te se ovaj protok plina ujedno naziva unutrašnjim protokom plina ili protokom plina nosioca. Središnja koncentrična cijev obavijena je s dvije vanjske koncentrične cijevi pri čemu su obje puno uže od središnje kako bi brzina protoka plina bila puno veća. Jedna vanjska koncentrična

cijev koja je smještena između središnje i druge vanjske koncentrične cijevi sa svojim protokom plina argona drži izboj plazme dalje od središnje cijevi te pospješuje uvođenje aerosola u plazmu. Protok plina u ovoj cijevi naziva se pomoćnim protokom plina i njegov iznos je približno 1 L / min. Preostala vanjska koncentrična cijev obavlja obje prethodno spomenute koncentrične cijevi i njena zadaća je da svojim strujanjem plina tangencijalno u obliku spirale kroz vanjsku komoru hladi zidove plamenika te se njen protok plina naziva vanjskim tokom plina, a on može biti od 7 do 15 L / min. Na kraju koncentričnih cijevi nalazi se vanjska komora okružena Teslinom zavojnicom s vodenim hlađenjem.

6. Radiofrekvencijski generator

RF generator je uređaj koji pumpa energiju potrebnu za stvaranje i održavanje izboja plazme. Snaga generatora može biti od 700 do 1500 W. Generator radi na principu antene kojom se energija prenosi u plazmu preko Tesline zavojnice izrađene od bakra.

Postoje dva tipa generatora:

- crystal-controlled generator koji stvara oscilirajući signal rezoniranjem piezoelektričnog kristala kvarca
- free-running generator koji radi na principu oscilirajuće frekvencije koja ovisi o elektroničkim komponentama i uvjetima plazme

Napretkom tehnologije danas postoje free-running generatori koji automatski podešavaju svoju izlaznu RF snagu kako bi kompenzirali promjene u plazmi. Ovi su generatori ujedno i jednostavni za održavanje i niske su cijene.

7. Optički elementi

Emisijsko zračenje analita prikuplja se iz područja plazme koje se naziva normalna analitička zona fokusirajućom optičkom konveksnom lećom ili konkavnim zrcalom i fokusira se na ulaznu pukotinu disperznog uređaja ili spektrometra. Sljedeći korak je razdvajanje emisijskog zračenja koje je polikromatsko na monokromatsko po pojedinim valnim duljinama disperzijom fokusirane zrake svjetlosti na difrakcijskoj rešetki ili prizmi nakon čega se dobivena zraka monokromatskog zračenja određene valne duljine propušta kroz pukotinu prema detektoru. Propušteno monokromatsko zračenje nastalo disperzijom primarno se sastoji od valnih duljina

koje su reprezentativne odnosno specifične za emisijsko zračenje pojedinog elementa u plazmi. Takvo zračenje klasični disperzni elementi poput difrakcijske rešetke ili prizme ne mogu učinkovito razlučiti zbog prekrivanja u višim spektralnim redovima pa se stoga rabe ešeletni spektrometri koji se sastoje od dva disperzna elementa, prvi disperzni element je ešeletna rešetka koja razdvaja polikromatsko zračenje po valnim duljinama pri čemu dolazi do preklapanja u višim spektralnim redovima, a drugi disperzni element može biti rešetka s gustoćom zareza većom od 350 / mm ili prizma kojom se razdvaja prekrivanje u višim redovima u dvodimenzionalni uzorak zvan ešelogram.

8. Detektor

Nakon izoliranja pravilne emisijske linije uz pomoć spektrometra njezin se intenzitet mjeri detektorom. Najčešće rabljeni detektori u ICP-AES su fotomultiplikator i detektori u čvrstom stanju.

Razlikujemo sljedeće detektore u čvrstom stanju:

- rešetka fotodioda – PDA
- charge – injection device – CID
- charge – coupled device – CCD

CID i CCD detektori funkcioniraju na principu fotoosjetljivosti silicija u čvrstom stanju. Na kristalu silicija visoke čistoće nanosi se izolatorski sloj silicijevog dioksida. Svaki silicijev atom u kristalu vezan je u trodimenzionalnoj kristalnoj rešetki za druge susjedne atome silicija. Kemijska veza između dva atoma silicija može se pocijepati energijom fotona iz vidljivog ili ultraljubičastog područja elektromagnetskog zračenja. Kad veza pukne elektron se otpušta unutar kristalne rešetke te time ujedno nastaje i šupljina u kristalnoj rešetki, što za posljedicu ima formiranje para elektron – šupljina. Primjenom napona duž cijelog bloka kristala silicija oslobođeni se elektroni kreću odnosno migriraju u suprotnom smjeru od primijenjenog električnog polja prema sloju silicijevog dioksida dok šupljine migriraju u suprotnom smjeru od elektrona odnosno u istom smjeru kao i primijenjeno električno polje. Ovakvo kretanje elektrona i šupljina unutar kristalne rešetke stvara struju koja je proporcionalna broju fotona koji padaju na površinu detektora tako da što je veća apsorpcija svjetla od strane silicija to je više elektrona u optjecaju i samim time jakost struje je veća koju detektor mjeri.

CID detektori razvijaju puno veći šum prilikom detekcije za razliku od CCD detektora koji se hlade peltierovim termoelektričnim elementom ili tekućim dušikom. CCD detektori se odlikuju većom brzinom detekcije i puno manjim šumom.

9. Računalo

Služi za upravljanje ICP-AES spektrometrom te pohranu i obradu podataka.

2.3. Neutralne nanočestice željeza (nZVI)

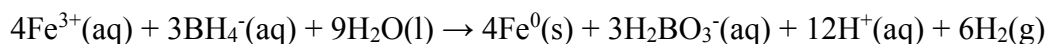
Nanotehnologija je područje znanosti koja se bavi proučavanjem strukture nanomaterijala te njihove potencijalne primjene u funkcionalnim proizvodima, procesima, ali i uređajima s ciljem uklanjanja zagađivača iz prirode.^{1, 7}

Tehnologija proizvodnje nanočestica željeza predstavlja prvu generaciju nanotehnologije zaštite okoliša u pročišćavanju otpadnih voda te zagađenih vodotokova, rijeka i tla. Kroz proteklih desetak godina proučavane su i razvijane različite metode proizvodnje nanočestica željeza, zatim modifikacije površine tih istih nanočestica s ciljem izmjene svojstava te poboljšanja njihove reakcijske učinkovitosti kod uklanjanja zagađivača. Detaljna laboratorijska istraživanja su pokazala da su nanočestice željeza efektivno sredstvo za transformaciju i uklanjanje širokog spektra zagađivača poput kloriranih organskih otapala, kloriranih pesticida, polikloriranih bifenila, organskih bojila, anorganskih spojeva, metaloida te teških metala poput olova(II), bakra(II), kroma(VI) i nikla(II).¹

Prednost tehnologije nanočestica željeza pred ostalim metodama pročišćavanja je u jedinstvenim fizikalno-kemijskim svojstvima, jednostavnosti i ekonomičnosti. Naime sinteza nanočestica željeza je jako jednostavna jer ne zahtijeva više od dva reagensa te posebnu aparaturu.¹⁶ Na nano skali materijali pokazuju jedinstvena svojstva kako se broj atoma na površini povećava. Nanočestice željeza su jak reducens kojeg odlikuje velika površina te velika površinska reaktivnost što ih čini jako učinkovitim sredstvom za degradaciju i uklanjanje zagađivača. Bitno je napomenuti da djelovanje nanočestica željeza ovisi o geokemijskim faktorima kao što je pH, količina otopljenog kisika u vodi, oksidacijsko-redukcijskom potencijalu te koncentraciji kompetirajućih oksidansa.⁷

2.3.1. Metode sinteze nanočestica željeza

Neutralne nanočestice željeza se najčešće pripremaju redukcijom željezovih(III) ili željezovih(II) iona natrijevim borhidridom u vodenoj otopini što je prikazano jednadžbom kemijske reakcije:



Otopine $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i NaBH_4 miješaju se u volumnom omjeru 1:1 pri čemu je 0,0375 mol NaBH_4 potrebno za potpunu redukciju 0,05 mol Fe^{3+} . Dodatak suviška natrij borhidrida ubrzava reakciju sinteze i omogućava uniforman rast kristala.^{1,15} Drugi eksperimentalni parametri poput pH, koncentracije reaktanata, brzine miješanja, brzine titracije te vrijeme reakcije i temperatura mogu utjecati na površinu i strukturu nanočestica te se moraju držati konstantnima da bi se dobile nanočestice čija su svojstva konzistentna s drugim nanočesticama sintetiziranim na isti način.¹

Neutralne nanočestice prvi su put sintetizirali C. Wang i W. Zhang 1997. godine redukcijom željezovog(III) klorida heksahidrata s natrij borhidridom u vodenoj otopini. Nanočestice su potom isprane ultračistom deioniziranom vodom i ofiltrirane uz pomoć vakuuma te čuvane u otopini etanola zasićenoj paladijem koji stvara zaštitni omotač oko nanočestica željeza čime ih se tako čuva od oksidacije kojom nastaje sloj oksida željeza na površini čestica, a samim time čuva se njihova reaktivnost odnosno sposobnost redukcije i uklanjanja zagađivača. Tako sintetiziranim nanočesticama uspješno su uklonjeni organski alifatski spojevi i smjesa polikloriranih bifenila iz vode što je potvrđeno vezanim sustavom plinske kromatografije uz spektrometriju masa GC/MS. Karakterizacija istih nanočestica željeza transmisijom elektronskom mikroskopijom (TEM) pokazala je da je više od 90 % sintetiziranih čestica ima dimenzije u rasponu od 1 do 100 nm te da reaktivnost neutralnih nanočestica željeza značajno opada kada su one izložene kisiku iz zraka i vode od svježije pripremljenih nanočestica željeza zbog pasivizacije površine slojem željeznih oksida i hidroksida.¹⁶

Sun, Li, Cao, Zhang i Wang su u svom radu iz 2006. godine karakterizacijom neutralnih nanočestica željeza prethodno pripremljenih u deioniziranoj vodi te kasnije ispranih velikim količinama deionizirane vode, a potom i etanolom uz pomoć transmisijske elektronske mikroskopije (TEM), difrakcije rentgenskim zrakama (XRD) te drugim instrumentalnim metodama dokazali da je udio elementarnog željeza $\text{Fe}(0)$ u nanočesticama koje su bile izložene

na zraku više od 3 tjedna 44 % dok ostalih 56 % otpada na FeO, a da je kod sviježe pripremljenih nanočestica željeza udio Fe(0) veći od 80 %. Time su dokazali da kisik iz vode i zraka utječe na stabilnost nanočestica u čijem prisustvu nastaje sloj oksida na površini čestica zbog koje opada moć redukcije.¹ Iz tog razloga znanstvenici su istraživali metode i načine očuvanja stabilnosti nanočestica željeza s ciljem sprečavanja neželjene oksidacije.

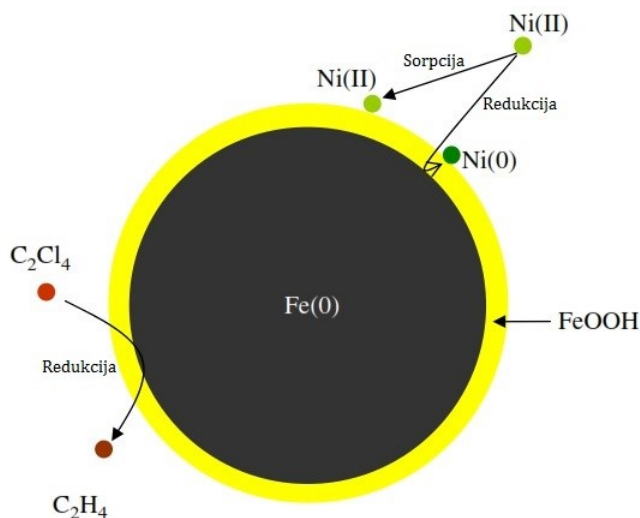
Rashmi, Madhu, Kittur i Suresh je prvi tim znanstvenika koji je uspio sintetizirati nanočestice željeza bez formiranja sloja oksida na površini korištenjem isključivo etanola u pripremanju otopine FeCl₃·6H₂O za sintezu te u ispiranju nanočestica tijekom vakuum filtracije nakon čega su bile sušene u peći pri 50 °C. Karakterizacija uz pomoć pretražne elektronske mikroskopije (SEM) i difrakcije rentgenskim zrakama na prahu (XRD) potvrdila je odsutnost željezovog oksida na površini nanočestica te dendritični nano oblik istih, a UV-VIS spektrofotometrija da je 97 % kromovih(VI) iona uspješno uklonjeno iz vode adsorpcijom na nanočestice željeza.⁷

Drugi način sprečavanja neželjene oksidacije kod nanočestica željeza jest stabilizacija sintezom uz kelirajuće reagense poput etilendiamintetraoctene kiseline (EDTA), nitrilacetatne kiseline (NTA), hidroksietilendiamintetraoctene kiseline (HEDTA), dietilentriaminpentaoctene kiseline (DTPA) i trietilnetetraamina (TETA) koji svojim nepodijeljenim elektronskim parovima na dušikovim atomima i hidroksilnim skupinama vežu oksidirano željezo te na taj način stvaraju zaštitni sloj oko neoksidiranih nanočestica željeza čime se sprečava daljnja oksidacija te se održava njihova stabilnost. Karakterizacija tako sintetiziranih nanočestica s EDTA, NTA, HEDTA i DTPA vezanim sustavom pretražnog elektronskog mikroskopa i energijsko disperzivnog spektrometra SEM/EDS potvrdila je da je maseni udio elementarnog željeza Fe(0) u nanočesticama između 90 i 92 % dok je kod nanočestica sintetiziranih s TETA 85,37 % te da i nakon 30 dana izlaganja čestica na zraku nije došlo oksidacije i značajnih promjena čime je potvrđeno povećanje njihove stabilnosti primjenom kelirajućih reagensa u njihovoj sintezi.¹⁷

Osim kelirajućih reagensa moguća je i primjena polimerne smole za stabilizaciju neutralnih nanočestica željeza. Polimerna smola čiju strukturu čine molekule polistirena križno povezane s divinilbenzenom kao osnovicom i bis (2-piridilmetil)amino funkcionalnim skupinama imobilizira Fe³⁺ ione kelatnim koordinacijskim vezama povezivanjem s dušikovim atomima piridinskih skupina u vodenoj otopini klorovodične kiseline nakon čega slijedi redukcija otopinom natrij borhidrida u atmosferi dušika. Vakuum filtracijom dobiva se smola s neutralnim nanočesticama željeza promjera 10 – 30 nm kojima je uspješno uklonjena smjesa Pb²⁺ i NO³⁻ iona iz vodene otopine.¹⁸

Osim vodene otopine $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ za sintezu nanočestica željeza moguća je i redukcija željeza iz vodene otopine željezovog(III) nitrata nonahidrata $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ili željezovog(II) sulfata FeSO_4 natrij borhidridom. Česticama pripremljenim iz vodene otopine željezovog nitrata uspješno su uklonjeni ioni kadmija(II), olova(II) i kroma(VI) iz vodene otopine što je potvrđeno metodom ICP-AES. TEM, XRD i XPS analiza u slučaju nanočestica pripremljenih redukcijom vodene otopine željezovog(II) sulfata natrij borhidridom dokazala je da im je reaktivnost veća ukoliko se nakon sinteze ispiru organskim otapalima poput acetona i etanola te čuvaju pri anaerobnim uvjetima.^{8, 19}

2.3.2. Mehanizam djelovanja neutralnih nanočestica željeza



Slika 5. Struktura neutralne nanočestica željeza (nZVI) u vodenoj otopini.

Neutralne nanočestice željeza sintetizirane redukcijom iz vodene otopine $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ natrij borhidridom sferičnog su oblika i sastoje se od jezgre elementarnog željeza $\text{Fe}(0)$ te vanjskog omotača željezovih oksida: željezovog(II) oksida FeO , željezovog(III) oksida Fe_2O_3 i željezovog(II,III) oksida Fe_3O_4 (Slika 5.). U vodenoj otopini hidroksilacijom se željezovi oksidi pretvaraju u željezov oksihidroksid FeOOH uslijed čega nastaje hidratizirana površina koja dovodi do povećanja naboja na površini nanočestica željeza zbog čega raste pH vrijednost neutralne vodene otopine za dvije do tri pH jedinice dok elektrodni potencijal pada s $+400$ na približno -500 mV. U slučaju nižih vrijednosti pH otopine željezovi oksidi su na površini nanočestica pozitivno nabijeni te tako privlače negativno nabijene ligande poput PO_4^{3-} i NO_3^- , dok kod pH vrijednosti vodene otopine iznad 8 željezovi oksidi postaju negativno nabijeni uslijed čega dolazi do stvaranja kompleksa s pozitivno nabijenim ionima poput nikla(II). Osim mogućnosti kompleksiranja nanočestice željeza imaju veliku redukcijsku moć zahvaljujući jako negativnoj vrijednosti standardnog redukcijskog potencijala elementarnog željeza $\text{Fe}(0)$ $E^\circ = -440$ mV što ih čini učinkovitim elektron donorima neovisno o veličini nanočestica.¹

Ovisno o standardnom redukcijskom potencijalu teških metala mehanizam njihovog uklanjanja može biti sorpcija, redukcija, precipitacija ili kombinacija nekih od navedenih mehanizama. U slučaju iona čiji je standardni redukcijski potencijal isti ili negativniji kao npr. kadmijevih(II) iona ($E^\circ = -403$ mV) glavni mehanizam uklanjanja je sorpcija pri čemu nastaju

površinski kompleksi. Za slučaj iona olova(II) čiji je standardni redukcijski potencijal ($E^\circ = -126 \text{ mV}$) pozitivniji od željeza mehanizam uklanjanja je sorpcija uz redukciju, dok je kod iona kroma(VI) čiji je standardni redukcijski potencijal ($E^\circ = +1330 \text{ mV}$) puno pozitivniji od željeza mehanizam uklanjanja redukcija uz precipitaciju. Kod iona nikla(II) imamo stvaranje izrazito stabilnog kompleksa s nZVI česticama koje imaju jako veliki sorpcijski kapacitet za ione nikla(II) (130 mg/ g Fe) čime ih se učinkovito uklanja iz vodenih otopina.⁸

2.4. Efekti matrice

U plazma spektrometriji izraz efekti matrice ima široko značenje, pod njim se podrazumijevaju svi efekti koji dovode do sustavnih pogrešaka u analizi. Efekti matrice mogu biti razlog nastanka spektralnih interferencija uslijed preklapanja emisijskih linija analita s linijama matrice te promjena nastalih kod uvođenja uzorka u plazmu ili pak promjena u uvjetima plazme nastalih uslijed interakcija same plazme i uzorka. Iako se u plazma spektrometriji efekti matrice smatraju puno manjima nego kod bilo koje druge metode u analitičkoj atomskoj spektrometriji, oni još uvijek predstavljaju jedan od posljednjih izazova u elementnoj ICP spektrometrijskoj analizi te su predmet mnogih znanstvenih radova i istraživanja. Razumijevanje atomizacije i mehanizama interakcije plazme i uzorka odgovornih za nastajanje efekata matrice može pomoći u pronalasku učinkovitih rješenja njihovog sprečavanja i uklanjanja te poboljšanju točnosti kemijskih analiza.⁹

Poznata je činjenica da se kapljice otopine analita u ICP spektrometru prvo desolvatiraju prije atomizacije i ionizacije u plazmi. Proces desolvatacije i atomizacije kapljica analita uzrokuju hlađenje plazme što za posljedicu ima dramatičan utjecaj ovog vremenski i masenog ovisnog efekta na pad temperature plazme odnosno lokalnu termičku ravnotežu (LTE) koja direktno utječe na intenzitete emisijskih linija analita, a samim time na elementnu analizu ICP-OES spektrometrije.^{20, 21} Iz tog razloga veća koncentracija odnosno masa drugih elemenata prisutnih u analiziranoj otopini tj. matrice uzrokuje različitu raspodjelu pobuđenih atoma odnosno promjenu populacije atoma u pobuđenim atomskim i ionskim stanjima elementa u tragovima uslijed čega dolazi do pojačavanja (povećanja) ili gašenja (smanjivanja) njegovog analitičkog signala što se naziva efektom matrice.²²

Cilj svakog analitičkog mjerenja jest postizanje mjerenja s visokim stupnjem osjetljivosti, točnosti i preciznosti te ujedno najniže granice detekcije. To je u plazma spektrometriji moguće postići optimiranjem radnih parametara plazme kao što su protok plina nosioca, snaga RF generatora te protok raspršivača čime se postižu robusni uvjeti plazme pri kojima sastav matrice uzorka ili promjene koncentracije i sastava matrice uzorka ne dovode do signifikantne promjene signala analita.^{21, 22, 24-26} Naime pri robusnim uvjetima plazma ima veću stabilnost jer ne dolazi do signifikantne promjene temperature i elektronske gustoće u plazmi što znači da je učinkovitost desolvatacije, vaporizacije, atomizacije i ionizacije uzorka veća uslijed boljeg prijenosa energije iz plazme na uzorak.^{22, 24-26} Parametar koji pomaže u određivanju robusnih uvjeta plazme tijekom optimizacije jest omjer intenziteta Mg II (280 nm)

i Mg I (285 nm) linije i njegov iznos može biti između 8 i 14 za radijalan način snimanja dok je za aksijalan između 4 i 8.^{21, 23–25}

Omjer intenziteta ovih dviju linija neovisan je o detektoru te služi i za praćenje i uspoređivanje uvjeta plazme kod različitih ICP sustava.

Visoki omjeri Mg II / Mg I (>8) upućuju na postizanje robusnih uvjeta u plazmi, a to se najčešće postiže pri visokim vrijednostima RF generatora i pri niskim vrijednostima protoka plina nosioca.^{22–26} Idealan slučaj kod optimiranja radnih uvjeta plazme je onaj kad nema uočenih promjena u iznosu omjera Mg II / Mg I te signala analita, to znači da su postignuti robusni uvjeti te da su efekti matrice uklonjeni. Daleko najčešći slučaj u optimizaciji je da iako nema promjena u iznosu omjera Mg II / Mg I dalje postoje promjene signala analita što znači da iako su postignuti robusni uvjeti plazme pri kojima se njena svojstva ne mijenjaju signal analita se i dalje mijenja uslijed poteškoća koje nastaju tijekom procesa transporta i raspršivanja aerosola u komori za raspršivanje. Naime ovdje robusni uvjeti nužno ne uklanjaju u potpunosti efekt matrice, ali potvrđuju da im izvor nije u plazmi već da nastaju u komori za raspršivanje uslijed velikog protoka raspršivača koji dovodi do stvaranja velikih kapljica aerosola do čijih gubitaka dolazi tijekom transporta u komori za raspršivanje.^{25, 27} Posebno učinkovitim u reduciranju i uklanjanju efekata matrice nastalih tijekom transporta aerosola pokazali su se mikroraspršivači malih protoka s malim komorama za raspršivanje te modificirani pneumatski raspršivači s infracrvenim grijanjem komore za raspršivanje.^{21, 27} Najgori slučaj optimizacije je kad postoje promjene i kod iznosa omjera Mg II / Mg I i kod signala analita, tada se ne može detektirati da li je glavni izvor efekata matrice u plazmi ili u komori za raspršivanje te je u tom slučaju potreban daljnja optimizacija parametarskih vrijednosti RF generatora, protoka plina nosioca i protoka raspršivača. Važno je napomenuti da su vrijednosti omjera Mg II / Mg I kod aksijalnog mjerenja intenziteta niže u odnosu na vrijednosti omjera dobivenih radijalnim mjerenjem zbog veće osjetljivosti na efekt matrice.²⁵

Osim omjera Mg II / Mg I dobro je pratiti i vrijednosti omjera signala i pozadine SBR (eng. signal to background ratio) pojedinog analita jer prilikom postizanja robusnih uvjeta plazme osim porasta analitičkog signala može doći i do naglog porasta signala pozadine porastom RF snage generatora što onda rezultira manjom osjetljivošću odnosno lošijim detekcijskim granicama. Iz tog razloga nužno je prilikom optimizacije pratiti oba parametra, omjer Mg II / Mg I i SBR omjer u ovisnosti o RF snazi i protoku plina nosioca kako bi se postigli optimalni uvjeti robusnosti bez gubitka osjetljivosti, a samim time i bolje detekcijske

granice u ICP-AES određivanju tragova elemenata u kompleksnim uzorcima. U simultanom optimiziranju radnih uvjeta plazme na temelju omjera Mg II / Mg I i SBR mogu pomoći i multivarijantne kemometrijske metode analize podataka.^{24, 28}

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

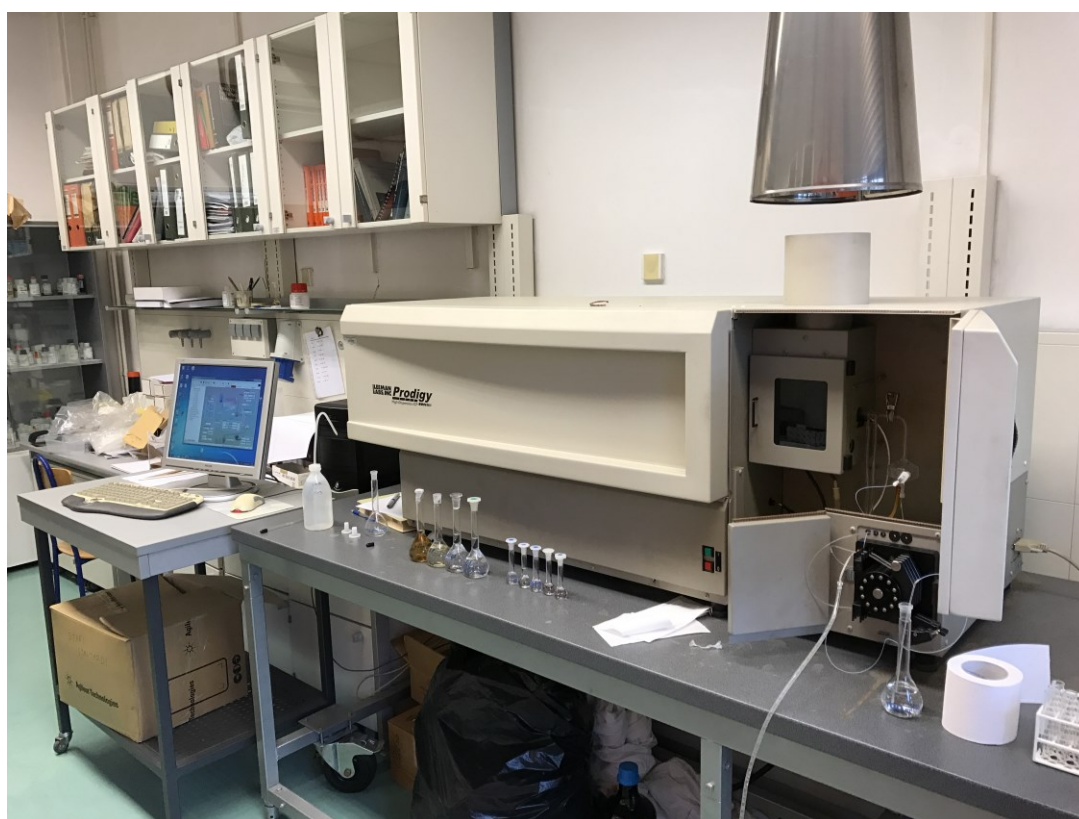
3.1. Kemijski reagensi

Prilikom pripreve otopina za analizu korišteni su sljedeći kemijski reagensi:

- željezov(III) klorid heksahidrat, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a. (Fluka Chemika)
- natrijev borhidrid, NaBH_4 p.a. (Sigma Aldrich)
- etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (w = 96 % v/v) (Sigma Aldrich)
- dušična kiselina, HNO_3 (w = 65 %) p.a. (Sigma Aldrich)
- standardne ICP-AES jednoelementne otopine 1000 $\mu\text{g} / \text{mL}$ spektralne čistoće (Merck):
 - a) 1000 $\mu\text{g} / \text{mL}$ otopina Cd
 - b) 1000 $\mu\text{g} / \text{mL}$ otopina Cr
 - c) 1000 $\mu\text{g} / \text{mL}$ otopina Mg
 - d) 1000 $\mu\text{g} / \text{mL}$ otopina Ni
 - e) 1000 $\mu\text{g} / \text{mL}$ otopina Pb
- destilirana i deionizirana voda ($\rho = 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$)

3.2. Opis instrumenta

U eksperimentalnom radu korišten je atomski emisijski spektrometar uz induktivno spregnutu plazmu Teledyne Leeman Prodigy High Dispersion ICP, USA prikazan na slici 6. Radni parametri instrumenta navedeni su u tablici 1.



Slika 6. ICP-AES instrument Teledyne Leeman Prodigy, USA

Tablica 1. radni parametri ICP-AES Teledyne Leeman Prodigy, USA:

SPEKTROMETAR	Ešeletni polikromator visoke rezolucije L-PAD CID kamera (detektor u čvrstom stanju)
RF GENERATOR	„Free running“ 40 MHz
PLAMENIK	Fasselov tip, Dual view
POLOŽAJ PLAMENIKA	Aksijalan
RASPRŠIVAČ	Pneumatski
KOMORA ZA RASPRŠIVANJE	Ciklonska
PROTOK ARGONA	Vanjski: 18 L / min Pomoćni: 0,8 L / min Plin nosioc: 0,6 – 0,9 L / min
PUPMA	Peristaltička

Svi kemijski reagensi za potrebe sinteze nZVI čestica izvagani su analitičkom vagom Mettler Toledo s preciznošću od četiri decimale. Reakcijska otopina FeCl_3 i NaBH_4 tijekom sinteze nZVI čestica miješana je pomoću magnetne miješalice.

3.3. Priprema otopina

3.3.1. Sinteza neutralnih nanočestica željeza (nZVI)

Neutralne nanočestice željeza (nZVI) pripravljene su redukcijom željezovog(III) klorida heksahidrata natrijevim borhidridom u vodenoj otopini pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi. Otopina željezovog(III) klorida pripravljena je otapanjem 1 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u smjesi etanola i vode (75 mL 96 % v/v etanola i 25 mL destilirane i deionizirane vode) dok je otopina natrijevog borhidrida pripravljena otapanjem 0,70 g NaBH_4 u 100 mL destilirane i deionizirane vode. U otopinu željezovih(III) iona dokapavana je otopina NaBH_4 uz miješanje magnetskom miješalicom. Reakcijska smjesa se miješa do završetka reakcije odnosno do prestanka nastajanja vodika. Nastali crni talog odvojen je od matičnice vakuum filtracijom i ispran etanolom te je zatim prenesen u epruvetu i zaliven etanolom do vrha epruvete. Talog se čuvao u zatvorenoj posudi pod etanolom do analize radi sprečavanja oksidacije nZVI nanočestica.

3.3.2. Priprema otopina za analizu

Iz spektralno čistih standardnih otopina kadmija, kroma, nikla i olova pipetirani su odgovarajući volumeni ishodnih otopina u odmjernu tikvicu od 50 mL te je nadopunjena do oznake otopinom HNO_3 volumnog udjela 2 %. Na taj je način pripravljena radna otopina masene koncentracije 100 $\mu\text{g} / \text{mL}$ iz koje su pripravljene dvije otopine od 1 $\mu\text{g} / \text{mL}$ i 10 $\mu\text{g} / \text{mL}$ u odmjernim tikvicama od 100 mL s prethodno izvaganim nanočesticama željeza pri čemu je u svaku od dvije odmjerne tikvice dodano otprilike 100 mg nanočestica željeza te dvije otopine od 1 $\mu\text{g} / \text{mL}$ i 10 $\mu\text{g} / \text{mL}$ u odmjernim tikvicama od 100 mL bez nanočestica željeza. Prije nadopune otopinom HNO_3 volumnog udjela 2 % do oznake u sve četiri otopine pipetiran je odgovarajući volumen spektralno čiste standardne otopine magnezija za pripremu otopine masene koncentracije 10 $\mu\text{g} / \text{mL}$.

Otopine masene koncentracije 1 i 10 $\mu\text{g} / \text{mL}$ s nanočesticama željeza označene su indeksima A1 i A10, a otopine istih masenih koncentracija bez nanočestica željeza B1 i B10.

Odvage neutralnih nanočestica željeza:

- $m(\text{nZVI}, \text{A1}) = 100,44 \text{ mg}$
- $m(\text{nZVI}, \text{A10}) = 100,70 \text{ mg}$

3.4. Postupak mjerenja

Tako pripremljenim otopinama poznatih koncentracija izmjeren je intenzitet emisijskog zračenja metodom ICP-AES pri odabranim valnim duljinama za pojedini element:

- kadmij: 214,441 nm, 228,802 nm
- krom: 206,149 nm, 267,716 nm
- magnezij: 280,271 nm, 285,213 nm
- nikal: 221,648 nm, 231,604 nm
- olovo: 217,000 nm, 220,353 nm

pri čemu su temeljni instrumentalni parametri držani konstantnima dok su snaga RF generatora i protok plina nosioca varirani u svrhu optimizacije radnih parametara ICP-AES spektrometra.

3.5. Detekcijske granice

Iz aksijalno izmjerenih intenziteta emisijskog zračenja izračunate su detekcijske granice za svaki određivani element kod sve četiri otopine prema jednadžbi (1)²⁹:

$$(1) \quad \gamma_L = \left[\gamma_{st} / (\bar{I}_{st} - \bar{I}_{slijepa}) \right] \cdot 3\sigma_{slijepa}$$

Gdje je:

γ_{st} – koncentracija standardne otopine elementa

\bar{I}_{st} – srednja vrijednost intenziteta standardne otopine elementa

$\bar{I}_{slijepa}$ – srednja vrijednost intenziteta slijepe probe

σ – standardna devijacija mjerenja intenziteta slijepe probe

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Detekcijske granice (LODs)

U svrhu boljeg razumijevanja empirijskih odnosa između intenziteta spektralnih linija i ICP parametara važno je znati pojedine terminološke nazive u optimizaciji ICP spektrometrije. Naime kemijske vrste od kojih potječu spektralne linije razlikujemo neutralne atome pri čemu ih označavamo rimskim brojem I te jednostruko nabijene ione koje označavamo rimskim brojem II. Od navedenih vrsta još mogu postojati i dvostruko nabijeni ioni pri čemu se onda označavaju rimskim brojem III te višestruko nabijeni ioni koji se redom označavaju IV, V itd. Emisijske linije označene kao naprimjer Mg I 285,212 nm označavaju atomske linije dok Mg II 279,806 nm i La III 237,940 nm označavaju ionske linije. Emisijske linije neutralnih atoma te jednostruko nabijenih iona od velike su važnosti za ICP spektrometriju u argonovoj plazmi s velikim naglaskom na potonje. Ponašanje spektralne linije diktira ekscitacijski potencijal linije te ionizacijski potencijal relevantne vrste. Intenzitet spektralne linije funkcija je temperature gdje on pri određenoj temperaturi koja se naziva „normnom temperaturom“ postiže svoj maksimum. Što je veći ionizacijski i ekscitacijski potencijal neke kemijske vrste to je veća normna temperatura. Pri tome mora biti zadovoljen uvjet da je atomska koncentracija kemijskog elementa u homogenoj plazmi koja se nalazi u stanju lokalne termodinamičke ravnoteže (LTE) fiksna te da su tlak i volumen plazme te isto tako i njezin elementni sastav fiksni. Koncept normne temperature omogućava razlikovanje „mekih“ i „tvrdih“ emisijskih linija ovisno o njihovom položaju na ljestvici normne temperature, naime ovakva podjela spektralnih linija usko je povezana s njihovim ponašanjem u argonovoj plazmi. Boumans je prvi napravio ovakvu podjelu na „meke“ i „tvrde“ linije na temelju procjene normnih temperatura i ponašanja intenziteta pojedinih linija u argonovoj plazmi pri čemu se normna temperatura od 9000 K smatra aproksimativnom granicom između „tvrdih“ i „mekih“ linija. Time se tako atomske linije s niskim i srednjim ionizacijskim potencijalom (≤ 8 eV) te ionske linije elemenata s niskim drugim ionizacijskim potencijalom npr. Ba II i La II smatraju „mekima“, a sve ostale atomske i ionske linije „tvrdima“.³⁰ U tablici 2 nalazi se popis ekscitacijskih i ionizacijskih potencijala atomskih i ionskih emisijskih linija ispitivanih elemenata u ovom diplomskom radu.^{30, 31}

Tablica 2. Emisijske linije ispitivanih elemenata.

Spektralna linija λ / nm	Ekscitacijski potencijal E_p / eV	Ionizacijski potencijal E_i / eV
Cd I 228,802	5,41	8,99
Cd II 214,441	8,99	16,91
Cr II 267,716	6,17	16,50
Cr II 206,149	6,01	16,50
Mg I 285,213	4,34	7,65
Mg II 280,271	7,65	15,04
Ni II 231,604	6,39	7,63
Ni II 221,648	6,63	7,63
Pb I 217,000	5,71	7,42
Pb II 220,353	7,42	15,03

Iz aksijalno izmjerenih intenziteta emisijskog zračenja izračunate detekcijske granice za svaki ispitivani element za otopine sa i bez nanočestica za određenu RF snagu i protok plina nosioca prikazane su u tablicama 3. a), 3. b), 4. a), 4. b), 5. a), 5. b) te 6. a) i 6. b).

Izmjerene vrijednosti prikazane u tablicama odnose se na slijedeće otopine:

A10 – uzorak dobiven otapanjem 100 mg nZVI čestica nakon dodatka 10 μg / mL standardne otopine metalnih iona

B10 – uzorak vodene otopine s dodatkom 10 μg / mL standardne otopine metala

Iz tablice 3. a) i 3. b) vidljivo je da su najbolje detekcijske granice (LODs) za kadmij postignute pri RF snazi od 1,3 kW i protoku plina nosioca od 0,8 L / min za Cd II emisijsku liniju pri 214,441 nm dok je za Cd I emisijsku liniju pri 228,802 nm najbolja detekcijska granica pri većoj RF snazi od 1,4 kW i manjem protoku plina nosioca od 0,7 L / min. U slučaju kroma najbolja detekcijska granica za Cr II emisijsku liniju pri 206,167 nm postignuta je pri RF snazi od 1,4 kW i protoku plina nosioca od 0,7 L / min, a za Cr II emisijsku liniju pri 267,716 nm pri istoj RF snazi od 1,4 kW, ali manjem protoku plina nosioca od 0,6 L / min što je vidljivo iz tablice 4. a) i 4. b). Iz tablice 5. a) i 5. b) vidljivo je da je najbolja detekcijska granica za Ni II emisijsku liniju pri 221,648 nm postignuta je pri RF snazi od 1,4 kW i protoku plina nosioca od 0,9 L / min dok je kod Ni II linije pri 231,604 nm postignuta pri manjoj RF snazi od 1,3 kW i manjem protoku od 0,7 L / min. Kod olova imamo znatno lošije detekcijske granice i puno

veće odstupanje u detekcijskim granicama između otopina sa i bez nanočestica željeza što je vidljivo iz tablice 6. a) i 6. b) pri čemu je najbolja detekcijska granica za Pb I emisijsku liniju pri 217,000 nm postignuta za RF snagu od 1,3 kW i protok od 0,8 L / min, a u slučaju Pb II linije pri 220,353 nm za istu RF snagu, ali većem protoku plina nosioca od 0,9 L / min.

Razmatrajući utjecaj opterećenja matrice u otopinama A10 dobivenim nakon otapanja nanočestica željeza, vidljivo je da su detekcijske granice pretežito lošije nego u vodenim otopinama bez dodanog željeza. Najizraženija odstupanja uočljiva su pri snazi RF generatora od 1,1 kW, dok se povećanjem snage međusobne razlike smanjuju.

Na slikama 7. a), 7. b), 8. a), 8. b), 9. a), 9. b), 10. a) i 10. b) prikazani su intenziteti emisijskih linija za svaki pojedini element za dvije različite valne duljine na L-PAD detektoru. Iz slika 7. a) i 7. b) može se uočiti da je Cd II emisijska linija pri 214,441 nm za kadmij puno intenzivnija od Cd I pri 228,802 nm dok se u slučaju kroma iz slika 8. a) i 8. b) vidi da je Cr II emisijska linija pri 267,716 nm intenzivnija od one pri 206,149 nm. Slike 9. a) i 9. b) pokazuju da je veći intenzitet Ni II emisijske linije pri 221,648 nm nego pri 231,604 nm za nikal, a slike 10. a) i 10. b) da je intenzitet Pb II emisijske linije pri 220,353 nm veći od Pb I emisijske linije pri 217,000 nm te da su intenziteti obje emisijske linije puno slabiji u usporedbi s intenzitetima emisijskih linija ostalih elemenata snimljenim na L-PAD detektoru.

Snaga zračenja koju mjeri detektor razlikuje se za odabrane linije metala ovisno o ekscitacijskom i ionizacijskom potencijalu, što također utječe na veličinu detekcijske granice. Tako se može uočiti da kadmij koji emitira tzv. „tvrde linije“ ima niže detekcijske granice u svim slučajevima, dok primjerice olovo s emisijom tzv. „mekih linija“ pokazuje najlošije detekcijske granice.

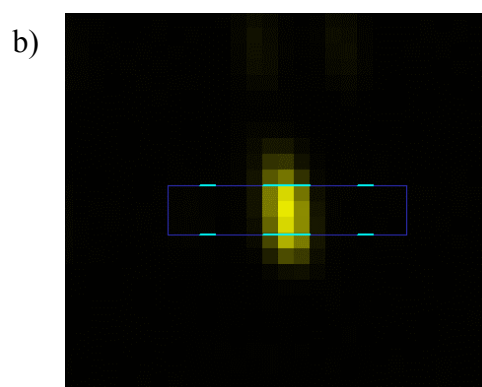
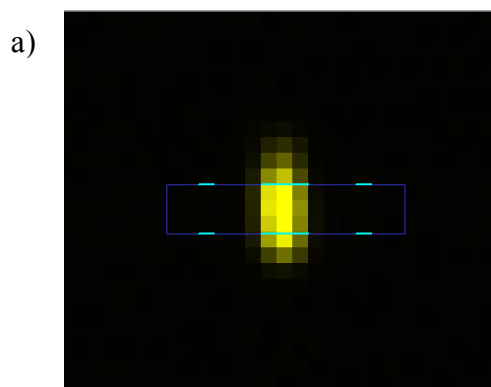
Tablica 3. Detekcijske granice pri emisijskim linijama a) Cd 214,441 nm i b) Cd 228,802 nm ($10 \mu\text{g} / \text{mL}$) pri promjeni snage RF generatora i protoka plina nosioca (B – otopina bez nanočestica Fe, A – otopina nakon dodatka nanočestica Fe)

a)

Cd 214,441 nm	1,1 kW		1,2 kW		1,3 kW		1,4 kW	
	B10	A10	B10	A10	B10	A10	B10	A10
protok / L min ⁻¹	$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$		$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$		$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$		$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$	
0,6	0,70	0,73	0,98	0,97	0,65	0,65	0,99	0,99
0,7	0,99	1,11	1,20	1,19	1,10	1,09	0,63	0,63
0,8	0,97	/	0,95	0,95	0,52	0,52	0,79	0,80
0,9	/	/	0,93	0,97	0,90	0,90	1,02	1,03

b)

Cd 228,802 nm	1,1 kW		1,2 kW		1,3 kW		1,4 kW	
	B10	A10	B10	A10	B10	A10	B10	A10
protok / L min ⁻¹	$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$		$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$		$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$		$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$	
0,6	2,08	2,14	1,23	1,23	1,22	1,22	1,64	1,66
0,7	0,90	0,97	1,97	1,97	1,30	1,29	0,93	0,94
0,8	1,69	/	1,77	1,78	1,61	1,62	1,46	1,48
0,9	/	/	1,94	2,01	1,38	1,39	2,05	2,07



Slika 7. Emisijske linije Cd na L-PAD detektoru pri: a) 214,441 nm b) 228,802 nm

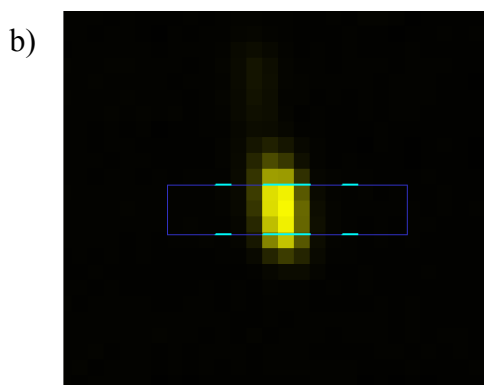
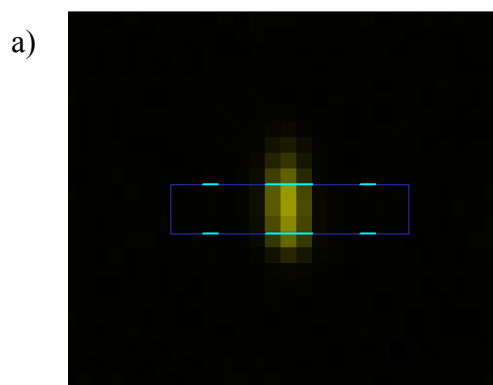
Tablica 4. Detekcijske granice pri emisijskim linijama a) Cr 206,149 nm i b) Cr 267,716 nm ($10 \mu\text{g} / \text{mL}$) pri promjeni snage RF generatora i protoka plina nosioca (B – otopina bez nanočestica Fe, A – otopina nakon dodatka nanočestica Fe)

a)

Cr 206,149 nm	1,1 kW		1,2 kW		1,3 kW		1,4 kW	
	B10	A10	B10	A10	B10	A10	B10	A10
protok / L min ⁻¹	$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$		$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$		$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$		$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$	
0,6	1,30	1,36	2,97	2,94	1,99	1,97	1,83	1,83
0,7	1,98	2,17	1,53	1,53	2,71	2,67	1,44	1,44
0,8	1,62	/	2,46	2,49	2,24	2,25	1,53	1,54
0,9	/	/	1,51	1,57	2,27	2,26	1,77	1,78

b)

Cr 267,716 nm	1,1 kW		1,2 kW		1,3 kW		1,4 kW	
	B10	A10	B10	A10	B10	A10	B10	A10
protok / L min ⁻¹	$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$		$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$		$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$		$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$	
0,6	1,48	1,56	1,82	1,82	1,59	1,59	1,40	1,41
0,7	1,117	1,30	1,72	1,73	1,69	1,65	1,41	1,43
0,8	1,65	/	1,49	1,52	1,53	1,55	2,08	2,12
0,9	/	/	1,62	1,70	1,98	1,99	1,59	1,61



Slika 8. Emisijske linije Cr na L-PAD detektoru pri: a) 206,149 nm b) 267,716 nm

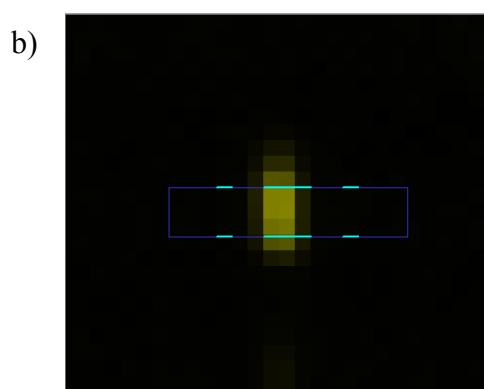
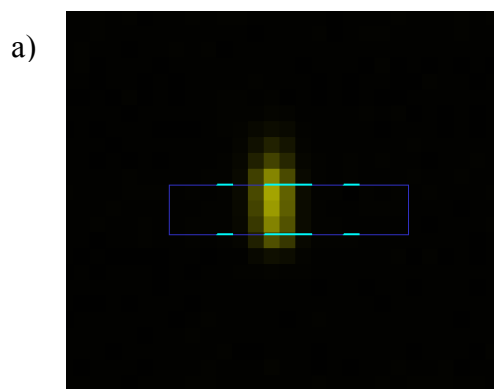
Tablica 5. Detekcijske granice pri emisijskim linijama a) Ni 221,648 nm i b) Ni 231,604 nm ($10 \mu\text{g} / \text{mL}$) pri promjeni snage RF generatora i protoka plina nosioca (B – otopina bez nanočestica Fe, A – otopina nakon dodatka nanočestica Fe)

a)

Ni 221,648 nm	1,1 kW		1,2 kW		1,3 kW		1,4 kW	
	B10	A10	B10	A10	B10	A10	B10	A10
protok / L min ⁻¹	$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$		$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$		$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$		$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$	
0,6	2,75	2,85	3,01	2,96	3,02	2,98	2,27	2,25
0,7	1,91	2,10	2,11	2,08	2,85	2,81	2,42	2,42
0,8	2,11	/	2,35	2,36	2,90	2,89	2,16	2,17
0,9	/	/	2,49	2,58	2,62	2,60	2,01	2,01

b)

Ni 231,604 nm	1,1 kW		1,2 kW		1,3 kW		1,4 kW	
	B10	A10	B10	A10	B10	A10	B10	A10
protok / L min ⁻¹	$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$		$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$		$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$		$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$	
0,6	1,74	1,85	4,87	4,91	2,84	2,86	4,36	4,45
0,7	4,28	4,81	2,70	2,74	1,80	1,81	4,50	4,60
0,8	3,34	/	3,04	3,13	4,90	5,03	3,47	3,58
0,9	/	/	3,09	3,27	2,15	2,20	3,09	3,18



Slika 9. Emisijske linije Ni na L-PAD detektoru pri: a) 221,648 nm b) 231,604 nm

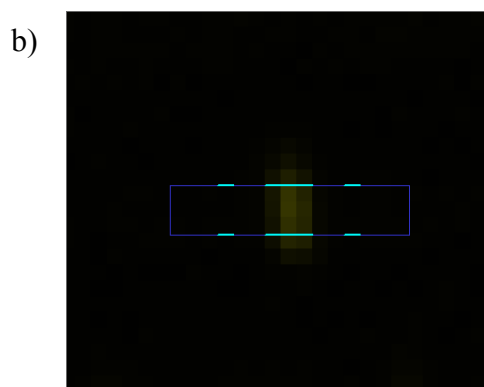
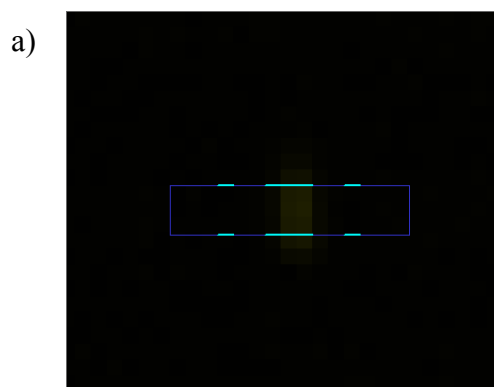
Tablica 6. Detekcijske granice pri emisijskim linijama a) Pb 217,000 nm i b) Pb 220,353 nm ($10 \mu\text{g} / \text{mL}$) pri promjeni snage RF generatora i protoka plina nosioca (B – otopina bez nanočestica Fe, A – otopina nakon dodatka nanočestica Fe)

a)

Pb 217,000 nm	1,1 kW		1,2 kW		1,3 kW		1,4 kW	
	B10	A10	B10	A10	B10	A10	B10	A10
protok / L min ⁻¹	$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$		$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$		$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$		$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$	
0,6	13,60	13,90	14,06	13,68	12,34	12,02	10,96	10,75
0,7	12,58	13,63	11,73	11,47	10,51	10,23	9,48	9,31
0,8	10,48	/	12,39	12,24	6,99	6,86	10,90	10,77
0,9	/	/	9,93	10,14	13,51	13,21	10,65	10,49

b)

Pb 220,353 nm	1,1 kW		1,2 kW		1,3 kW		1,4 kW	
	B10	A10	B10	A10	B10	A10	B10	A10
protok / L min ⁻¹	$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$		$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$		$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$		$\gamma_L / \text{ng mL}^{-1}$	
0,6	7,19	7,62	10,64	10,68	10,58	10,60	9,42	9,49
0,7	8,81	9,89	7,01	7,09	8,90	8,88	6,75	6,85
0,8	5,75	/	8,06	8,24	7,67	7,78	5,86	5,99
0,9	/	/	8,55	9,02	5,40	5,47	9,12	9,30



Slika 10. Emisijske linije Pb na L-PAD detektoru pri: a) 217,000 nm b) 220,353 nm

Tablica 7. Pregled određenih optimuma za svaku od pojedinačnih mjerenih linija pri kojima su postignute najniže detekcijske granice.

Spektralna linija λ / nm	Snaga RF generatora / kW	Protok plina nosioca / L min⁻¹
Cd I 228,802	1,4	0,7
Cd II 214,441	1,3	0,8
Cr II 267,716	1,4	0,6
Cr II 206,149	1,4	0,7
Ni II 231,604	1,3	0,7
Ni II 221,648	1,4	0,9
Pb I 217,000	1,3	0,8
Pb II 220,353	1,3	0,9

4.2. Ovisnost emisijskog signala o radiofrekvencijskoj snazi generatora pri različitim vrijednostima protoka plina nosioca

Iz mjerenih intenziteta emisijskih linija izračunat je omjer intenziteta signala i pozadinskog zračenja (SBR) prema jednadžbi:

$$(2) \quad SBR = I/I_{bg}$$

Na slikama 11. – 14. prikazana je ovisnost omjera intenziteta signala i pozadine (SBR) o RF snazi pri različitim vrijednostima protoka plina nosioca za dvije različite emisijske linije kadmija pri dvjema valnim duljinama. Iz slika je vidljivo da su SBR vrijednosti puno veće za Cd II emisijsku liniju pri 214,441 nm nego za Cd I emisijsku liniju pri 228,802 nm te da su izraženije i varijacije SBR vrijednosti u ovisnosti o RF snazi pri svim vrijednostima protoka plina nosioca za Cd II 214,441 nm emisijsku liniju. SBR vrijednosti u ovisnosti o RF snazi za Cd I emisijsku liniju pri 228,802 nm pokazuju mali rast u usporedbi s Cd II 214,441 nm linijom pri čemu se maksimum SBR vrijednosti postiže pri RF snazi od 1,3 kW nakon čega slijedi blagi pad za protoke plina nosioca od 0,6, 0,8 i 0,9 L / min, osim u slučaju kad je protok plina nosioca 0,7 L / min kada dolazi do blagog porasta pri RF snazi od 1,4 kW. Iz navedenog profila krivulje može se pretpostaviti da su optimalni instrumentalni uvjeti za određivanje kadmija pri RF snazi od 1,3 kW i protoku plina nosioca od 0,6 te 0,8 L / min jer se tada postiže maksimalna SBR vrijednost od 2000 za Cd I 228,802 nm liniju.

Pri konstantnom protoku plina nosioca od 0,6 L / min u intervalu od 1,1 do 1,2 kW uočljiv je pad vrijednosti SBR za Cd II 214,441 nm liniju nakon čega slijedi porast u intervalu od 1,2 do 1,3 kW pri čemu se postiže maksimum u 1,3 kW pri kojem je vrijednost SBR omjera 4 puta veća od Cd I linije pri 228,802 nm za istu RF snagu. Daljnjim pojačanjem RF snage na 1,4 kW dolazi do zamjetnog pada vrijednosti SBR s približno 8000 na 5000 (slika 11.). U slučaju protoka plina nosioca od 0,7 L / min vrijednosti SBR omjera opadaju u intervalu od 1,1 do 1,2 kW nakon čega krivulja prolaskom kroz minimum počinje postepeno rasti do 1,3 kW, a potom slijedi i malo oštiri rast u intervalu od 1,3 do 1,4 kW. Pri RF snazi od 1,4 kW postiže se SBR vrijednost veća od 10 500. Kod protoka plina nosioca od 0,8 i 0,9 L / min imamo samo tendenciju rasta vrijednosti SBR omjera pri čemu se može uočiti postizanje platoa pri RF snazi od 1,4 kW za protok od 0,8 L / min. Pri ovim uvjetima postiže se najveća vrijednost SBR omjera za Cd II od približno 12 000. Iz navedenih krivulja može se pretpostaviti da su optimalni uvjeti za određivanje kadmija pri RF snazi od 1,3 kW i protoku od 0,6 L / min te RF snazi od 1,4 kW te protoku od 0,8 L / min za Cd II 214,441 nm liniju.

Kod kroma nailazimo na slično ponašanje Cr II 267,716 nm linije kao i kod Cd II 214,441 nm linije vidljivo iz slika D1. – D4 u poglavlju Dodatak. Maksimum SBR vrijednosti postiže se pri RF snazi od 1,3 kW i protoku plina nosioca od 0,6 L / min (Slika D1.) te RF snazi od 1,3 kW i protoku od 0,8 L / min (Slika D3.) za Cr II 267,716 nm emisijsku liniju. Za navedene parametre RF snage i protoka plina nosioca može se pretpostaviti da čine optimalne instrumentalne uvjete za navedenu emisijsku liniju. U oba navedena slučaja vrijednosti SBR omjera su približno 9000 i 11 000.

U slučaju Cr II 206,149 nm linije može se pretpostaviti da su optimalni mjerni uvjeti instrumenta postignuti pri RF snazi od 1,4 kW i protoku od 0,6 L / min što se vidi iz platoa koji nastaje porastom RF snage u intervalu od 1,2 do 1,4 kW na slici D1.

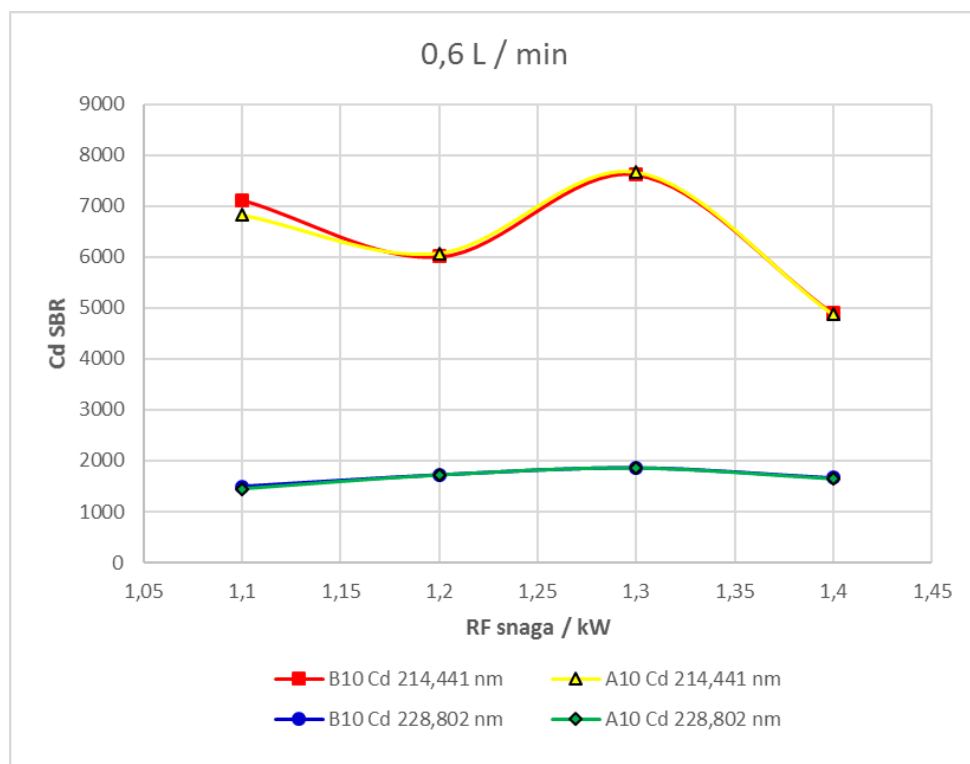
Za emisijsku liniju Ni II pri 221,648 nm SBR vrijednosti su puno veće od Ni II linije pri 231,604 nm što je vidljivo iz slika D5. – D8. Maksimumi SBR vrijednosti za Ni II 221,648 nm liniju postižu se pri RF snazi od 1,3 kW i protoku od 0,7 L / min, 0,8 L / min i 0,9 L / min (Slike D6. – D8.). Iz navedenih parametara RF snage i protoka plina nosioca pri kojima su postignuti navedeni maksimumi SBR vrijednosti može se pretpostaviti da su postignuti optimalni instrumentalni uvjeti za Ni II 221,648 nm liniju. SBR omjer postiže najveću vrijednost od 180 000 pri RF snazi od 1,3 kW i protoku od 0,9 L / min dok je u ostalim slučajevima približno 40 000 i 45 000.

Kod Ni II emisijske linije pri 231,604 nm maksimumi SBR vrijednosti postižu se pri RF snazi od 1,3 kW te protoku plina nosioca od 0,6 L / min i 0,7 L / min (Slika D6. i D7.). Vrijednosti SBR omjera u maksimumima su približno 2700 i 3000. Iz navedenih parametara RF snage i protoka plina nosioca pri kojima su postignuti navedeni maksimumi može se pretpostaviti da su postignuti optimalni instrumentalni uvjeti za Ni II 231,604 nm liniju.

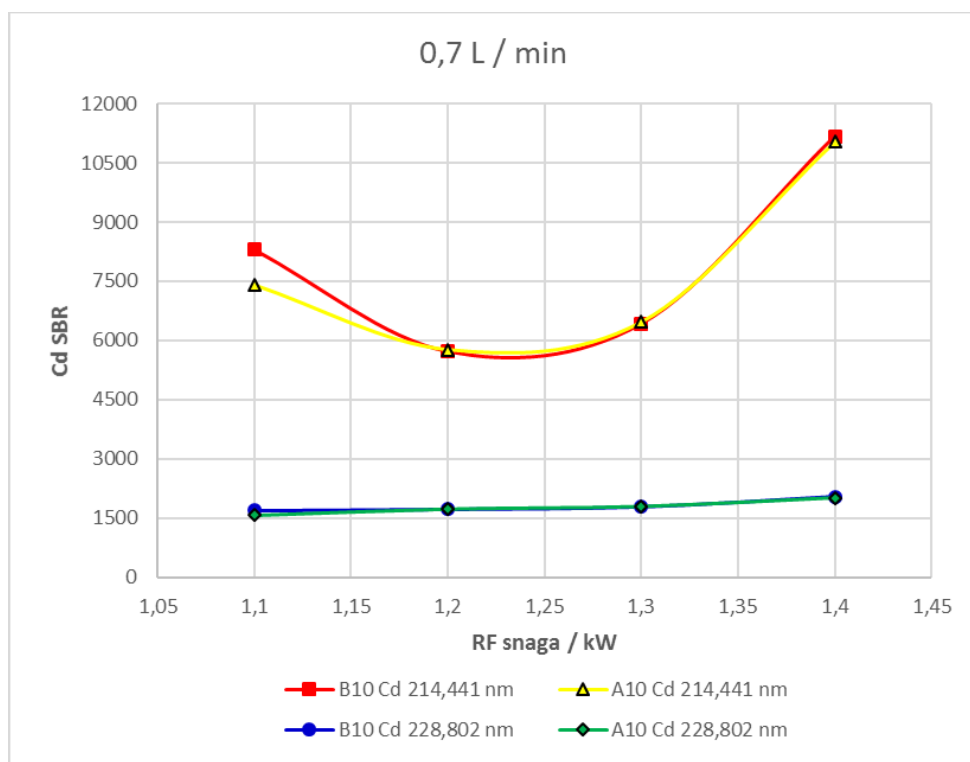
Emisijske linije olova pokazuju najveću osjetljivost na promjenu parametara RF snage i protoka plina nosioca što je vidljivo na slikama D9. – D12. Pri konstantnom protoku od 0,6 L / min povećanjem RF snage s 1,1 kW dolazi do velikog pada SBR vrijednosti Pb II 220,353 nm linije s približno 16 000 na 3000 dok istovremeno vrijednost SBR omjera Pb I 217,000 nm linije raste i prelazi SBR vrijednosti Pb II 220,353 nm linije s 2000 na približno 9500 uz postizanje platoa. Slično se događa i kod protoka od 0,7 L / min gdje se povećanjem RF snage u intervalu od 1,1 do 1,2 kW SBR vrijednosti Pb I 217,000 nm linije povećavaju uz postizanje maksimuma pri RF snazi od 1,2 kW. Daljnjim povećanjem RF snage sada dolazi do pada SBR vrijednosti Pb I 217,000 nm linije dok istovremeno SBR vrijednosti Pb II 220,353 nm linije pri RF snazi

od 1,3 kW počinju rasti. Pri RF snazi od 1,4 kW SBR vrijednost Pb II 220,353 nm linije biva deset puta veća od SBR vrijednosti Pb I 217,000 nm linije. Zanimljivo je uočiti na slici D11. da pri parametrima protoka od 0,8 L / min i rasponu RF snage od 1,1 do 1,4 kW imamo inverziju u SBR vrijednostima omjera za dvije emisijske linije olova, sada emisijska linija Pb II pri 220,353 nm ima veće SBR vrijednosti od Pb I linije pri 217,000 nm. Trend porasta SBR vrijednosti emisijske linije Pb I 217,000 nm je gotovo linearan pri protoku od 0,8 L / min (Slika D11.). Pri protoku plina nosioca od 0,9 L / min i RF snazi od 1,3 kW i kod Pb I 217,000 nm linije i kod Pb II 220,353 nm linije postižu se maksimumi SBR vrijednosti te se iz navedenih parametara može pretpostaviti da su postignuti optimalni instrumentalni uvjeti za određivanje olova za obje emisijske linije.

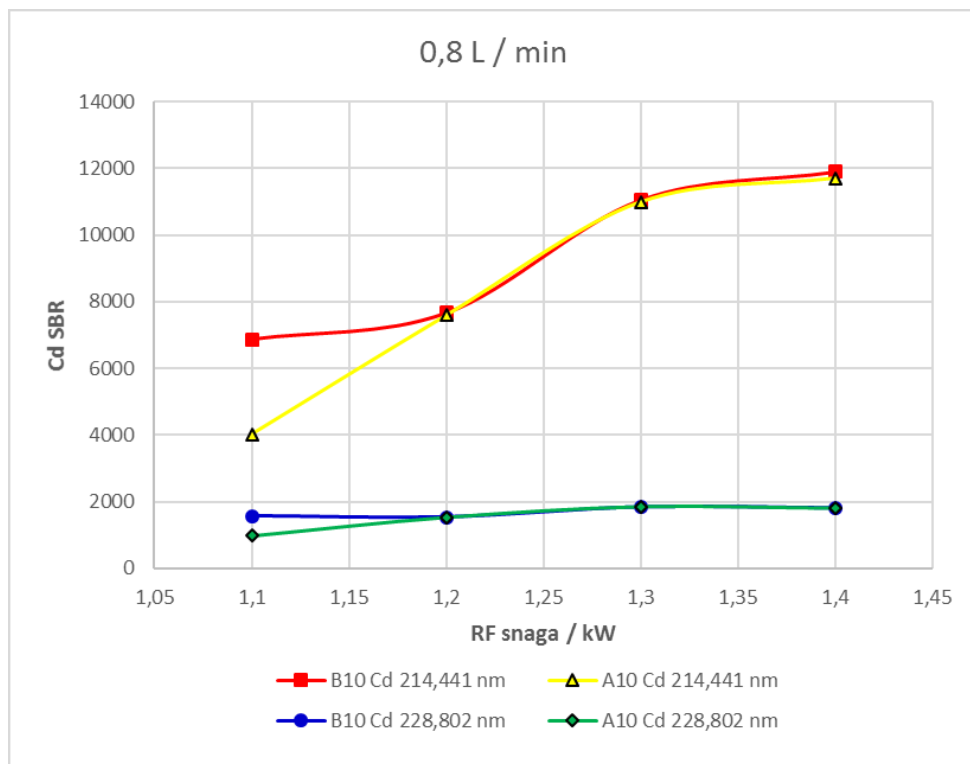
Uspoređujući utjecaj otopina s velikim opterećenjem matrice željeza može se zaključiti da se najizraženiji utjecaji u smislu umanjivanja intenziteta linija metala događaju pri snagama RF generatora nižim od 1,2 kW. Narušena termička ravnoteža u plazmi ne može se kompenzirati impedancijom pri niskim snagama te su stoga i ukupni intenziteti emisijskih linija značajno umanjeni.



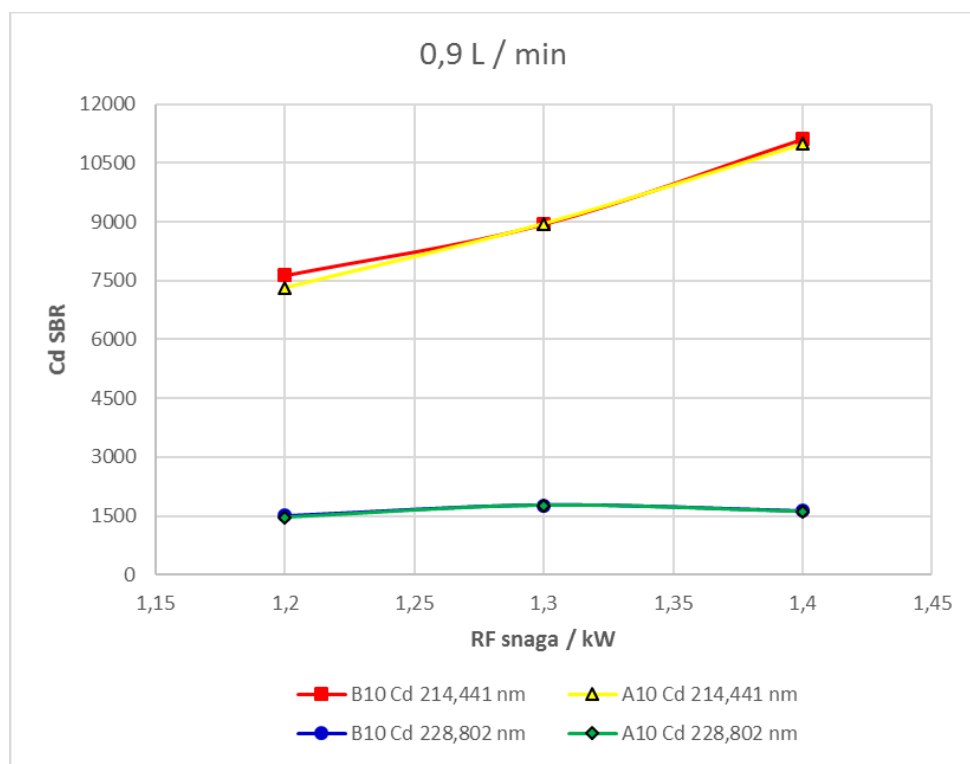
Slika 11. Ovisnost SBR vrijednosti o snazi RF generatora za Cd 214,441 nm i Cd 228,441 nm linije pri 0,6 L / min



Slika 12. Ovisnost SBR vrijednosti o snazi RF generatora za Cd 214,441 nm i Cd 228,441 nm linije pri 0,7 L / min



Slika 13. Ovisnost SBR vrijednosti o snazi RF generatora za Cd 214,441 nm i Cd 228,441 nm linije pri 0,8 L / min



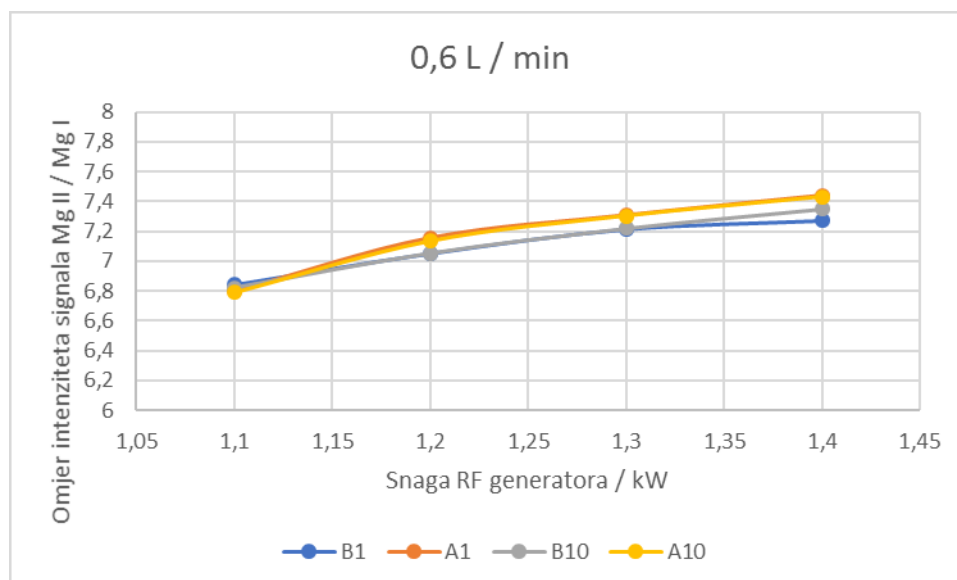
Slika 14. Ovisnost SBR vrijednosti o snazi RF generatora za Cd 214,441 nm i Cd 228,441 nm liniju pri 0,9 L / min

4.3. Određivanje optimalnih uvjeta mjerenja u plazmi pomoću omjera intenziteta linija Mg II / Mg I

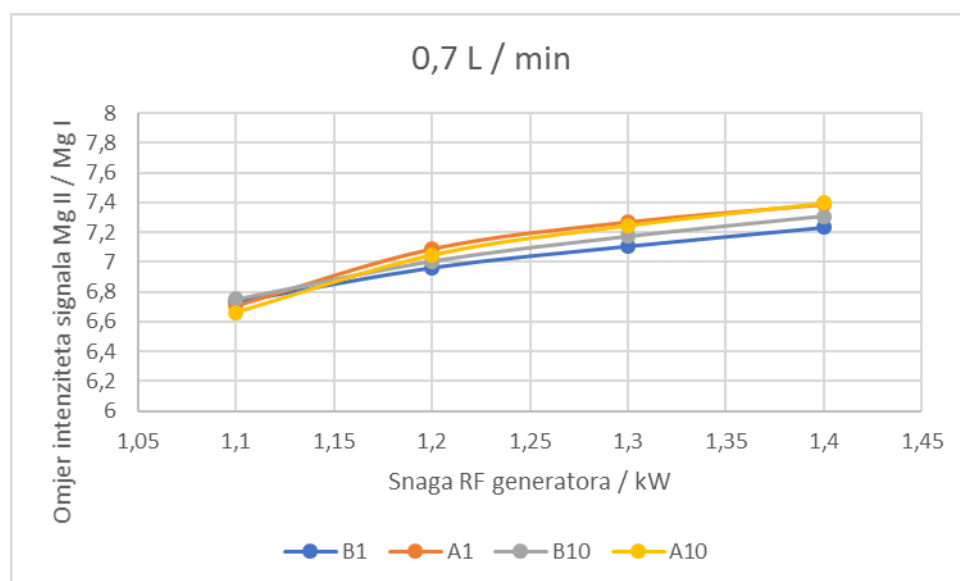
Usljed opterećenja argonove plazme matricom željeza dolazi do prigušenja ili pojačanja analitičkih signala emisijskih linija ispitivanih elemenata zbog promjene ekscitacijskih uvjeta u plazmi. Optimizacijom radnih parametara plazme (snage RF generatora i protoka plina nosioca) postižu se robusni uvjeti uslijed kojih opterećenje plazme matricom željeza ne dovodi do signifikantne promjene signala analita. Iz tog razloga su izračunati omjeri intenziteta ionske i atomske emisijske linije Mg (tzv. Mermetov omjer) kako bi se pratile promjene ekscitacijskih uvjeta u plazmi.^{22,25} U prethodnim radovima autori su razmatrali promjene intenziteta niza atomskih linija elemenata u području ekscitacijskih energija od 2,9 – 7,8 eV te niz ionskih linija u području ukupnih energija od 7,7 – 16,5 eV. Utjecaji matrica razmatrani su unutar robusnih radnih uvjeta pri snazi od 1500 W i protoku plina nosioca od 0,65 L / min. Zabilježeni mali utjecaji promjena matrice mogu se kompenzirati uvođenjem internog standarda. Obzirom da omjer intenziteta linija Mg II / Mg I pokazuje drugačije vrijednosti obzirom na prisutnu matricu, jednako je dobro iskoristiv za određivanje utjecaja matrice kao i određivanje robusnih uvjeta u plazmi.

Na slikama 15. – 18. prikazana je ovisnost omjera intenziteta Mg II / Mg I o snazi RF generatora pri konstantnom protoku plina nosioca od 0,6 L / min, 0,7 L / min, 0,8 L / min te 0,9 L / min. Iz slika se može uočiti da se najniže vrijednosti omjera intenziteta Mg II / Mg I postižu pri najmanjoj RF snazi od 1,1 kW i najvećem protoku od 0,9 L / min, a najveće pri RF snazi od 1,4 kW i najmanjem protoku plina nosioca od 0,6 L / min. Pri najnižim vrijednostima RF snage i najvećim protocima plazma je nestabilna. Iz slika je vidljivo da povećanjem snage RF generatora s 1,1 kW vrijednosti omjera intenziteta Mg II / Mg I rastu za otopine opterećene željeznom matricom (A1 i A10) u odnosu na otopine bez nanočestica željeza (B1 i B10). Iz ovoga slijedi da se pri promjeni parametara snage i protoka pri analizi realnih uzoraka, koji sadržavaju otopljene nanočestice, mora voditi računa o podudaranju matrice uzoraka i kalibracijskih standarda („matrix-matching“) ili o uvođenju internog standarda.

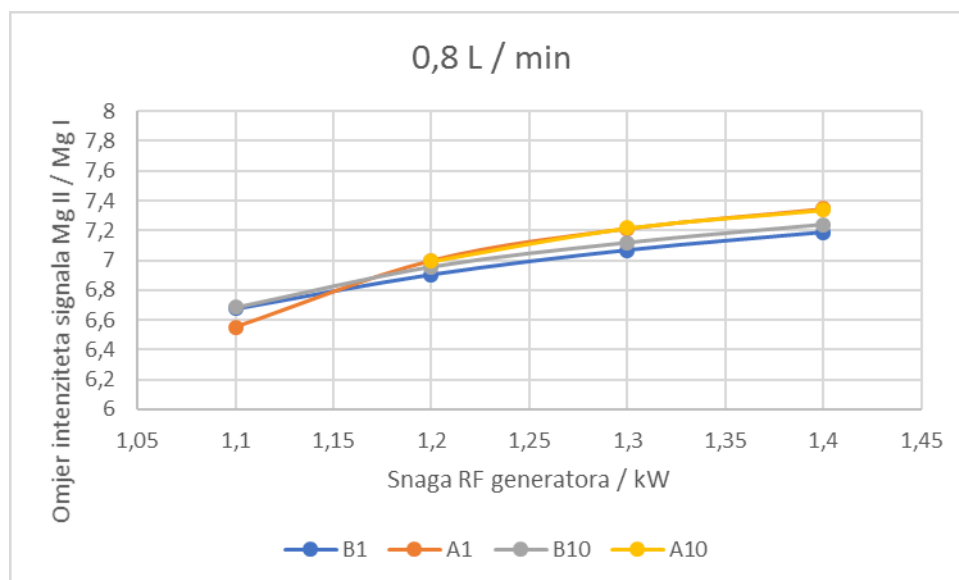
Na temelju slika 15. – 18. može se pretpostaviti da su robusni uvjeti za argonovu plazmu postižu u području RF snaga od 1,3 – 1,4 kW i protocima plina nosioca od 0,6 – 0,8 L / min. Dobiveni rezultati u dobroj su korelaciji s preporučenim vrijednostima tzv. Mermetovog omjera.



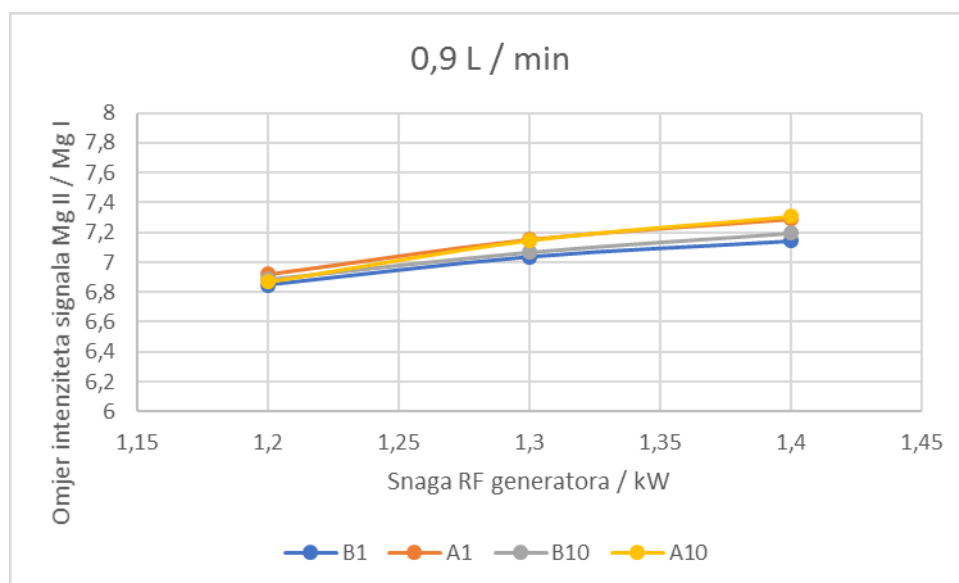
Slika 15. Ovisnost omjera intenziteta Mg II / Mg I o snazi RF generatora pri protoku plina nosioca od 0,6 L / min



Slika 16. Ovisnost omjera intenziteta Mg II / Mg I o snazi RF generatora pri protoku plina nosioca od 0,7 L / min



Slika 17. Ovisnost omjera intenziteta Mg II / Mg I o snazi RF generatora pri protoku plina nosioca od 0,8 L / min



Slika 18. Ovisnost omjera intenziteta Mg II / Mg I o snazi RF generatora pri protoku plina nosioca od 0,9 L / min

§ 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitan je utjecaj željezne matrice na emisijske signale kadmija, kroma, nikla i olova u induktivno spregnutoj plazmi za multielementne otopine s neutralnim nanočesticama željeza (nZVI) te su određeni optimalni instrumentalni parametri za postizanje robusnih uvjeta pri kojima nema značajne promjene signala uslijed opterećenja plazme matricom željeza.

Promjene intenziteta emisijskih linija u odnosu na vodene otopine bez prisutnosti nanočestica željeza mjerene su na reprezentativnim linijama kadmija, kroma, magnezija, nikla i olova. Intenziteti linija mjereni su u aksijalnom položaju. Iz dobivenih podataka utvrđene su detekcijske granice i omjer signal/šum za svaku pojedinu liniju te je ispitan utjecaj koncentracije nanočestica željeza, snage RF generatora i brzine protoka plina nosioca na intenzitet linija te ujedno i na detekcijske granice.

Najbolje detekcijske granice kod svih ispitivanih elemenata postignute su pri snazi RF generatora od 1,3 kW i 1,4 kW te uglavnom većim brzinama protoka plina nosioca od 0,6 L / min.

Najbolji SBR omjeri postižu se uglavnom pri snazi RF generatora od 1,3 kW i različitim brzinama protoka plina nosioca. Pri manjim snagama RF generatora znatno su izraženiji utjecaji matrice željeza na smanjivanje intenziteta signala ispitivanih elemenata uslijed narušavanja termičke ravnoteže u plazmi što za rezultat ima niže vrijednosti SBR omjera kod RF snage od 1,1 i 1,2 kW. Najosjetljivije na promjenu termalnih svojstava plazme uslijed opterećenja željeznom matricom pokazale su se „meke“ linije Pb I 217,000 nm i Pb II 220,353 nm.

Promatrajući ovisnost intenziteta Mg II / Mg I o snazi RF generatora omjer poprima veće vrijednosti za otopine opterećene željeznom matricom (A1 i A10) za razliku od otopina bez otopljenih nanočestica željeza (B1 i B10) porastom snage RF generatora. Ujedno je uočljiv i sličan paraboličan porast funkcije za sve četiri otopine porastom snage RF generatora pri čemu se najveća vrijednost omjera Mg II / Mg I postiže u području RF snaga 1,3 – 1,4 kW i protocima plina nosioca od 0,6 – 0,8 L / min. Sagledavajući sve navedeno može se zaključiti da se optimalni uvjeti postižu pri snazi RF generatora većoj od 1,3 kW i protocima plina nosioca nižim od 0,8 L / min.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

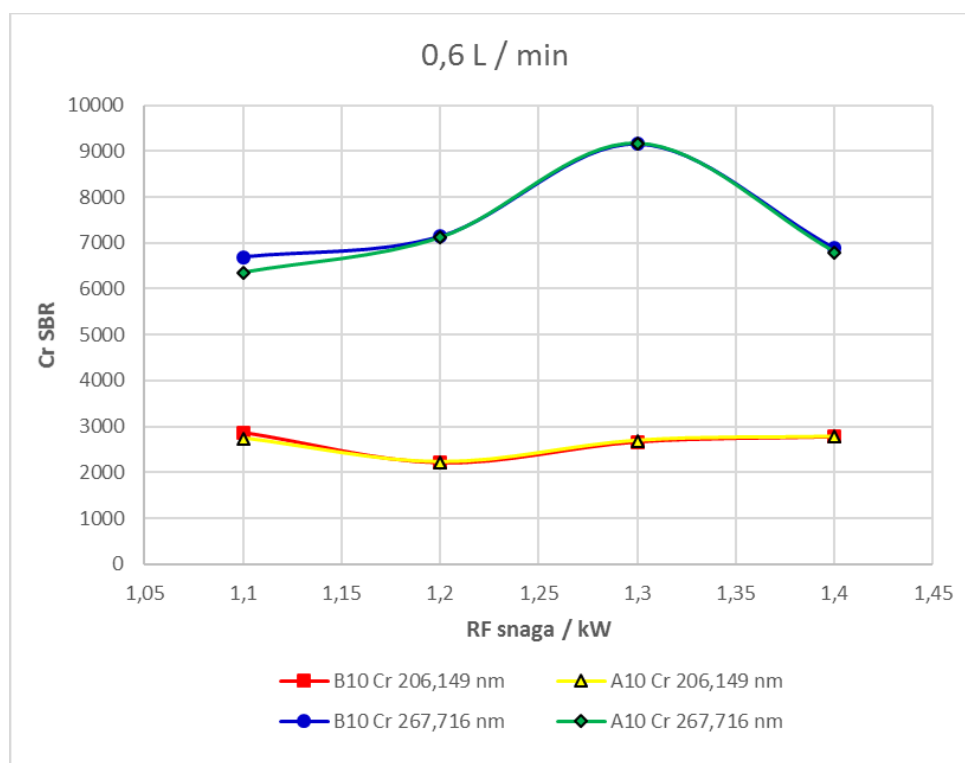
EDS	energijski disperzivna rentgenska spektroskopija (engl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
LOD	detekcijska granica (engl. <i>limit of detection</i>)
L-PAD	programabilan detektor velikog formata(engl. <i>large format programmable array detector</i>)
nZVI	neutralne nanočestice željeza (engl. <i>nano zero valent iron particles</i>)
SBR	omjer intenziteta signala i pozadine odnosno omjer signal/šum (engl. <i>signal to background ratio</i>)
SEM	pretražni elektronski mikroskop (engl. <i>scanning electron microscope</i>)
TEM	transmisijski elektronski mikroskop (engl. <i>transmission electron microscope</i>)
XPS	spektroskopija rentgenskim fotoelektronima (engl. <i>X-Ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRD	rentgenska difrakcija (engl. <i>X-Ray diffraction</i>)

§ 7. LITERATURNI IZVORI

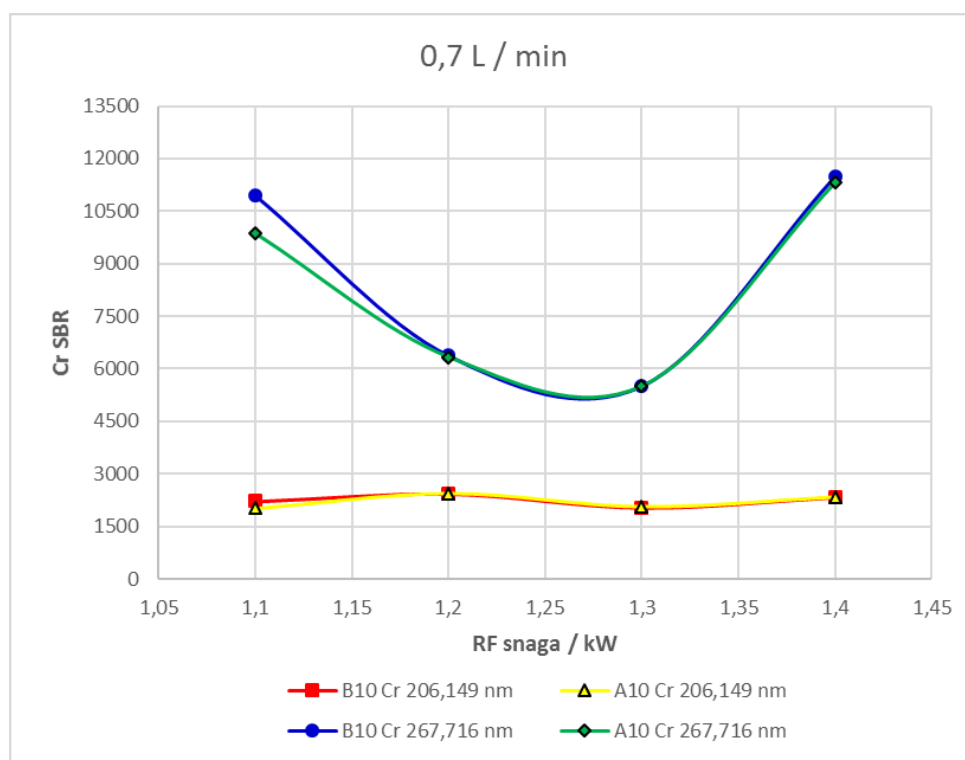
1. Y. Sun, X. Li, J. Cao, W. Zhang, H. P. Wang, *Adv. Colloid Interface Science* **120** (2006) 47–56.
2. D. Chang, T. Chen, H. Liu, Y. Xi, C. Qing, Q. Xie, *Chem. Eng. J. Soc.* (Amsterdam, Neth.) **244** (2014) 264–272.
3. B. I. Kharisov, H. V. R. Dias, O. V. Kharissova, V. M. Jimenez-Perez, B. O. Perez, B. M. Flores, *RSC Adv.* **2** (2012) 9325–9358.
4. S. Li, W. Wang, F. Liang, W. Zhang, *J. Hazard. Mater.* **322** (2017) 163–171.
5. M. Faraji, Y. Yamini, A. Saleh, M. Rezaee, M. Ghambarian, R. Hassani, *Anal. Chim. Acta* **659** (2010) 172–177.
6. M. H. Mashhadizadeh, Z. Karami, *J. Hazard. Mater.* **190** (2011) 1023–1029.
7. S. H. Rashmi, G. M. Madhu, A. A. Kittur, R. Suresh, *International Journal of Current Engineering and Technology*, Special Issue **1** (2013) 37–42.
8. P. Huang, Z. Ye, W. Xie, Q. Chen, J. Li, Z. Xu, M. Yao, *Water Res.* **47** (2013) 4050–4058.
9. A. Murtazin, S. Groh, K. Niemax, *Spectrochim. Acta, Part B* **67** (2012) 3–16.
10. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999, str. 489–514, 516–540, 542–580, 595–619.
11. C. B. Boss, K. J. Freedon, *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, 3rd Edition, Perkin Elmer Corporation, 2004.
12. http://dodo.fb06.fh-muenchen.de/maier/analytik/Blaetter/N101_Emission_Fluorimetrie1_a_BAneu.pdf (datum pristupa 9. srpnja 2019.)
13. https://i0.wp.com/upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/b/be/Inductively_Coupled_Plasma.jpg/1200px-Inductively_Coupled_Plasma.jpg?w=600 (datum pristupa 9. srpnja 2019.)
14. https://www.researchgate.net/figure/Fassel-type-torch-that-is-typically-used-in-MC-ICP-MS-Approximate-Ar-fl-ow-rates-for-the_fig2_254276358 (datum pristupa 9. srpnja 2019.)
15. W. Zhang, *J. Nanopart. Res.* **5** (2003) 323–332.

16. C. Wang, W. Zhang, *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 2154–2156.
17. M. B. Allabaksh, B. K. Mandal, M. K. Kesarla, K. S. Kumar, P. S. Reddy, *J. Chem. Pharm. Res.* **2**(5) (2010) 67–74.
18. J. Shi, S. Yi, H. He, C. Long, A. Li, *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* **230** (2013) 166–171.
19. H. Woo, J. Park, S. Lee, S. Lee, *Chemosphere* **97** (2014) 146–152.
20. S. Groh, C. C. Garcia, A. Murtazin, V. Horvatic, K. Niemax, *Spectrochim. Acta, Part B* **64** (2009) 247–254.
21. Y. Makonnen, J. Burgener, D. Beauchemin, *J. Anal. At. Spectrom.* **30** (2015) 214–224.
22. M. Stepan, P. Musil, E. Poussel, J. M. Mermet, *Spectrochim. Acta, Part B* **56** (2001) 443–453.
23. N. S. Velitchkova, S. V. Velichkov, M. G. Karadjov, N. N. Daskalova, *Bulg. Chem. Commun., Special Issue G* **49** (2017) 152–159.
24. A. K. Guimaraes-Silva, J. C. de Lena, R. E. S. Froes, L. M. Costa, C. C. Nascentes, *J. Braz. Chem. Soc.* **23**(4) (2012) 753–762.
25. J. Dennaud, A. Howes, E. Poussel, J. M. Mermet, *Spectrochim. Acta, Part B* **56** (2001) 101–112.
26. A. M. Abdelhady, S. A. Abd El Aal, M. M. El-Okr, A. I. Helal, *Arab Journal of Nuclear Science and Applications* **50**(2) (2017) 333–341.
27. A. Krejčova, T. Černohorsky, L. Bendakowska, *Chem. Pap.* **70**(6) (2016) 669–684.
28. R. F. Milani, M. A. Morgano, S. Cadore, *Food Analytical Methods* **11**(3) (2018) 1763–1772.
29. D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis 6th Edition*, Brooks/Cole Cengage Learning, Belmont, 2007, str. 20–21.
30. P. W. J. M. Boumans, *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy Part I Methodology, Instrumentation and Performance*, Vol. 90, Wiley Interscience, New York, 1987, str. 193–218.
31. https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html (datum pristupa 17. srpnja 2019.)

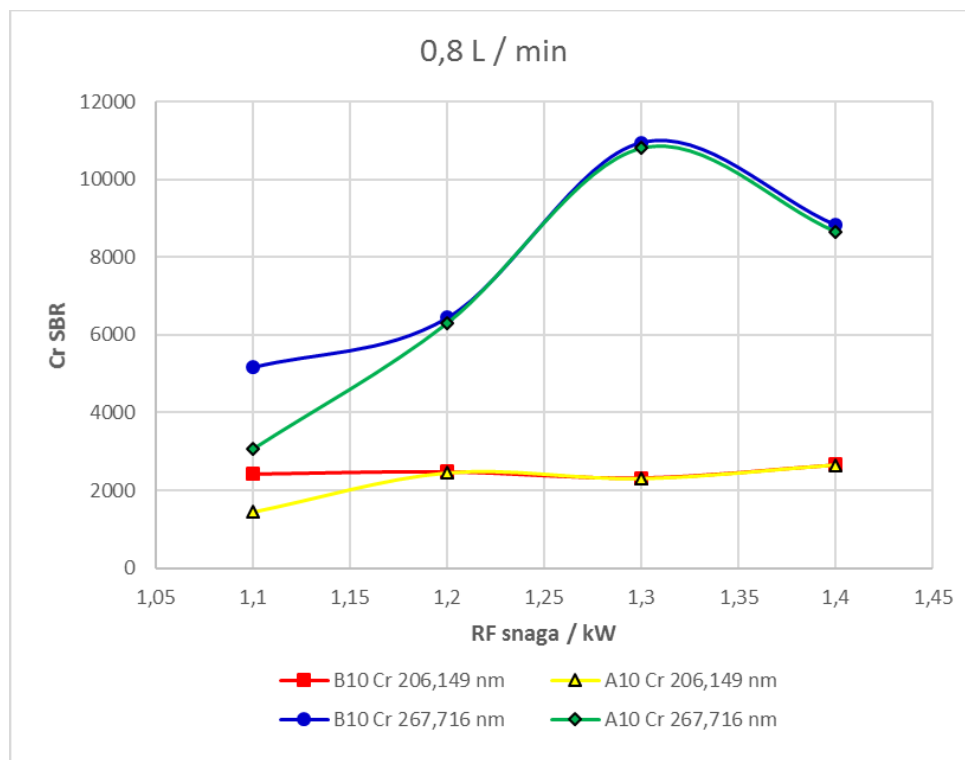
§ 8. DODATAK



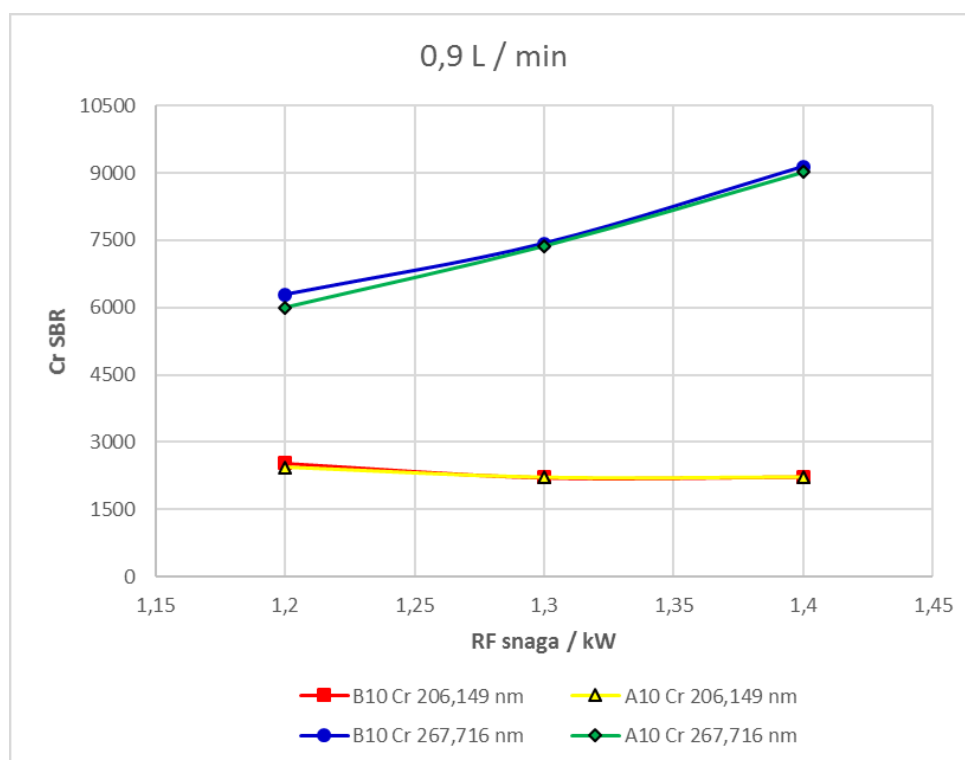
Slika D1. Ovisnost SBR vrijednosti o snazi RF generatora za Cr 206,149 nm i Cr 267,716 nm linije pri 0,6 L / min



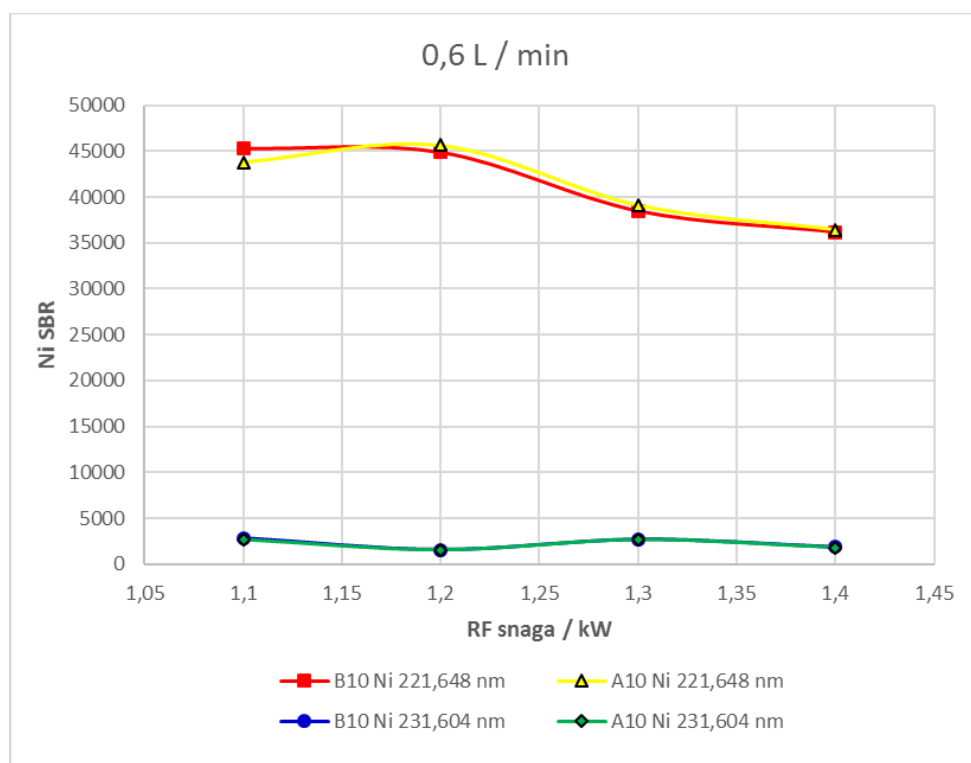
Slika D2. Ovisnost SBR vrijednosti o snazi RF generatora za Cr 206,149 nm i Cr 267,716 nm linije pri 0,7 L / min



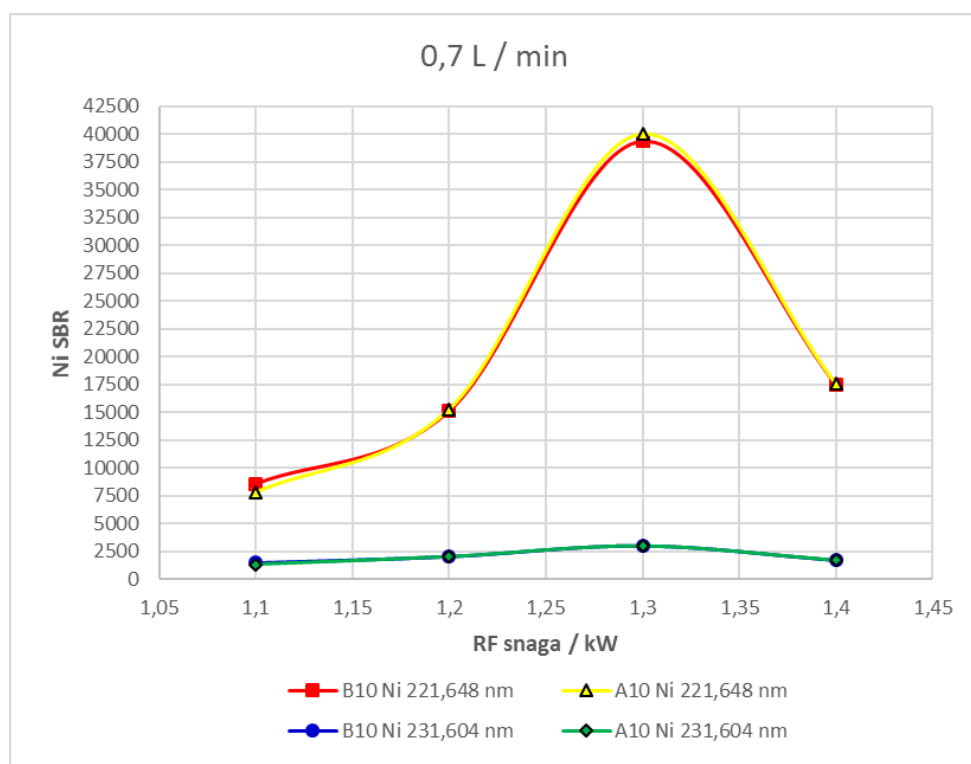
Slika D3. Ovisnost SBR vrijednosti o snazi RF generatora za Cr 206,149 nm i Cr 267,716 nm linije pri 0,8 L / min



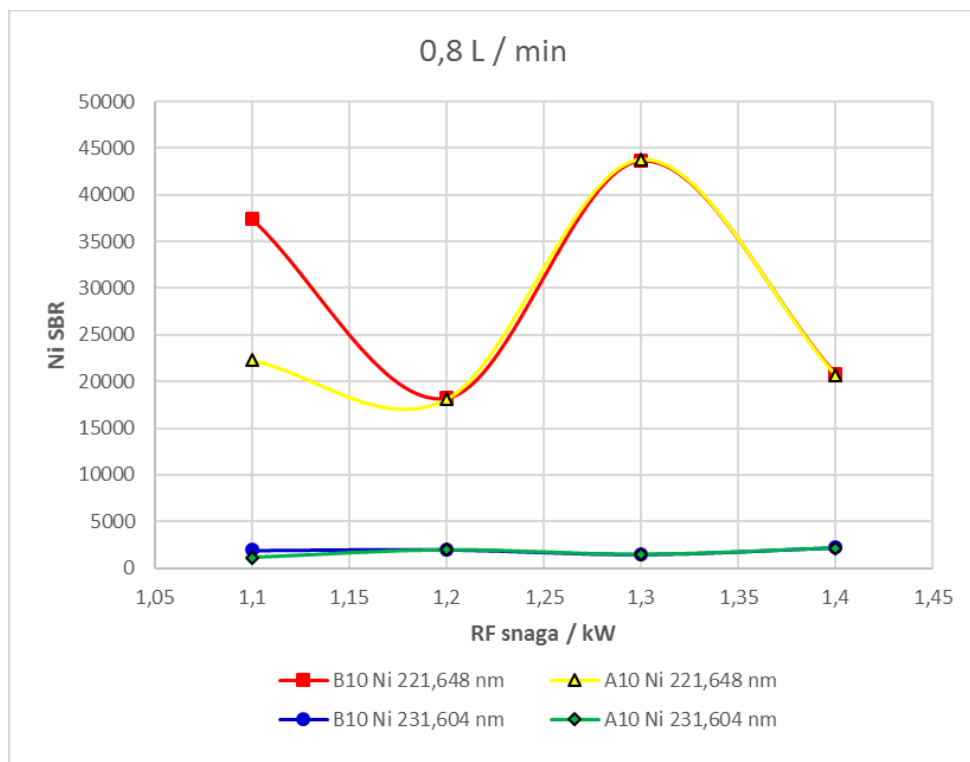
Slika D4. Ovisnost SBR vrijednosti o snazi RF generatora za Cr 206,149 nm i Cr 267,716 nm linije pri 0,9 L / min



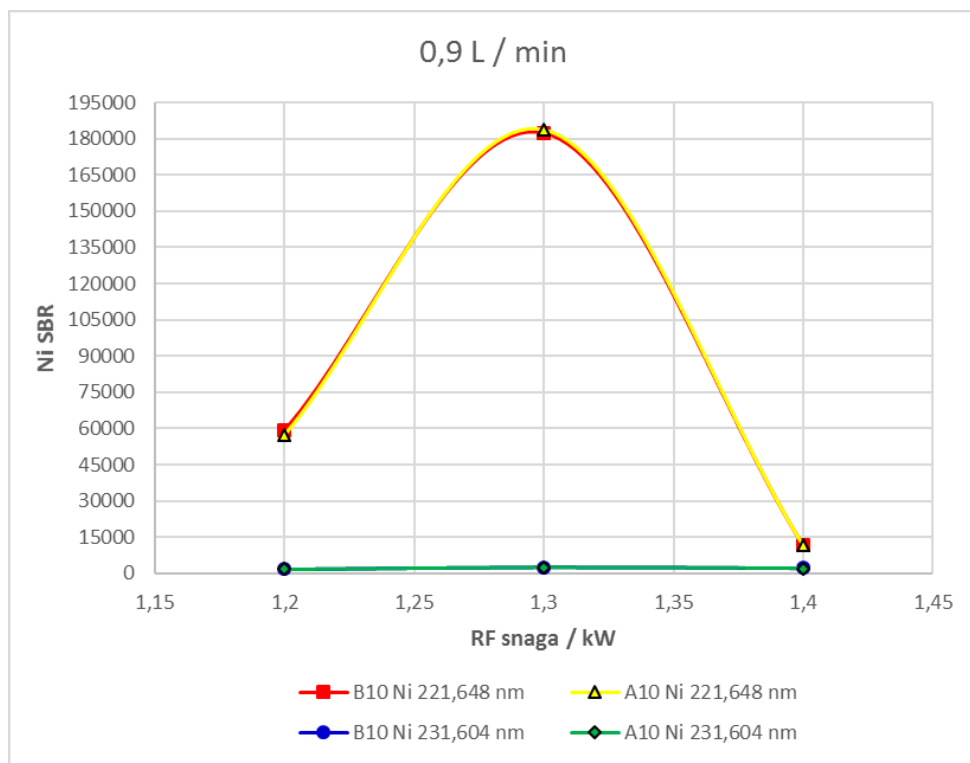
Slika D5. Ovisnost SBR vrijednosti o snazi RF generatora za Ni 221,648 nm i Ni 231,604 nm linije pri 0,6 L / min



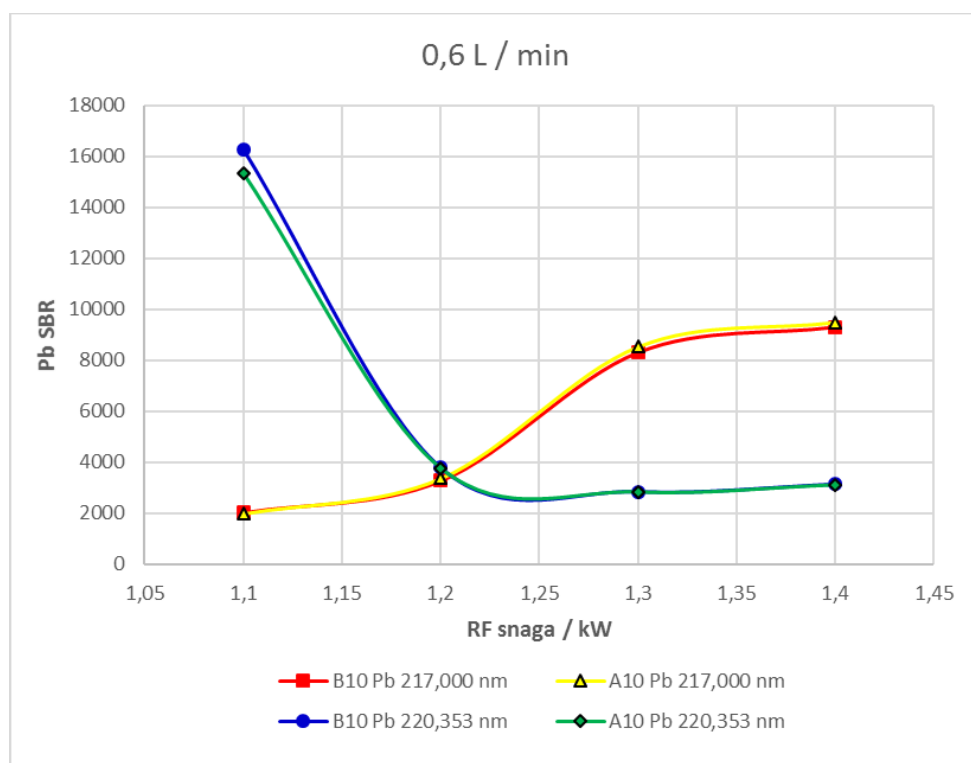
Slika D6. Ovisnost SBR vrijednosti o snazi RF generatora za Ni 221,648 nm i Ni 231,604 nm linije pri 0,7 L / min



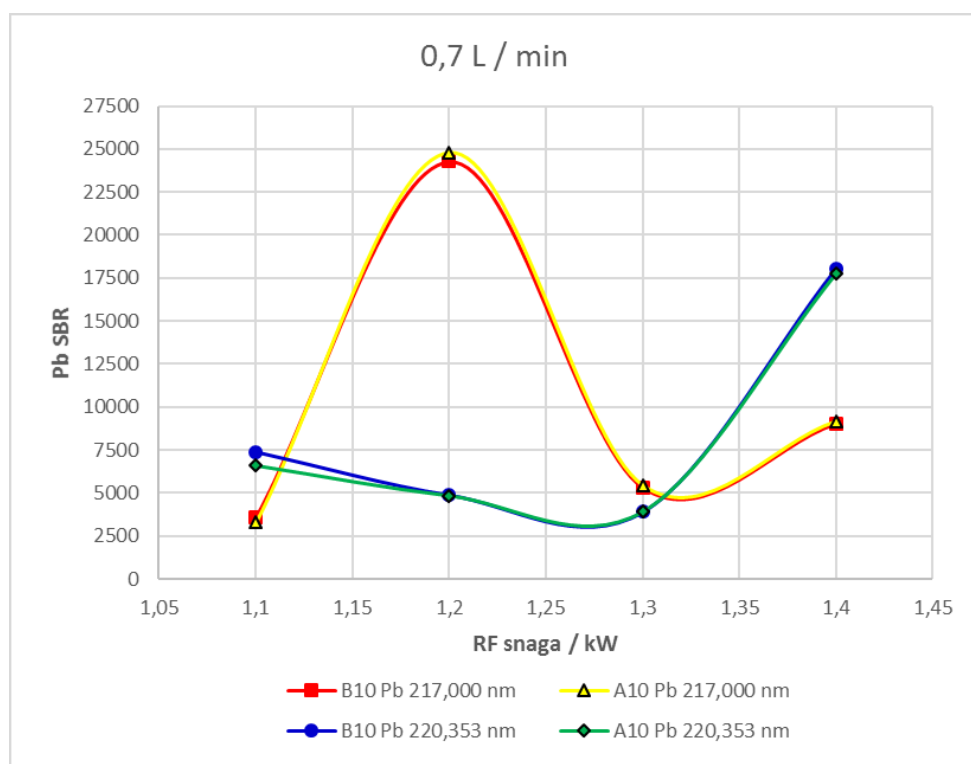
Slika D7. Ovisnost SBR vrijednosti o snazi RF generatora za Ni 221,648 nm i Ni 231,604 nm linije pri 0,8 L / min



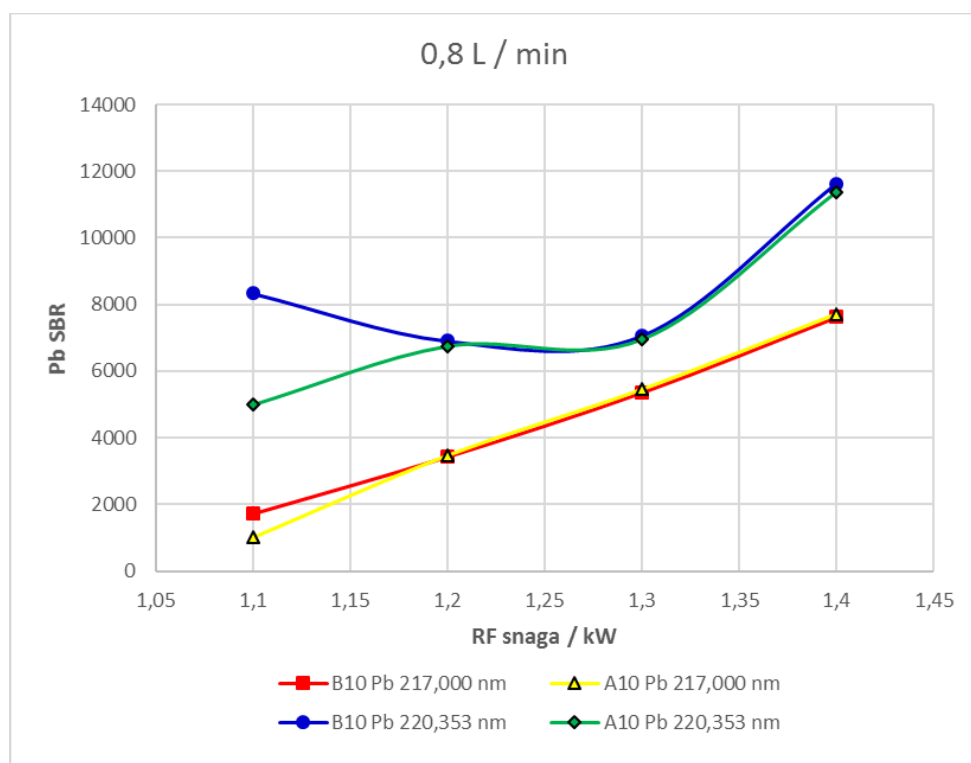
Slika D8. Ovisnost SBR vrijednosti o snazi RF generatora za Ni 221,648 nm i Ni 231,604 nm linije pri 0,9 L / min



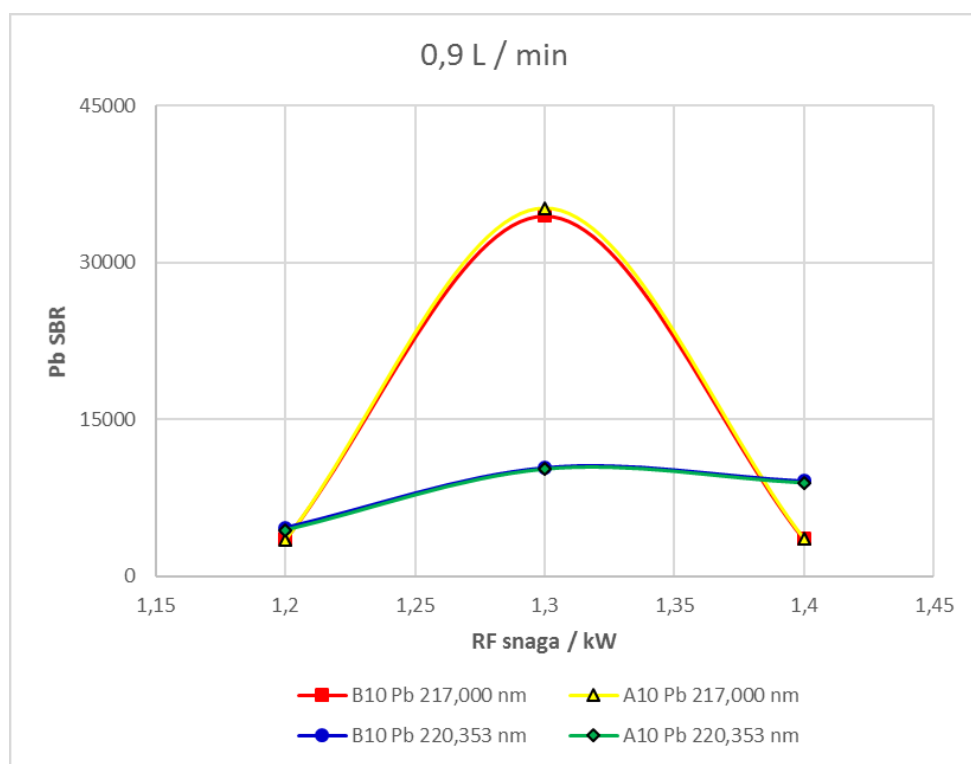
Slika D9. Ovisnost SBR vrijednosti o snazi RF generatora za Pb 217,000 nm i Pb 220,353 nm linije pri 0,6 L / min



Slika D10. Ovisnost SBR vrijednosti o snazi RF generatora za Pb 217,000 nm i Pb 220,353 nm linije pri 0,7 L / min



Slika D11. Ovisnost SBR vrijednosti o snazi RF generatora za Pb 217,000 nm i Pb 220,353 nm linije pri 0,8 L / min



Slika D12. Ovisnost SBR vrijednosti o snazi RF generatora za Pb 217,000 nm i Pb 220,353 nm linije pri 0,9 L / min

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Filip Lešić

Datum rođenja: 16. srpnja 1990.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

1997. – 2005. Osnovna škola Jurja Habdelića, Velika Gorica

2005. – 2009. I. gimnazija, Zagreb

2009. – 2015. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu

2015. – danas Diplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Nagrade i priznanja

2013. Posebna Rektorova nagrada za akademsku godinu 2012./2013. za organizaciju i izvedbu cjelodnevnih događanja 6. Otvorenog dana Kemijskog odsjeka PMF-a

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2010. – 2013. Čarolije u kemiji, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2013. – 2016. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. F. Lešić, I. Nemet, S. Rončević, *Ispitivanje utjecaja matrice funkcionaliziranih neutralnih nanočestica željeza na emisijske signale u metodi ICP-OES*, 25. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Poreč, 2017., Knjiga sažetaka str. 258.
2. N. Bregović, M. Tireli, F. Lešić, K. Užarević, V. Tomišić, *Aromatski mono- i bisamidni derivati kao receptori aniona u otopini*, 25. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Poreč, 2017, Knjiga sažetaka str. 70.
3. M. Tireli, F. Lešić, N. Bregović, K. Užarević, *Mechanochemical synthesis of amide-based supramolecular anion receptors*, Adriatic NMR conference, Mali Ston, Hrvatska, 2017, Book of Abstracts str. 40–40.