

UNIVERSITATEA „BABEȘ-BOLYAI” CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

Teză de doctorat

**METODE NECONVENȚIONALE DE
ATOMIZARE ÎN FLACĂRĂ ȘI PLASMĂ**

– REZUMAT –

Conducător Științific
Prof. Dr. Constantin Măruțoiu

Doctorand
Zsigmond Andreea-Rebeka

2012

CUPRINS

LISTA DE ABREVIERI.....	4
INTRODUCERE	6
CONTRIBUȚII ORIGINALE	10
1. SURSE SPECTRALE ȘI APLICAȚIILE LOR ÎN SPECTROSCOPIA ATOMICĂ DE EMISIE	11
1.1. FLACĂRA CA SURSĂ SPECTRALĂ	11
1.2. TEHNICI NECONVENȚIONALE DE INTRODUCERE A PROBELOR ÎN FLACĂRĂ	12
1.3. PLASME UTILIZATE ÎN SPECTROSCOPIE LA NIVEL MACRO	19
1.4. PLASME UTILIZATE ÎN SPECTROSCOPIE LA NIVEL MICRO	22
1.5. TEHNICI NECONVENȚIONALE DE INTRODUCERE A PROBELOR ÎN PLASMĂ	27
2. IMPORTANȚA ȘI ANALIZA UNOR METALE ALCALINE.....	30
<i>Litiu</i>	30
<i>Rubidiu</i>	33
<i>Cesiu</i>	36
PARTEA EXPERIMENTALĂ.....	38
3. DETERMINAREA MULTIELEMENTALĂ A Li, Rb, Cs DIN PROBE DE MEDIU PRIN METODA FAES.....	39
3.1. REACTIVI. SOLUȚII ETALON ȘI PROBE STANDARD CERTIFICATE	39
3.2. PREPARAREA PROBELOR	39
3.3. INSTRUMENTAȚIA UTILIZATĂ.....	40
3.4. OPTIMIZAREA PARAMETRIILOR FLĂCĂRII ȘI A PROCESULUI DE ATOMIZARE	44
3.5. STUDIUL INFLUENȚEI MODIFICATORILOR DE MATRICE.....	47
3.6. STUDIUL EFECTULUI UNOR MODIFICATORI DE MATRICE ASUPRA SENSIBILITĂȚII.....	53
3.7. PERFORMANȚE ANALITICE.....	67
<i>Litiu</i>	67
<i>Rubidiu</i>	70
<i>Cesiu</i>	75
3.8. VALIDAREA INTERNĂ A METODEI	79
3.9. DETERMINAREA DE Li, Rb ȘI Cs DIN PROBE DE MEDIU	80
3.9.1. <i>Determinarea de Li din ape minerale</i>	80
3.9.2. <i>Determinarea de Rb din vin, bere și sucuri vegetale</i>	87
3.9.3. <i>Determinarea Cs din ape minerale și licheni</i>	92
4. DETERMINAREA LITIULUI DIN PROBE DE APE PRIN EMISIE ATOMICĂ ÎN MICROPLASMĂ.....	98
4.1. REACTIVI. SOLUȚII ETALON. PROBE STANDARD CERTIFICATE	98
4.2. PREPARAREA PROBELOR	98
4.3. INSTRUMENTAȚIA UTILIZATĂ.....	99
4.4. OPTIMIZAREA PARAMETRIILOR DE LUCRU.....	101
<i>Timpul de integrare a semnalului analitic</i>	101
<i>Optimizarea debitului de argon</i>	102

<i>Optimizarea puterii plasmei</i>	102
<i>Studiul efectelor de matrice</i>	103
4.5. PERFORMANȚE ANALITICE.....	105
4.6. VALIDAREA INTERNĂ A METODEI.....	106
4.7. DETERMINAREA DE LI DIN APE MINERALE	106
CONCLUZII	112
LISTA PUBLICAȚIILOR PROPRII BAZATE PE REZULTATELE DIN TEZĂ	115
BIBLIOGRAFIE	116

CUVINTE CHEIE:

analiză la nivel de urme, metale alcaline, evaporare electrotermică, buclă de platină, microtorță CCP

INTRODUCERE

Spectroscopia atomică este una dintre cele mai vechi metode instrumentale, având rădăcinile în lucrările de pionierat ale lui Bunsen și Kirchhoff din secolul al XIX-lea. Motorul în dezvoltarea spectroscopiei atomice ca tehnică analitică îl constituie atât dezvoltarea unor noi surse spectrale cât și a instrumentației optoelectronice de detecție a semnalului, care să asigure posibilitatea analizei multielementale de înaltă precizie și sensibilitate la un preț cât mai accesibil.

Tehnologia analitică de laborator utilizată în analize curente o constituie spectroscopia de emisie atomică în plasma cuplată inductiv (ICP-AES) a cărei baze au fost puse în anii 1960. Astăzi, ICP-AES este o tehnică matură capabilă de performanțe excepționale prin implementarea după anul 1992 a tehnologiei inovative a spectrometrelor simultane cu detectoare de tip arie cu sarcină cuplată (CCD). Una din problemele care continuă să fie o piedică în dezvoltarea unei astfel de instrumentații o constituie miniaturizarea torțelor de plasmă și surselor de putere mare, care trebuie să asigure printre altele și portabilitatea întregului sistem analitic.

Avantajele sistemelor spectrale miniaturizate cu surse de plasmă comparativ cu ICP-AES sunt consumul foarte redus de Ar și puterea mică necesară susținerii plasmei care elimină necesitatea răcirii suplimentare, construcția simplă a torțelor, posibilitatea alimentării de la acumulatori, spectrul de emisie mai simplu ceea ce permite utilizarea unor microspectrometre de joasă rezoluție (banda spectrală de trecere 0,33–1,5 nm). Deoarece capacitatea de excitare a microplasmelor este mai mică decât a ICP, tehnologiile analitice utilizează microtorțele ca detectoare specifice pentru cromatografia de gaze și a elementelor generatoare de hidruură și vapori reci, dar și analizei multielementale din microprobele lichide evaporate electrotermic.

Ținând cont de stadiul actual al dezvoltării spectroscopiei de emisie atomică, obiectivele tezei pot fi structurate astfel:

1. Elaborarea unor metode de spectroscopie atomică care să permită determinarea la nivel de urme a unor metale alcaline (Li, Rb, Cs) prin utilizarea sistemelor miniaturizate de introducere a probelor lichide evaporate electrotermic.
2. Realizarea unui sistem de evaporare in situ în flacăra metan-aer cu inerție termică cât mai scăzută, care să asigure o evaporare rapidă a microprobelor cu volum de ordinul μL și obținerea unor sensibilități ridicate.

3. Optimizarea metodei în vederea aplicabilității ei pentru determinarea litiului și cesiului din ape minerale și a rubidiului din vinuri, bere, sucuri de fructe și legume.
4. Stabilirea figurilor de merit (limite de detecție, efecte non-spectrale, modificatori de matrice) a noii metode prin comparație cu nebulizarea pneumatică.
5. Verificarea robusteții noii metode prin teste statistice (regresie liniară și testul Bland și Altman) prin compararea rezultatelor obținute cu cele din metoda nebulizării pneumatice în flacăra metan-aer, considerată metodă de referință.
6. Dezvoltarea unei metode simple și robuste de determinare a Li din ape minerale îmbuteliate prin spectroscopie de emisie atomică într-o microtorță de plasmă cuplată capacitiv (μ CCP-AES), aplicabilă pe un domeniu de concentrație cât mai larg atât a analitului cât și a compoziției matricii mutiminerale de Ca, Mg, K și Na prezente în astfel de probe.
7. Verificarea robusteții noii metode prin teste statistice (regresie liniară și testul Bland și Altman) prin compararea rezultatelor obținute cu cele din adiția standard, metodă eficientă de compensare a efectelor de matrice, dar foarte laborioasă.

Rezultatele prezentate în teză au fost publicate în 3 reviste cotate ISI și 2 volume de conferință științifică de nivel internațional. O parte din rezultatele originale vor face obiectul unui articol cu posibilitate de publicare în Food Chemistry unde lucrarea a fost trimisă și se află în fază de revizie. Factorul de impact cumulat este de 2,461. Suma factorului de influență este de: 0,93.

CONTRIBUȚII ORIGINALE

Elementele de noutate al prezentei teze de doctorat sunt următoarele:

1. S-a proiectat un sistem miniaturizat de introducere a probelor lichide în flacăra. Pentru prima dată s-a folosit bucla de Pt la introducerea microprobelor lichide, uscate în prealabil, în flacăra metan-aer cu scopul determinării la nivel de urme a metalelor alcaline (Li, Rb și Cs) prin spectroscopie de emisie atomică în flacăra.
2. A fost elaborată în premieră o metodă de compensare a efectelor de matrice non-spectrale a elementelor alcaline și alcalino-pământoase asupra elementelor alcaline studiate prin utilizarea unor modificatori de matrice (acid boric, acid citric și acetonă) care influențează cinetica proceselor de evaporare electrotermică de pe

bucla de platină. Prin noua metodă a fost obținută o creștere a sensibilității de 10 ori față de metoda fără modificatori. Prin utilizarea acestor modificatori s-a observat că evaporarea este mult mai reproductibilă și are loc sub forma unei singure specii.

3. Au fost elaborate metode simple și rapide de determinare a elementelor alcaline: Rb din probe de vin, bere, sucuri naturale, Li și Cs din ape minerale și Cs din licheni prin evaporare electrotermică in-situ de pe bucla de Pt utilizând flacăra metan-aer ca sursă de atomizare și excitare. Metodele se caracterizează prin sensibilitate ridicată, simplitate, robustețe și rapiditate nefiind necesară o prelucrare chimică laborioasă a probei.
4. A fost elaborată inclusiv până la faza de validare o metodă de determinare a Li în probe de ape minerale carbogazoase și plate cu matrici diferite utilizând spectroscopia de emisie atomică într-o sursă de plasmă cu microtorță cuplată capacitiv. Metoda are la bază compensarea efectelor de matrice prin adaosul unei matrici multiminerale de Na, K, Mg și Ca la probele de apă. De asemenea elementul de noutate al instrumentației îl constituie microtorța cu CCP care oferă avantajul unui consum redus de Ar și de putere. Metoda elaborată poate fi o alternativă la metodele standardizate bazate pe spectroscopia atomică de emisie în plasma cuplată inductiv.

1. SURSE SPECTRALE ȘI APLICAȚIILE LOR ÎN SPECTROSCOPIA ATOMICĂ DE EMISIE

În spectroscopia atomică de emisie sursele spectrale cel mai frecvent utilizate sunt flacăra și plasma. Sursele spectrale au rolul de a asigura un mediu adecvat pentru vaporizarea, atomizarea și excitarea analitului.

1.1. Flacăra ca sursă spectrală

Flacăra este cea mai accesibilă și ieftină sursă de atomizare utilizată în spectroscopie. Comparativ cu plasma, flacăra este o sursă spectrală relativ rece, temperatura ei fiind cu 3000–5000 K mai mică. Flacăra metan-aer, folosită în metoda elaborată în cadrul acestei teze, este una dintre flăcările cu temperaturi cele mai joase. Avantajul mare al acestor flăcări față de sursele de plasmă este reprimarea proceselor de ionizare a atomilor liberi ajunși în sursă, fenomen care apare cel mai pronunțat în cazul metalelor alcaline. Astfel

sensibilitatea metodei poate fi mărită în primul rând prin folosirea surselor spectrale cu temperatura joasă.

1.2. Tehnici neconvenționale de introducere a probelor în flacără

Se poate spune că atomizarea în flacără este o metodă ajunsă la maturitate. Procesele care au loc în flacără sunt bine cunoscute și înțelese, iar tehnica este bine adaptată la ele. Tehnica se aplică în primul rând în cazul probelor lichide, acestea fiind introduse în flacără cu ajutorul unui nebulizator. Sensibilitatea metodei în flăcări este limitată de numeroși factori, ca: timpul de staționare a atomilor în flacără (este foarte scurtă, câteva μs), eficiența nebulizării probei (nu depășește 10%), prezența interferențelor.

Sensibilitatea s-ar putea mări prin două căi:

- prelungirea timpului de staționare a vaporilor de atomi liberi în zona de observație analitică a flăcării
- introducerea directă a probei de analizat în flacără, în stare lichidă sau chiar solidă, excluzând astfel dezagregarea și implicit diluarea ei.

Pentru a prelungi timpul de staționare a atomilor liberi în flacără s-au propus diferite celule-capcană pentru atomi (atom trapping cells): celulă de forma unui tub lung (long-tube atom trap), tub prevăzut cu fantă (slotted-tube atom trap). Cu aceste celule capcană concentrația atomilor în flacără poate fi mărit semnificativ [1–9].

O metodă de introducere discontinuă a probei în flacără este folosirea filamentelor, buclelor confecționate din diferite metale inerte din punct de vedere chimic: Ni, Pt, W, Ta.

Lucrarea de pionierat în această tehnică îi revine lui Delves, care a propus în anii 1970 analiza rapidă a plumbului din sânge, având în vedere cantitatea mică de probă, de ordinul microlitrilor [10]. Metoda cupei Delves s-a dovedit o îmbunătățire reală în FAAS în special în cazul elementelor ușor volatile (Pb, Cd) la care limita de detecție este în domeniul de $\mu\text{g L}^{-1}$. În anii 1970 s-au comercializat dispozitive bazate pe această tehnică de firma Perkin-Elmer. Cupa Delves a atras atenția multor chimiști, și s-au propus multe modificări în modelul descris de el. Tubul de absorbție din metal a fost schimbat cu unul din cuarț, sticlă, alumina, ceramică. A fost schimbat și materialul cupei de nichel cu carbon, oțel, ceramică, cuarț. Au fost studiate și diferite geometrii ale cupei. S-au făcut cercetări și cu alte dispozitive, precum filamente sau spirale de metal (Ta, Pt, W). Mai nou s-au proiectat cu succes microspectrometre portabile. Compararea performanțelor acestor metode se găsește în Tabelul 1.1.

Tabelul 1.1. Compararea performanțelor metodelor FAAS și FAES

Nr.	Tehnica utilizată	Elemente analizate	LOD	Ref.
1	FAAS/FAES clasic	multielemental	1–100 $\mu\text{g L}^{-1}$	[23]
2	ETV-FAAS, cupa Delves	Cd, Pb	< 0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$	[10]
3	ETV-FAES (filament de Ta)	Li	1,8 $\mu\text{g L}^{-1}$	[12]
4	ETV-FAES (buclă de Pt)	Li	0,34 $\mu\text{g L}^{-1}$	[14]
5	ETV-FAES/FAAS (filament de Ta)	Mn, Pb, Cu, Cd, Li, Na, K	< 0,1 ng	[16]
Microspectrometre portabile				
6	FAES	Na, K	100 $\mu\text{g L}^{-1}$	[20]
7	ETV-FAES (spirală de W)	multielemental	0,9–8 ng L^{-1}	[21]
8	ETV-FAES (spirală de W)	Li, Na, K, Rb, Cs	0,5–6 $\mu\text{g L}^{-1}$	[22]

1.3. Plasme utilizate în spectroscopie la nivel macro

Plasma este considerată a patra stare a materiei care este compusă din molecule neutre, electroni liberi, ioni pozitivi și negativi. Aceste particule cu conținut energetic mare sunt capabili să excite atomi și molecule, să inițieze reacții chimice care la temperatura ambientală sunt imposibile din punct de vedere termodinamic. Plasma nu este stabilă în condițiile terestre, dar poate fi dezvoltată artificial având diverse aplicații. Plasmele utilizate în spectroscopia atomică sunt: plasma cuplată direct (DCP), plasma cuplată inductiv (ICP), plasma cuplată capacitiv în radiofrecvență (r.f.CCP) și plasma indusă cu microunde (MIP).

1.4. Plasme utilizate în spectroscopie la nivel micro

Noțiunea de micro este atribuită acelor dispozitive la care măcar una dintre dimensiunile lui este mai mică de 100 μm . În cazul microplasmelor noțiunea de micro include dimensiunea de ordinul milimetrilor [33]. Spectrometrele cu plasmă ICP sunt aparate care pot fi operate doar în condițiile de care dispune un laborator. În vederea miniaturizării aparaturii și aplicării ei pe teren cercetările s-au orientat spre dezvoltarea unor plasme de dimensiuni mai mici care pot fi operate la puteri mici (10–300 W), frecvențe de 1–100 MHz și care consumă mai puțin argon (sub 1 L min^{-1}) [34]. Prima generație de microplasmă cuplate inductiv (ICMP) s-a caracterizat prin: putere de operare

între 0,5–20 W, 100–460 MHz, cu diametrul bobinei plane de inducție de 5–15 mm. Plasma a fost dezvoltată la o presiune de 0,1–10 Torr [38]. Prima microplasmă stabilă cuplată capacitiv a fost realizată de Platzer și colaboratorii săi [37]. Plasma a avut o lungime de 20 mm și un diametru mai mic de 1 mm. Plasma a rămas stabilă doar la introducerea probelor desolvatate.

Un avantaj deosebit al plasmelor μ CCP față de plasma ICMP constă în posibilitatea operării acestora la presiune atmosferică, în timp ce plasma ICMP poate fi operată la presiuni joase (0,1–10 Torr). Funcționarea plasmelor ICMP la presiune atmosferică ar necesita un generator de frecvență foarte mare, în timp ce la operarea plasmelor la presiune joasă este indispensabilă conectarea torței la o pompă de vid.

1.5. Tehnici neconvenționale de introducere a probelor în plasmă

În spectroscopia cu plasmă s-au făcut cercetări în introducerea discontinuă a probelor în sursă, utilizând filamente, cupe, spirale din metale inerte din punct de vedere chimic. Metoda a fost descrisă pentru prima dată de Salin și Horlick [63], și se bazează pe introducerea microprobelor solide în plasmă, prin intermediul unui electrod din grafit, sau prin intermediul unei cupe sau spirale de Ta, Mo sau W. Cu ajutorul acestui sistem pot fi supuse analizei probe solide (1–20 mg) sau probe lichide (cu un volum de 5 μ L). De-a lungul anilor diferite dispozitive din wolfram au fost studiate: tuburi, cupe, benzi, fire, filamente, inele, bobine. Karanassios [65, 66] a studiat cupe și inele confecționate din Re. Împreună cu Weagant [41, 42] au miniaturizat un sistem pentru introducerea probei folosit la un spectrometru cu ICP clasic pentru a-l folosi la un sistem cu MPD. Kim și colaboratorii săi [39] au proiectat un sistem de introducere a probei într-o ICMP la presiune mică folosind o foiță de tantal.

Deși plasma r.f.CCP prezintă avantaje semnificative, foarte puțin a fost studiată. Pless [67] și Anghel [68] au determinat probe conductoare electrice care au fost supuse analizei sub forma unuia dintre electrozi [67], sau sub forma de pulbere introdusă într-o cupă de wolfram [26].

2. IMPORTANȚA ȘI ANALIZA UNOR METALE ALCALINE

Dintre metalele alcaline Li, Rb și Cs sunt elementele care se găsesc la nivel de urmă în probele de mediu. În diferite domenii de cercetare, precum geologie, biologie și medicină importanța lor este semnificativă. Cercetările în domeniul analizei instrumentale cu scopul de a asigura determinarea sensibilă, rapidă și robustă a acestor elemente este de o mare importanță.

Metodele cele mai sensibile pentru determinarea litiului sunt ETAAS și ICP-MS. Totuși absorbția și emisia în flacără sunt metode preferate și astăzi pentru simplitatea lor și condițiile lor de lucru necostisitoare. Deși metoda ICP-AES este preferată pentru rapiditatea analizelor și sensibilitatea ei, apar greutăți în determinarea rubidiului și cesiului. Este preferabilă ICP-MS, unde plasma ICP are doar un rol de a atomiza și ioniza analitul. Analiza rubidiului și cesiului se realizează preferabil cu metodele FAES sau FAAS, GFAAS.

3. DETERMINAREA MULTIELEMENTALĂ A Li, Rb, Cs DIN PROBE DE MEDIU PRIN METODA FAES

3.1. Reactivi. Soluții etalon și probe standard certificate

Soluțiile stoc de Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr de concentrație de 1000 mg L⁻¹ au fost preparate din NaCl, KCl, LiCl, RbCl, CsCl (Merck, Darmstadt, Germany) prin diluare în apa dublu distilată, iar Mg, CaCO₃, SrCO₃ (Specpure, Johnson Matthey Chemicals Limited, England) prin dizolvarea în acid clorhidric diluat (Merck, Darmstadt, Germany).

Soluțiile stoc al anionilor Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ și PO₄³⁻ de concentrație 1000 mg L⁻¹ s-au obținut prin diluarea soluțiilor concentrate de HCl, HNO₃, H₃PO₄, H₂SO₄ (Merck, Darmstadt, Germany). Soluțiile stoc de acid boric și citric de concentrație de 1000 mg L⁻¹ s-au preparat din H₃BO₃, C₆H₈O₇ (Merck, Darmstadt, Germany) prin dizolvare în apă dublu distilată. Acetona (Merck, Darmstadt, Germany), folosită ca modificator de matrice, s-a utilizat ca atare fără purificare.

O probă standard certificată pentru ape naturale (SRM 1643e, LGC Promochem GmbH, Germany) a fost folosită la validare.

3.2. Prepararea probelor

S-au colectat ape minerale din izvoare din regiunea Homorod (12 probe), din regiunea Secuieni (8 probe) și au fost cumpărate ape minerale îmbuteliate (12 probe). Probele din izvoare naturale în cantitate de 500 mL au fost colectate și stocate în vase din plastic, și au fost acidulate cu 1 mL 63% HNO₃. Până la analiză au fost ținute la 4 °C. Apele minerale îmbuteliate s-au analizat fără o prelucrare prealabilă. Apele minerale cu conținut mare de bioxid de carbon au fost degazeficate prin ultrasonare. Probele au fost diluate de 10–1000 de ori în așa fel încât concentrația probei diluate să se încadreze în domeniul de calibrare. Soluțiile diluate au conținut 1,72–92,8 mg L⁻¹ Na, 0,03–4,9 mg L⁻¹ K, 0,12–13,4 mg L⁻¹ Mg și 0,01–21,7 mg L⁻¹ Ca.

Litiu s-a determinat prin metoda calibrării standard, iar ca metodă de referință s-a folosit adiția standard. Calibrarea s-a realizat în prezența unei matrice de Na (100 mg L⁻¹) și K (100 mg L⁻¹) în prezența și în absența acidului boric (10 mg L⁻¹).

Rubidiu a fost determinat din diferite vinuri albe (Sauvignon blanc, Ciumbrud blend, și Cure blend) și vinuri roșii (Kadarka, Pinot Noir, Cabernet Sauvignon și Murfatlar Cabernet Sauvignon), din bere (Ciuc, Golden Brau, Ursus și Timișoreana) și din sucuri naturale de fructe (mere, struguri) și legume (țelină, morcov și sfeclă roșie). Fructele și legumele proaspete au fost stoarse, iar sucul rezultat a fost centrifugat timp de 10 minute la o viteză de 12000 rpm. Până la analiză probele au fost stocate la 4 °C.

Rubidiu s-a determinat prin calibrare și adiție standard, iar metoda de referință s-a ales adiția standard. Calibrarea s-a realizat în prezență de K (50 mg L⁻¹) și acetonă (5%), iar la metoda adiției standard s-a adăugat la probe acetonă în concentrație de 5%.

Cesiu a fost determinat din ape minerale din regiunea Muntelui Puturos (Carpații Orientali). Probele de apă în cantitate de 500 mL au fost acidulate cu 1 mL HNO₃ concentrat până la un pH = 1–2 și până la analiză au fost ținute la 4 °C.

Probe de licheni au fost colectate din Munții Hășmaș, au fost uscate, măcinate și dezagregate la presiune atmosferică, cu HNO₃ 63% și H₂O₂ 30%. Probele dezagregate au fost diluate cu apă dublu distilată la un volum final de 25 mL. Determinarea cesiului s-a realizat prin metoda calibrării și adiției standard. Calibrarea standard s-a realizat în prezență de K (100 mg L⁻¹) și acetonă (10%), iar adiția standard în prezență de acetonă (10%).

3.3. Instrumentația utilizată

Determinările s-au efectuat cu un spectrometru modular monofascicul, tip HEATH EU-707. Monocromatorul, tip HEATH EU – 709 cu rețea blazată în UV (1200 nm^{-1}) se caracterizează printr-o dispersie liniară de 100 pm la o deschidere a fantei de $60 \text{ }\mu\text{m}$. Aparatul a fost dotat cu un fotomultiplicator de tip M12FC51 (Narva, Germany) și alimentat la o tensiune de $-900 - -1100 \text{ V}$. Semnalul electric preamplificat s-a introdus într-o placă de achiziție de 12 biți (Decision-Computer International Co. Ltd., USA) și un PC Pentium II (120 MHz , 32 Mb RAM). Prelucrarea datelor s-a făcut cu ajutorul unui soft Qbasic utilizând metoda medierii cu o viteză de achiziție a datelor de $0,33 \text{ ms}$. Caracteristicile sunt însumate în Tabelul 4.1.

Sistemul miniaturizat de introducere a microprobelor în flacără s-a compus din bucla de platină, suport mobil din teflon și o sursă de curent continuu. Bucla de Pt (Fig. 3.2) cu un diametru de $0,8 \text{ mm}$ a fost formată din două fire împletite, fiecare având un diametru de $\Phi = 100 \text{ }\mu\text{m}$ și o lungime de 50 mm . Capetele firelor au fost introduse în două tuburi de suport din oțel cu lungime de 25 mm . La ieșirea din tub capetele firelor au fost conectate la sursa de alimentare de curent continuu (D.C. Power Supply, Tip: TR-9252/A).

Tuburile de suport au fost fixate într-un disc de teflon mobil. Prin rotirea manuală a discului bucla poate fi introdusă în flacără. Soluțiile în cantități de $3 \text{ }\mu\text{L}$ au fost injectate pe buclă cu ajutorul unei seringi din sticlă de $10 \text{ }\mu\text{L}$ folosită la cromatografia de gaze (Hamilton 701 N, Swiss-Bonaduz).

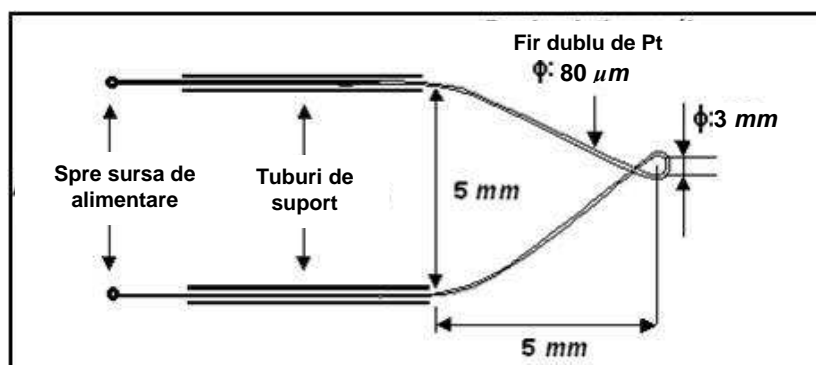


Fig. 3.2. Structura vaporizatorului de platină

Tabelul 3.1. Caracteristicile sistemului ETV-FAES

Unitatea	Caracteristici
Spectrometru HEATH EU – 707	Modular, monofascicul
	Monocromator HEATH EU – 709 cu dispersia liniară de 100 pm la o mărime a fantei de 60 μm și 1000 pm la o mărime a fantei de 500 μm
	Deteție cu fotomultiplicator tip M12FC51 (NARVA, Germany) alimentat la -900 – -1100 V
Arzător	Tip Mecker adaptat la flacăra metan-aer Debite de gaze: 24–46 L h ⁻¹ (CH ₄) și 200–400 L h ⁻¹ (aer)
Sistemul de introducerea probei în flacăra	Bucă de platină ($\Phi = 3 \text{ mm}$) din două fire ($\Phi = 80 \mu\text{m}$) împletite Disc de teflon mobil Sursă d.c. Power Supply, Tip TR-9252/A pentru încălzire electrotermică
Injectare probă	Seringă pentru cromatografia de gaze (Hamilton 701 N, Swiss-Bonaduz) Cantitatea de probă: 3 μL
Uscarea probei	Temperatura de uscare: aprox. 120 °C Durata: 30–40 s Intensitatea curentului: 1,2 A
Prelucrarea datelor	Placă de achiziție: Decision-Computer International Co. Ltd., USA Pentium II PC (120 MHz, 32 Mb RAM)
	Prelucrarea datelor: prin mediere boxcar Viteza de achiziție: 0,33 ms

3.4. Optimizarea parametrilor flăcării și a procesului de atomizare

S-au optimizat parametrii de lucru (înălțimea de observare, debit de aer și metan), efectul de matrice al metalelor alcaline și alcalino-pământoase și efectul unor modificatori de matrice. S-a urmărit variația raportului semnal-zgomot (S/N) în funcție de înălțimea de observare măsurată de la nivelul buclei cu un increment de 1 mm. Bucă de platină

împreună cu capul arzătorului a fost mișcată în direcție verticală cu ajutorul unui șurub micrometric.

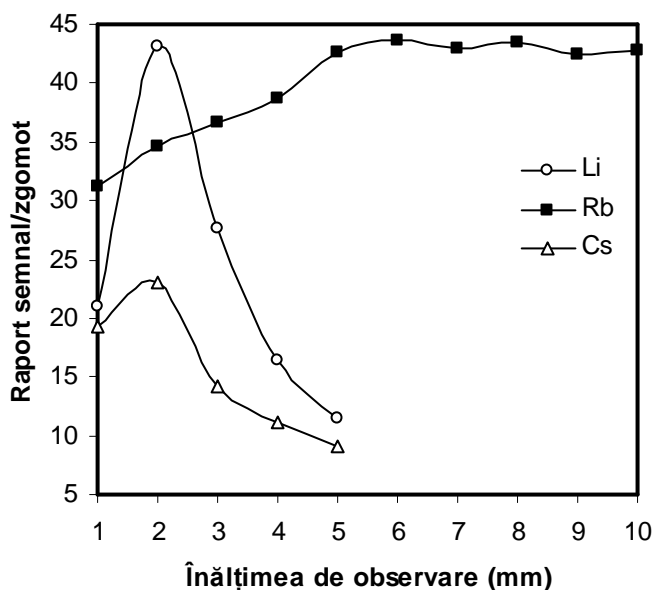


Fig. 3.4. Optimizarea înălțimii de observare a semnalului analitic

Înălțimea de observare optimă în cazul litiului și cesiului a fost de 2 mm, iar în cazul rubidiului a fost de 5 mm (Fig. 3.4.). Optimizarea debitelor de gaze s-a realizat pe baza raportului semnal/zgomot. Debitul de aer au fost variate între 200–400 L h⁻¹ și cele ale gazului metan între 24–46 L h⁻¹. Debitul optime de aer/metan s-au stabilit astfel: 300-34 L h⁻¹ pentru Li și Rb, respectiv 200-24 L h⁻¹ pentru Cs. Pe baza datelor s-au stabilit condițiile optime din Tabelul 4.2.

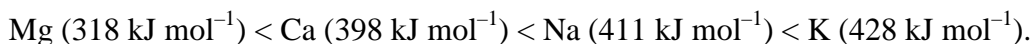
Tabelul 3.2. Condițiile de lucru optime la determinarea de Li, Rb, Cs

Parametrii	Caracteristici		
	Li	Rb	Cs
Lungimea de undă	670,8 nm	780,0 nm	852,2 nm
Debite aer-metan	300-34 L h ⁻¹	300-34 L h ⁻¹	200-24 L h ⁻¹
Intensitatea curentului	1,2 A	1,2 A	1,2 A
Lățimea fantei monocromatorului	60 μm	60 μm	500 μm
Înălțimea de observare	2 mm	5 mm	2 mm
Tensiune aplicată pe fotomultiplicator	- 1100 V	- 1000 V	- 1000 V
Volumul de probă	3 μL	3 μL	3 μL

3.5. Studiul influenței modificatorilor de matrice

S-a studiat efectul concentrației metalelor Na, K, Mg, și Ca asupra semnalului analitic al Li ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$), Rb ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$) și Cs ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$) în domeniul de concentrație de $10\text{--}200 \text{ mg L}^{-1}$ (Fig. 3.11).

La litiu, în loc să se observe o creștere a semnalului analitic în urma reducerii ionizării, s-a observat scăderea semnalului. Efectul depresiv a fost mai mare în cazul metalelor alcaline decât în cazul metalelor alcalino-pământoase. Scăderea semnalului se datorează diminuării eficienței evaporării, deoarece o parte a energiei furnizată de flacără se consumă în procesele de disociere, atomizare și ionizare ale metalelor alcaline, respectiv alcalino-pământoase prezenți în flacără într-o concentrație mare sub formă de cloruri. Semnalul Li scade conform creșterii entalpiilor de disociere a clorurilor:



Rubidiu și cesiu ionizează mult mai ușor în flacără decât Li, iar metalele alcaline și alcalino-pământoase au efect de supresare a ionizării. Cel mai eficient s-a dovedit K, care în cazul Rb duce la o creștere a înălțimii picului de apr. 2 ori, iar în cazul Cs la o creștere de apr. 4 ori. Efectul magneziului este cel mai pronunțat la Cs, creșterea maximă fiind de 5 ori într-o concentrație al Mg de 50 mg L^{-1} . Semnalul neobișnuit de mare obținut în prezența clorurii de magneziu poate fi explicată prin formarea unei sări duble cu clorura de cesiu, prin cristalizare din soluția saturată pe buclă. Această sare dublă, carnalit de cesiu, are un punct de topire incongruent sub $200 \text{ }^\circ\text{C}$ [155].

S-a studiat efectul anionilor: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} și PO_4^{3-} asupra semnalului analitic al litiului având o concentrație de $0,004 \text{ mg L}^{-1}$. Anionii s-au adăugat în concentrații de: 10, 20, 50, 100 și 200 mg L^{-1} . Anionii au prezentat interferență, fiecare a dus la scăderea intensității semnalului analitic, dar această scădere nu a fost mai mare de 18% în cazul clorurii, azotatului și sulfatului. Interferență considerabilă a prezentat fosfatul, care într-o concentrație de $100\text{--}200 \text{ mg L}^{-1}$ a dus la o scădere a intensității semnalului analitic până la 34–40%.

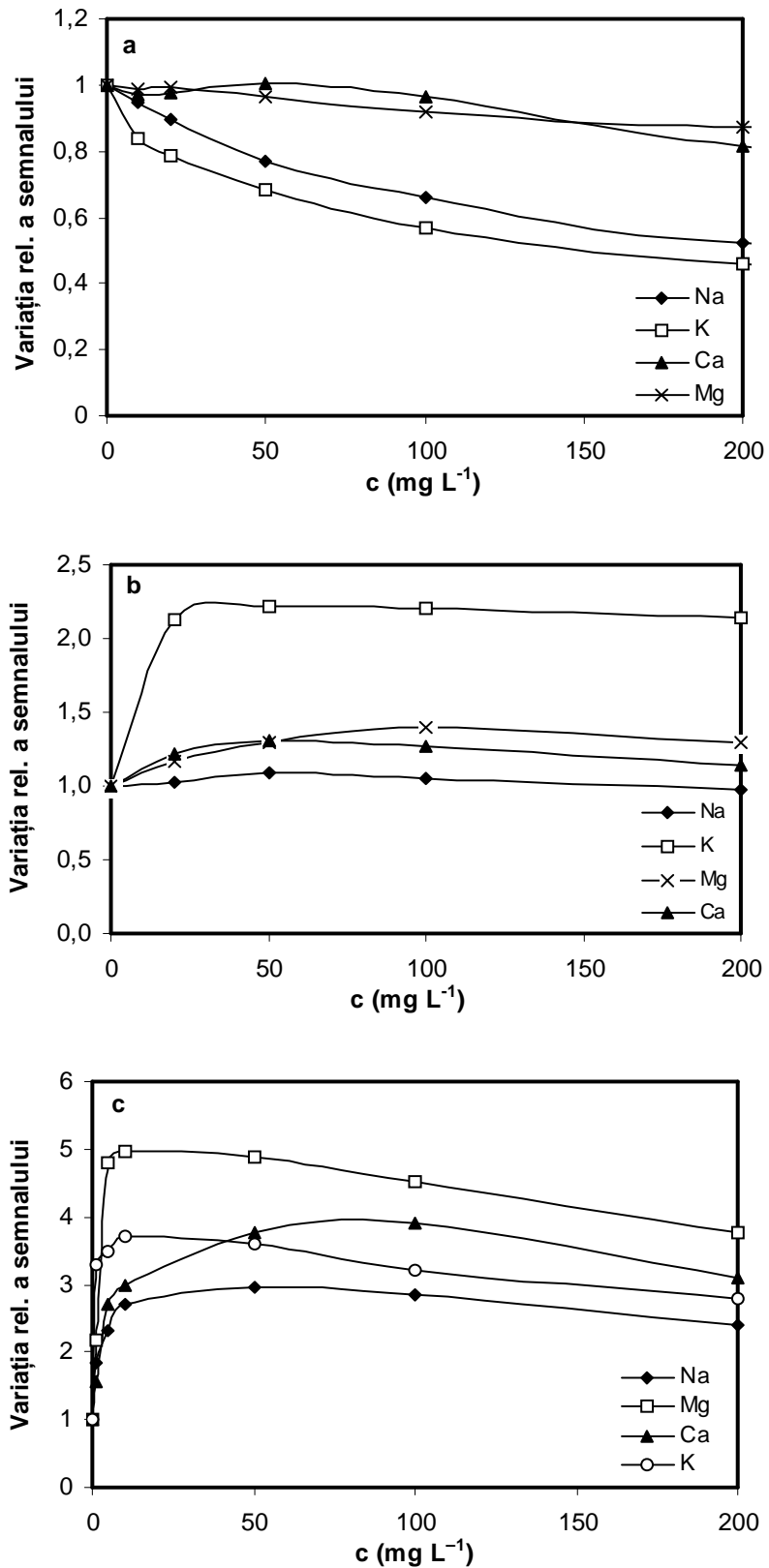


Fig. 3.11. Influența metalelor alcaline și alcalino-pământoase asupra semnalului analitic în cazul: (a) Li, (b) Rb și (c) Cs

3.6. Studiul efectului unor modificatori de matrice asupra sensibilității

În cazul aplicării metodei atomizării de pe bucla de platină este crucială evaporarea eficientă a analitului. Evaporarea și atomizarea analitului poate fi influențată de compuși chimici care intră în reacție cu acesta și modifică proprietățile lui. S-au studiat efectele unor modificatori de matrice, care sunt folosiți în general în tehnicile de evaporare electrotermică: acidul citric și acidul boric, amândoi generând oxizi din clorurile metalelor alcaline. De asemenea a fost studiat efectul acetonei ca o substanță organică miscibilă cu apa și un agent care formează complecși cu metalele alcaline cu puncte de topire joase.

Acidul boric

Litiu s-a evaporat de pe buclă sub forma unui singur compus (Fig. 3.13). Eficiența ca modificador de matrice a acidului boric s-a văzut în obținerea unui semnal mai îngust și mai înalt. Semnalul analitic cu doi maximi obținut în cazul rubidiului și cesiului a arătat că evaporarea s-a realizat în două trepte, în masa solidă rămasă pe buclă Rb și Cs se aflau sub forma a doi compuși cu puncte de fierbere diferite (Fig. 3.14. și 3.15). În prezența acidului boric semnalele au prezentat în ambele cazuri un singur maxim, erau mai înguste și mai înalte, sugerând că metalele au ajuns în flacără sub forma unui singur compus.

S-a testat efectul acidului boric în eliminarea interferenței anionilor. S-a adăugat acidul boric într-o concentrație de 10 mg L^{-1} la soluțiile de Li cu concentrația de $0,004 \text{ mg L}^{-1}$ și $10\text{--}200 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}^-$, NO_3^- , SO_4^{2-} , respectiv PO_4^{3-} , adăugați în forma de acizi. Variația semnalului de emisie a Li în funcție de concentrația anionilor este reprezentat în Fig. 3.29. Interferența azotatului, clorurii și sulfatului s-a eliminat total. Interferența fosfatului a persistat și a fost semnificativă în concentrații mai mari de 20 mg L^{-1} .

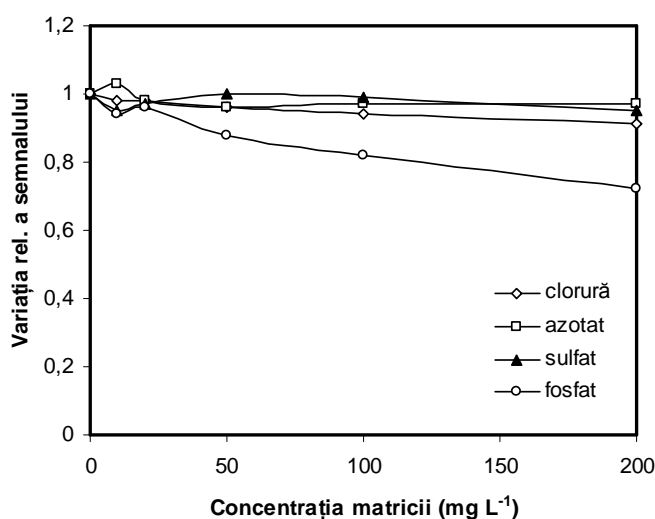


Fig. 3.29. Influența acidului boric și a anionilor asupra semnalului de emisie a litiului

Acidul citric

Creșterea cea mai mare a semnalului în prezența acidului citric (100 mg L^{-1}) s-a constatat la Cs (creștere de 6 ori). La Li creșterea maximă a semnalului a fost de 1,4 ori, iar la Rb de 1,2 ori. În concentrații mai mari de 200 mg L^{-1} capacitatea acidului citric de a mări semnalul analitic scade la fiecare metal. Deviația standard relativă a măsurătorilor paralele a fost între 1–2,7% la Li, 4–11% la Rb și sub 1% la Cs.

Acetona

Acetona nu contribuie la creșterea semnalului analitic al litiului în domeniul de concentrație studiat. S-a constatat o creștere de aproximativ 1,5, respectiv 1,8 ori pentru Rb și Cs în prezență de 5% (v/v), respectiv 10% (v/v) acetona. Scăderea înălțimii și ariei semnalului analitic al Li în prezență de acetona poate fi explicată prin stabilitatea relativ mare a complexului în comparație cu complexii rubidiului și cesiului, și astfel acesta disociază mai greu în flacără [155].

3.7. Performanțe analitice

Performanțele analitice al metodei au fost evaluate pe baza limitei de detecție (LOD), preciziei și domeniului dinamic.

Litiu

S-a studiat efectul potasiului, acidului citric și acidului boric asupra calibrării. Domeniul dinamic a fost: $0,001\text{--}0,1 \text{ mg L}^{-1}$, respectiv $3\text{--}300 \text{ pg}$. Limita de detecție cea mai bună s-a obținut prin calibrarea în prezența acidului boric, pe baza ariei semnalului: $0,02 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectiv $0,06 \text{ pg}$. Comparativ cu datele obținute prin calibrarea pe baza înălțimii semnalului, această limită este de 13 ori mai mică. Această limită de detecție este de 3–25 ori mai mică, decât limita de detecție raportată la metoda ICP-AES [100, 103], și de 10 ori mai mare decât valoarea raportată la metoda ICP-MS. Comparativ cu metodele elaborate pentru microplasmă limita de detecție este de 50–100 de ori mai mică [41, 42, 62].

Rubidiu

S-a studiat efectul potasiului, acetonei, acidului citric și acidului boric asupra calibrării. Domeniul de concentrație de Rb a fost: $0,004\text{--}1,2 \text{ mg L}^{-1}$, respectiv $12\text{--}3600 \text{ pg}$. Limita de detecție cea mai bună obținută în prezența acetonei (5%) și potasiului (20 mg L^{-1})

¹), a fost $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$, respectiv $1,2 \text{ pg}$. Această limită de detecție este de 2–10 ori mai mică, decât limita de detecție raportată la metoda ICP-AES [103], și de 10–400 ori mai mare decât valoarea raportată la metoda ICP-MS. Comparativ cu o metodă de evaporare electrotermică de pe spirală de wolfram limita de detecție este de 7,5 de ori mai mică [22]. Domeniul dinamic se extinde peste trei ordini de mărime: $0,004\text{--}1,2 \text{ mg L}^{-1}$.

Cesiu

S-a studiat efectul potasiului, magneziului, acetonei, acidului citric și acidului boric asupra calibrării. Domeniul de concentrație studiat a fost: $0,01\text{--}1,0 \text{ mg L}^{-1}$. Calibrarea optimă s-a obținut în prezența acetonei în concentrație de 10% (v/v), în domeniul de calibrare de $0,01\text{--}1,0 \text{ mg L}^{-1}$, respectiv $30\text{--}3000 \text{ pg Cs}$. Limita de detecție a fost de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$, respectiv $1,5 \text{ pg}$ obținută în urma calibrării pe baza ariei semnalului. Această limită este de aproximativ 10 ori mai mică, decât limita de determinare obținută cu metodele FAES și FAAS [22, 100, 143], și de 100–250 de ori mai mari comparativ cu metoda ICP-MS [134, 146].

3.8. Validarea internă a metodei

S-a determinat conținutul de Li și Rb a unui material de referință certificat SRM 1643e, pentru ape naturale. Valoarea certificată pentru Li a fost: $17,4 \pm 1,7$, iar pentru Rb $14,14 \pm 0,18 \mu\text{g L}^{-1}$. Limitele de încredere au fost determinate pe baza criteriului Neyman-Pearson la un nivel de semnificație de 0,05. Concentrația de Li și Rb a probei de apă NIST 1643e s-a determinat cu o eroare absolută de $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ pentru Li și $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ pentru Rb. Atât metoda calibrării standard cât și metoda adiției standard s-a dovedit aplicabilă pentru determinarea la nivel de urmă a litiului și rubidiului.

Li s-a recuperat în 100% prin metoda calibrării standard în prezența acidului boric. Rb s-a regăsit în 102–103% prin metoda adiției standard în prezența acetonei 5%.

3.9. Determinarea de Li, Rb și Cs din probe de mediu

4.9.1. Determinarea de Li din ape minerale

S-a determinat concentrația de Li a unor ape minerale prin două metode:

- *metoda nou elaborată*: calibrare standard în prezență de matrice (Na, K) în prezența și în lipsa acidului boric;
- *metoda de referință*: adiție standard realizată prin metoda clasică de nebulizare pneumatică.

Calibrarea s-a realizat în domeniul de concentrație de 10–100 mg L⁻¹. Rezultatele sunt afișate în Tabelul 3.23. Limitele de încredere s-au calculat pe baza a cinci măsurări paralele la un nivel de încredere de 95%.

S-a realizat o analiză statistică cu scopul de a afla aplicabilitatea metodelor de calibrare prin evaporarea probei de pe bucla de platină, considerând metoda introducerii probei prin nebulizare pneumatică metodă de referință. Testele statistice utilizate au fost: regresia liniară și testul Bland și Altman. Metoda regresiei liniare a arătat că diferențele între rezultatele obținute pe baza calibrării prin adaos de matrice (Na și K) și rezultatele obținute prin metoda de referință sunt semnificative (Fig. 3.30 și 3.31). La un nivel de semnificație de 0,05 domeniul de încredere al intersecției cu ordonata nu a conținut valoarea 0, iar domeniul de încredere al pantei nu a conținut valoare 1. Rezultatele obținute prin metoda calibrării în prezența acidului boric au arătat doar diferențe aleatorii față de rezultatele metodei de referință, deci în acest caz se acceptă ipoteza nulă la un nivel de încredere de 95%. Metoda este aplicabilă la analiza apelor minerale.

Testul Bland și Altman a dat rezultate similare regresiei liniare (Tabelul 3.24). Metoda adaosului de matrice s-a caracterizat cu o precizie mai slabă (5,5%) decât precizia metodei de referință (4,3%), metoda calibrării în prezența acidului boric prezentând precizia cea mai mică de 2,4%. Deviațiile standard între metode au fost 48,1 μg L⁻¹ pentru metoda adaosului de matrice și 29,4 μg L⁻¹ pentru metoda calibrării în prezența acidului boric. Pe baza testului Bland și Altman se acceptă metoda calibrării în prezența acidului boric ca o metodă al cărei rezultate nu diferă semnificativ de rezultatele metodei de referință, și se respinge metoda calibrării cu adaos de matrice. În acest caz diferențele între rezultate pot fi cauzate de efecte de matrice care nu au fost încă studiate.

Tabelul 3.23. Conținutul de Li a apelor (media concentrației \pm s, n = 5)

Nr. Probă	Nebulizare pneumatică	Calibrare cu adaos de Na și K	Calibrare cu adaos de acid boric
1	881 \pm 18	812,2 \pm 3,9	819,3 \pm 5,0
2	403 \pm 19	392 \pm 2,5	375,0 \pm 2,7
3	842 \pm 18	814 \pm 4,7	824,9 \pm 5,2
4	753 \pm 18	792,7 \pm 3,9	757,4 \pm 4,3
5	340,0 \pm 19	325 \pm 2,6	322,8 \pm 2,0
6	638,9 \pm 18	640 \pm 3,1	627,1 \pm 3,7
7	308,2 \pm 18	287,5 \pm 2,4	306,2 \pm 1,9
8	219 \pm 20	210,7 \pm 2,6	194,4 \pm 1,4
9	467 \pm 19	520,3 \pm 2,7	432,9 \pm 2,7
10	397 \pm 19	411,8 \pm 2,3	389,2 \pm 2,6
11	384 \pm 19	486,3 \pm 2,6	376,1 \pm 2,7
12	181 \pm 21	174,2 \pm 5,5	185,7 \pm 5,2
13	251 \pm 20	244,0 \pm 8,3	240,7 \pm 6,5
14	1389 \pm 23	1338 \pm 45	1440 \pm 48
15	28 \pm 23	33,6 \pm 1,1	33,3 \pm 1,0
16	136 \pm 21	137,5 \pm 7,4	152,9 \pm 4,1
17	359 \pm 18	343 \pm 11	355 \pm 10
18	22 \pm 21	30,5	31,6 \pm 0,8
19	276 \pm 20	255,3 \pm 8,7	245,6 \pm 8,1
20	54 \pm 17	58,1 \pm 1,2	57,0 \pm 1,7
21	747 \pm 17	713 \pm 37	767 \pm 17
22	16 \pm 11	23,6 \pm 0,7	21,1 \pm 1,0
23	276 \pm 23	338 \pm 14	279,5 \pm 6,1
24	302 \pm 21	312,2 \pm 8,8	302 \pm 14
25	177 \pm 15	168 \pm 24	179,0 \pm 5,5
26	143 \pm 12	183 \pm 11	147,6 \pm 9,5
27	148 \pm 19	134 \pm 24	152,4 \pm 8,4
28	486 \pm 13	497 \pm 41	473,9 \pm 7,1
29	463 \pm 21	454 \pm 46	468,8 \pm 6,4
30	1878 \pm 47	1883 \pm 92	1843 \pm 20
31	1675 \pm 30	1577,1 \pm 10	1688 \pm 14
32	1123 \pm 26	1155 \pm 73	1117 \pm 12

Testul Bland și Altman a dat rezultate similare regresiei liniare (Tabelul 3.24). Metoda adaosului de matrice s-a caracterizat cu o precizie mai slabă (5,5%) decât precizia metodei de referință (4,3%), metoda calibrării în prezența acidului boric prezentând precizia cea mai mică de 2,4%. Deviațiile standard între metode au fost 48,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ pentru metoda adaosului de matrice și 29,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ pentru metoda calibrării în prezența acidului

boric. Pe baza testului Bland și Altman se acceptă metoda calibrării în prezența acidului boric ca o metodă al cărei rezultate nu diferă semnificativ de rezultatele metodei de referință, și se respinge metoda calibrării cu adaos de matrice. În acest caz diferențele între rezultate pot fi cauzate de efecte de matrice care nu au fost încă studiate.

3.9.2. Determinarea de Rb din vin, bere și sucuri vegetale

S-a determinat concentrația de Rb prin următoarele metode:

- *metoda nou elaborată*: calibrare standard în prezență de K și acetonă, și adiție standard în prezență de acetonă;
- *metoda de referință*: calibrare și adiție standard realizată prin metoda clasică de nebulizare pneumatică.

Rezultatele obținute atât cu metoda nebulizării pneumatice continue cât și cu metoda evaporării de pe bucla de platină sunt prezentate în Tabelele 3.27 și 3.28 [158, 159]. Limitele de încredere au fost calculate pe baza criteriului Neyman-Pearson la un nivel de semnificanță de 0,05. Rezultatele cele mai reproductibile s-au obținut cu metoda adiției standard. Concentrațiile de Rb în probele de bere obținute cu nebulizare continuă prin calibrare standard în fiecare caz sunt mai mici față de valorile obținute în celelalte trei cazuri. Acest lucru poate fi datorat prezenței agentului producător de spumă, alcoolul polivinilic (PVA) care este adăugat la bere modificând viscozitatea acesteia, și implicit scade eficiența de pulverizare a probei. Interferența nu apare în cazul folosirii buclei de platină, și valorile obținute cu calibrarea standard sunt în concordanță cu valorile obținute cu metoda adiției standard prin nebulizare continuă.

Tabelul 3.27. Conținutul de Rb a sucurilor vegetale (n = 5, p = 0,05)

Concentrația de Rb (mg L ⁻¹)				
Probe	Nebulizare continuă		Atomizare de pe bucla de Pt	
	Calibrare standard	Adiție standard	Calibrare standard	Adiție standard
Mere	0,38 ± 0,09	0,46 ± 0,05	0,403 ± 0,005	0,42 ± 0,06
Struguri	0,89 ± 0,07	0,98 ± 0,09	0,95 ± 0,05	1,16 ± 0,06
Țelină	0,46 ± 0,08	0,38 ± 0,09	0,459 ± 0,050	0,51 ± 0,06
Morcov	0,58 ± 0,08	0,66 ± 0,06	0,720 ± 0,007	0,67 ± 0,05
Sfeclă roșie	1,79 ± 0,08	2,38 ± 0,09	2,376 ± 0,029	2,44 ± 0,06

Tabelul 3.28. Conținutul de Rb a probelor de bere și de vin ($n = 5$, $p = 0,05$)

Probe	Concentrația de Rb (mg L^{-1})			
	Nebulizare continuă		Atomizare de pe bucla de Pt	
	Calibrare standard	Adiție standard	Calibrare standard	Adiție standard
Bere				
Ciuc	$0,68 \pm 0,06$	$0,86 \pm 0,10$	$0,90 \pm 0,02$	$1,24 \pm 0,11$
Golden Brau	$0,67 \pm 0,06$	$1,38 \pm 0,04$	$1,10 \pm 0,02$	$1,11 \pm 0,12$
Ursus	$0,62 \pm 0,06$	$1,23 \pm 0,10$	$0,97 \pm 0,02$	$1,35 \pm 0,06$
Timișoreana	$0,73 \pm 0,06$	$1,00 \pm 0,08$	$0,91 \pm 0,02$	$1,15 \pm 0,08$
Vinuri albe				
Sauvignon blanc	$1,55 \pm 0,31$	$1,61 \pm 0,57$	$1,71 \pm 0,71$	$1,90 \pm 0,02$
Ciumbrud blend	$0,90 \pm 0,4$	$0,96 \pm 0,01$	$0,88 \pm 0,3$	$1,02 \pm 0,09$
“Cure” blend	$3,39 \pm 0,32$	$3,83 \pm 0,12$	$3,65 \pm 0,38$	$3,89 \pm 0,50$
Vinuri roșii				
Kadarka	$1,54 \pm 0,02$	$1,55 \pm 0,06$	$1,585 \pm 0,014$	$1,50 \pm 0,09$
Pinot Noir	$1,41 \pm 0,02$	$1,37 \pm 0,3$	$1,387 \pm 0,013$	$1,38 \pm 0,08$
Cabernet Sauvignon	$2,03 \pm 0,02$	$1,96 \pm 0,15$	$1,491 \pm 0,014$	$1,89 \pm 0,16$
Murfatlar Cabernet Sauvignon	$2,65 \pm 0,03$	$2,07 \pm 0,23$	$2,000 \pm 0,019$	$2,13 \pm 0,13$

Pe baza rezultatelor se poate spune că vinurile albe și roșii conțin cantități mari de Rb, cu concentrație de peste 1 mg L^{-1} , iar probele de bere au un conținut de aproximativ 1 mg L^{-1} . Valorile cele mai mici s-au obținut la sucurile vegetale, cu excepția sfeclei roșii care are o concentrație de Rb de apr. $2,4 \text{ mg L}^{-1}$.

S-a aplicat testul regresiei liniare și testul Bland și Altman atât în cazul calibrării standard cu adaos de K și acetonă, cât și în cazul adiției standard. În urma efectuării celor două teste statistice s-a demonstrat că doar metoda adiției standard poate fi aplicată la analiza sucurilor vegetale, vinurilor și berii prin introducerea probei în flacăra cu bucla de platină.

3.9.3. Determinarea de Cs din ape minerale și licheni

Cesiu a fost determinat din probe de apă și lichen prin metoda calibrării standard în prezența de 10% acetonă și 100 mg L^{-1} K, și metoda adiției standard pe baza înălțimii și pe baza ariei semnalului în prezența de 10% acetonă [161]. Media rezultatelor a trei măsurări

paralele pentru probele de apă și licheni sunt afișate în Tabelul 3.31 și 3.32. Concentrația de Cs în ape era între 16–290 $\mu\text{g L}^{-1}$, iar în licheni era între 0,76–5,36 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabelul 3.31. Concentrația de Cs $\pm u^*$ ($\mu\text{g L}^{-1}$) a apelor minerale și licheni prin metoda adiției standard

Nr. Probă de apă	Înălțime semnal	Arie semnal	Nr. Probă de lichen	Înălțime semnal	Arie semnal
1	84 \pm 37	82 \pm 44	1	1,28 \pm 0,32	1,44 \pm 0,16
2	33 \pm 12	27 \pm 20	2	3,08 \pm 1,40	3,64 \pm 0,44
3	16 \pm 4	26 \pm 3	3	0,76 \pm 0,32	0,96 \pm 0,04
4	31 \pm 4	35 \pm 15	4	0,96 \pm 0,24	1,28 \pm 0,24
5	180 \pm 80	200 \pm 40	5	1,40 \pm 0,28	1,52 \pm 0,28
6	63 \pm 9	71 \pm 27	6	1,12 \pm 0,44	1,44 \pm 0,44
7	250 \pm 20	230 \pm 20	7	5,36 \pm 0,80	6,2 \pm 0,04
8	20 \pm 4	18 \pm 1	8	0,88 \pm 0,24	0,84 \pm 0,04
9	290 \pm 10	270 \pm 90			
10	124 \pm 40	132 \pm 13			
11	41 \pm 1	41 \pm 1			
12	27 \pm 1	30 \pm 6			
13	25 \pm 2	25 \pm 4			
14	27 \pm 30	24 \pm 16			

u^* – deviație standard extinsă (n = 3, p = 0,05)

Tabelul 3.32. Concentrația de Cs $\pm u^*$ a apelor minerale și licheni ($\mu\text{g L}^{-1}$) prin metoda calibrării

Nr. Probă de apă	Înălțime semnal	Arie semnal	Nr. Probă de lichen	Înălțime semnal	Arie semnal
1	83 \pm 8	86 \pm 12	1	1,8 \pm 0,2	2,6 \pm 0,3
2	29 \pm 2	44 \pm 5	2	2,9 \pm 0,3	2,9 \pm 0,4
3	22 \pm 2	27 \pm 3	3	1,7 \pm 0,2	2,1 \pm 0,3
4	44 \pm 3	52 \pm 9	4	2,5 \pm 0,4	2,9 \pm 0,4
5	194 \pm 18	139 \pm 15	5	2,3 \pm 0,2	2,2 \pm 0,2
6	86 \pm 7	75 \pm 11	6	1,9 \pm 0,2	2,3 \pm 0,3
7	264 \pm 24	222 \pm 20	7	3,4 \pm 0,4	4,9 \pm 0,6
8	24 \pm 2	31 \pm 7	8	1,0 \pm 0,1	1,6 \pm 0,2
9	232 \pm 22	315 \pm 31			
10	133 \pm 13	152 \pm 17			
11	35 \pm 3	49 \pm 3			
12	35 \pm 4	32 \pm 5			
13	38 \pm 4	43 \pm 8			
14	35 \pm 3	22 \pm 9			

u^* – deviație standard extinsă (n = 3, p = 0,05)

S-a determinat concentrația de Cs prin calibrare standard în prezență de K și acetonă și prin metoda adității standard în prezență de K și acetonă. S-a făcut testul regresiei liniare pentru analiza statistică a aplicabilității metodei calibrării standard la determinarea de Cs din ape și licheni. Potrivit parametrilor regresiei liniare și a testului Bland și Altman s-a constatat că metoda calibrării în prezență de K și acetonă nu este aplicabilă la determinarea cesiului din ape și licheni nici pe bază înălțimii picului, nici pe baza ariei acestuia. În ambele cazuri intersecția cu ordonata a fost semnificativ mai mare de zero la un nivel de semnificație de 0,05. În acest caz este preferabilă metoda adității standard.

4. DETERMINAREA LITIULUI DIN PROBE DE APE PRIN EMISIE ATOMICĂ ÎN MICROPLASMĂ

4.1. Reactivi. Soluții etalon. Probe standard certificate

Soluții stoc monoelementale de Li, Na, K, Mg și Ca au fost preparate în concentrații de 1000 mg L⁻¹ din azotați (Merck, Darmsadt, Germany). Optimizarea parametrilor de lucru în μ CCP–AES a fost realizată cu o soluție de 5 μ g L⁻¹ Li. Interferențele nonspectrale au fost studiate cu soluții conținând 1 μ g L⁻¹ Li în prezența de Na, K, Mg și Ca în concentrații până la 20 mg L⁻¹. Validarea metodei μ CCP–AES pentru determinarea Li din ape s-a realizat prin analiza unei probe standard certificate pentru ape dulci (SRM 1643e, LGC Promochem GmbH, Germany).

4.2 Prepararea probelor

Apele minerale îmbuteliate carbogazoase și necarbogazoase au fost achiziționate din comerț, într-un număr total de 31. În concordanță cu valorile afișate pe sticle, apele au avut un conținut mineral în mg L⁻¹ după cum urmează: 0,75–317 Na, 0–39 K, 3–335 Mg și 9,6–287 Ca. Apele carbogazoase au fost degazeficate prin ultrasonare. Probele au fost diluate de 10–1000 de ori astfel încât semnalul de emisie a litiului să cadă în domeniul de calibrare impus de detector și să fie într-o concentrație cel puțin de trei ori mai mare decât limita de detecție. După diluție conținutul mineral al probelor a fost (mg L⁻¹): 0,01–2,5 Na, 0–0,26 K, 0,05–3,25 Mg și 0,15–6,7 Ca.

Probele au fost analizate prin metoda calibrării standard. Atât la probele diluate cât și la standarde s-a adăugat soluția multiminerală în concentrație finală de 5 mg L⁻¹ Na, K, Mg

Tabelul 4.1. Date referitoare la instrumentație

Modul	Detalii constructive și condiții experimentale preconizate
Sursă putere plasmă	Generator de radiofrecvență free-running 13,56 MHz, 15–30 W
Celulă de atomizare	Torță cu plasmă cuplată capacitiv cu un electrod vârf de Mo (d. 1 mm) încastrat într-un cadru de oțel prevăzut cu 4 orificii (d.i. 1,2 mm) pentru intrare gaz suport plasmă și admisie probă. Gaz suport plasmă Ar calitatea 5, debit Ar 0,4 – 0,7 L min ⁻¹
Sistem introducere probă	Modul format dintr-un nebulizator ultrasonic U5000AT ⁺ CETAC (NE SUA), echipat cu pompă peristaltică.
Sistem optic de detecție semnal de emisie	Colectare semnal de emisie la unghi drept față de plasmă. Microspectrometru Ocean Optics HR4000, domeniu spectral 200 – 1100 nm, 1200 linii mm ⁻¹ , fantă intrare 50 μm, fibră optică de 600 μm, detector CCD Toshiba 3648 pixeli (Dunedin USA), corecție manuală a fondului.
Sistem electronic colectare și prelucrare semnal	Computer Pentium IV, 3,4 GHz, 1024 MB RAM, 200 GB HDD, monitor LCD 19” rezoluție 1280x1024. Soft SpectraSuite, Ocean Optics, timp de integrare 10-30s.

4.4. Optimizarea parametrilor de lucru

S-au optimizat parametrii de lucru (timpul de integrare a semnalului, înălțimea de observare), parametrii de operare a plasmei (debit de Ar, putere plasmă) și efectul de matrice al metalelor alcaline și alcalino-pământoase.

Valorile optime au fost stabilite pe baza raportului semnal-fond (SBR) și au fost următoarele: 20s timp de integrare, puterea plasmei de 15 W, 0,6 L min⁻¹ debit de Ar și la înălțimea de observare de 11 mm.

Studiul efectelor de matrice

Metalele Na, K, Mg, Ca sunt prezente în ape dulci și minerale în concentrații relativ mari. Efectul de matrice al acestor metale asupra semnalului de emisie a 1 μg L⁻¹ Li a fost studiată în domeniul de concentrație de 0,1–20 ppm. Influența lor a fost studiată pe baza raportului semnalului de Li în prezența și în absența interferentului (Fig. 4.5). Fiecare metal contribuie la creșterea semnalului de emisie a litiului de 5–6 ori până la o concentrație de 1 mg L⁻¹. Rahman și Blades [155] au raportat rezultate similare obținute cu

plasmă CCP cu electrozi plan-paralele și cu introducerea de probă prin ETV. În concentrații de peste 2 mg L^{-1} , metalele nu influențează mărimea semnalului analitic, acesta rămâne constant până la concentrația de 20 mg L^{-1} . Acest fapt a făcut posibilă eliminarea interferenței cauzată de aceste metale la determinarea litiului din probe de ape minerale prin metoda calibrării standard. La soluțiile de calibrare și probele de apă diluate s-a adăugat o matrice multiminerală compusă din 5 mg L^{-1} Na, K Mg and Ca.

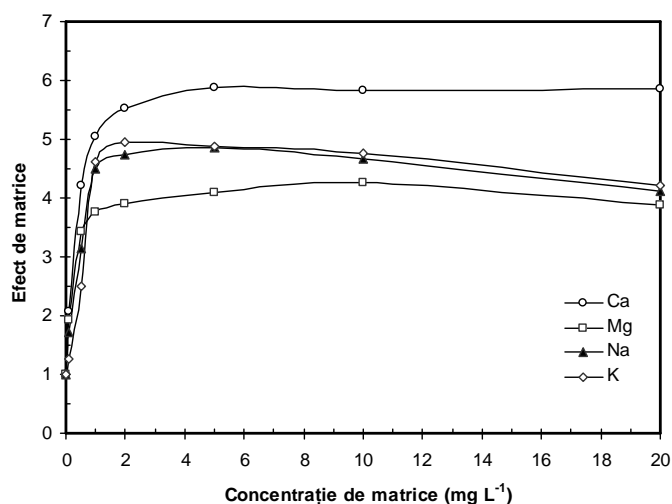


Fig. 4.5. Efectul de matrice a Na, K Mg și Ca

4.5. Performanțe analitice

Calcularea limitei de detecție prin metodologia SBR-RSDB

În condițiile optime de lucru s-a determinat limita de detecție măsurând semnalul analitic al soluției de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ Li în prezență de 5 mg L^{-1} de Na, K, Mg și Ca, și măsurând semnalul de fond. Limita de detecție obținută a fost $0,012 \mu\text{g L}^{-1}$.

Calcularea limitei de detecție prin metoda curbei de calibrare

Limita de detecție a fost calculată pe baza ecuației curbei de calibrare. Calibrarea s-a făcut în domeniul de concentrație $0,05\text{--}5 \mu\text{g L}^{-1}$.

Ecuția curbei de calibrare, cu intervalele de încredere calculate la un nivel de semnificație de 0,05 a fost: $\text{Intensitate} = (2839 \pm 84) \cdot c + (2 \pm 3)$. Valoarea factorului R a fost de 0,9997. Limita de detecție s-a calculat pe baza criteriului 3σ , aceasta fiind $0,011 \mu\text{g L}^{-1}$. Această valoare este de 230 de ori mai mică decât limita de detecție obținută cu același aparat, dar cu introducerea probei prin nebulizare pneumatică fără desolvatare ($3 \mu\text{g L}^{-1}$)

[62]. De asemenea este o valoare de aproximativ 400 de ori mai mică față de valoarea publicată de Weagant ($5 \mu\text{g L}^{-1}$) obținută cu un spectrometru μCCP portabil alimentat de la o sursă de baterie [42].

4.6. Validarea internă a metodei

Soluția de referință certificată SRM 6143e (LGC Standards – Simulated Freshwater Trace-elements) a fost analizată prin metoda calibrării standard și metoda adiției standard. Soluția standard a fost diluată de 20 ori și supusă analizei prin adiției standard. Adiția standard s-a realizat în trei trepte cu adaos de Li în concentrații de 0,1, 0,2 și $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$. În cazul determinării litiului prin metoda calibrării standard proba de apă a fost diluată de 20 de ori la care s-a adăugat soluția multiminerală cu concentrație finală de 5mg L^{-1} Na, K, Mg și Ca. Concentrația de Li certificată a fost $17,4 \pm 1,7 \mu\text{g L}^{-1}$. Prin metoda adiției standard valoarea obținută a fost de $17,3 \pm 0,5 \mu\text{g L}^{-1}$, iar cu metoda calibrării standard a fost de $17,2 \pm 0,3 \mu\text{g L}^{-1}$. Limitele de încredere au fost calculate la un nivel de încredere de 95%. Aceste rezultate reprezintă un grad de recuperare de $99 \pm 9\%$ în cazul adiției standard, și $99 \pm 6\%$ în cazul calibrării standard.

4.7. Determinarea de Li din ape minerale

Li a fost determinat prin metoda adiției standard și prin metoda calibrării standard cu adaos de matrice multiminerală. Concentrația de Li a apelor a variat pe o scară foarte largă, între $0,49\text{--}2121 \mu\text{g L}^{-1}$.

Rezultatele celor două metode au fost evaluate prin analiză statistică: s-a aplicat metoda regresiei liniare și a metodei Bland și Altman. Probele au fost împărțite în două grupe: 16 probe cu concentrația de Li sub $100 \mu\text{g L}^{-1}$ și 15 probe cu concentrația de Li peste $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Pentru un interval de încredere de 95%, deviațiile între cele două metode au fost întâmplătoare, și ipoteza de nul este păstrată.

Litiu a putut fi determinat cu succes prin $\mu\text{CCP-AES}$ la presiune atmosferică prin nebulizare ultrasonică urmată de desolvatare. Metoda este sensibilă și permite determinarea litiului până la o concentrație de $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ în ape minerale cu metoda calibrării standard. Metoda presupune adaosul unei soluții multiminerală atât la soluțiile standard, cât și la probe. Metoda este rapidă și nu necesită o prelucrare prealabilă a probelor.

CONCLUZII

În urma studiului anumitor tehnici de introducere și atomizare a probelor lichide în flacăra metan-aer și în plasma μ CCP de argon se pot rezuma următoarele concluzii:

1. Bucla de Pt folosită ca dispozitiv pentru introducerea și atomizarea probelor lichide în flacăra metan-aer îmbunătățește figurile de merit a determinării la nivel de urme a metalelor alcaline Li, Rb și Cs prin emisie atomică. Limitele de detecție obținute au fost: $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ Li, $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$ Rb și $2 \mu\text{g L}^{-1}$ Cs, ceea ce corespund unor cantități absolute de $0,06 \text{ pg Li}$, $1,2 \text{ pg Rb}$ și 6 pg Cs . În comparație cu metoda clasică FAES aceste limite de detecție sunt cu un ordin de mărime mai mici. Domeniul dinamic pentru cele trei metale a fost: $0,001\text{--}0,1 \text{ mg L}^{-1}$ pentru Li, $0,004\text{--}1,2 \text{ mg L}^{-1}$ pentru Rb și $0,01\text{--}1,0 \text{ mg L}^{-1}$ pentru Cs. Sensibilitatea este comparabilă cu metodele ICP-AES.

2. Interferențele spectrale cauzate de Ca prin formarea compușilor moleculari CaOH, CaO ale căror benzi moleculare se suprapun peste linia atomică a Li au putut fi diminuate prin diferențele mari dintre punctele de topire ale clorurilor, azotaților și oxizilor acestor metale și ale litiului. S-a demonstrat că sărurile de Ca rămân pe buclă în timpul relativ scurt de staționare a buclei în flacăra (2 s), timp în care are loc atomizarea analitului.

3. Au fost obținute informații suplimentare privind procesele de evaporare a microprobelor în prezență de modificatori de matrice (acid boric, acid citric și acetonă). Acidul boric și acidul citric sunt folosiți în general în tehnicile de evaporare electrotermică, iar acetona este un agent care formează compuși ușor volatili cu metalele alcaline. Folosirea modificatorilor chimici este eficientă în compensarea unor interferențe cauzate de matrice. La determinarea Li acidul boric s-a dovedit eficient în eliminarea interferenței cauzată de cloruri, sulfați și fosfați, și la creșterea sensibilității metodei de determinare prin generarea de Li_2O cu o energie de disociere mai mică față de LiCl. La determinarea Rb și Cs acetona s-a dovedit cel mai eficient modificador chimic prin formarea unor complecși ușor volatili. Acetona a asigurat liniaritatea dreptei de etalonare la Rb, iar la Cs a contribuit la creșterea sensibilității metodei. Asemănător acetonei, acidul citric a avut o influență benefică asupra semnalului de emisie al Cs, asigurând o creștere de aproximativ 3 ori.

4. Determinarea litiului din ape minerale cu conținut mineral foarte diferit s-a dovedit a fi aplicabilă prin calibrarea standard cu matrice de Na și K în prezență de acid boric (10 mg L^{-1}). Determinarea rubidiului din sucuri vegetale, vin și bere poate fi realizată prin calibrare standard cu adaos de 5% (v/v) acetonă și adaos de K ca supresor de ionizare. Metoda de referință a fost emisia atomică în flacăra metan-aer cu nebulizare pneumatică. Analiza regresiei liniare și testul Bland și Altman au arătat că metoda adiției standard poate fi aplicată la determinarea Rb din sucuri vegetale, vin și bere.

5. S-a comparat prin analize statistice metoda calibrării standard (10% acetonă și 100 mg L^{-1} K) și adiției standard (10% acetonă) în cazul determinării Cs din ape minerale, metoda din urmă fiind cea de referință. S-a ajuns la concluzia că rezultatele diferă semnificativ la un nivel de semnificație de 95%, astfel determinarea Cs din ape minerale se recomandă pe bază metodei adiției standard în prezență de 10% acetonă.

6. Plasma μCCP de argon s-a folosit la determinarea litiului la nivel de urme din ape minerale. Nebulizarea ultrasonică urmată de desolvatare a fost folosită ca tehnică de introducere a probei în plasmă. Condițiile optime de lucru s-au stabilit astfel: puterea plasmei de 15 W, debitul de argon cu rol de purtător de probă și susținere plasmă de $0,6 \text{ L min}^{-1}$, timpul de integrare semnal 20 s, înălțimea de observare 11 mm. Torța nu necesită răcire.

7. Figurile de merit al metodei sunt: limita de detecție calculată pe baza criteriului 3σ este de $0,011 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, domeniul dinamic liniar cuprinde 3 ordine de mărime: $0,01\text{--}9 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$. Comparativ cu metoda introducerii probei lichide în microplasmă prin nebulizare pneumatică, această limită de detecție este de 100 ori mai mică, și este de aceeași ordine de mărime cu limita de detecție obținută cu metoda introducerii și atomizării analitului de pe bucla de Pt în flacăra metan-aer. Consumul de argon sub 1 L min^{-1} și puterea mică de operare a plasmei de 15 W permite proiectarea unui aparat portabil.

8. S-a studiat efectul de matrice al metalelor alcaline și alcalino-pământoase, componenți majori în ape minerale (Na, K, Mg, Ca) asupra semnalului analitic. Metalele se comportă ca agenți de supresare a ionizării litiului, măbind semnalul analitic de 4–6 ori. În domeniul de concentrație de $0,1\text{--}2 \text{ mg L}^{-1}$ al metalelor studiate semnalul de emisie al Li

crește brusc, și devine independent de cantitatea metalelor atunci când concentrația acestora depășește 2 mg L^{-1} .

9. S-a studiat metoda calibrării standard cu adaos de matrice multiminerală (5 mg L^{-1} Na, K, Mg, Ca) în comparație cu metoda adăției standard pentru determinarea litiului din ape minerale îmbuteliate. Pe baza testului Bland și Altman și pe baza analizei regresiei liniare calibrarea standard s-a dovedit o metodă simplă și rapidă pentru determinarea litiului din ape minerale cu compoziții minerale diferite.

10. Atât metoda introducerii și atomizării analitului de pe bucla de Pt în flacăra metan-aer, cât și metoda $\mu\text{CCP-AES}$ asigură obținerea unor rezultate de încredere în determinarea rapidă a litiului din ape minerale până la concentrații de $10\text{--}20 \text{ ng L}^{-1}$.

LISTA PUBLICAȚIILOR PROPRII BAZATE PE REZULTATELE DIN
TEZĂ

1. **Zsigmond A. R.**, Kekedy-Nagy L., Cordos E. A., Marutoiu C. **2012**. Assessment of lithium in Transylvanian mineral waters using the platinum-wire loop FAES technique. *Environ. Eng. Manag. J.* 11: 1821–1826.
2. **Zsigmond A. R.**, Kekedy-Nagy L. **2012**. Quantification of cesium traces in natural samples by FAES technique using Pt-loop as sample introduction device into the methane-air flame, *Studia UBB Chemia.* 57: 15–25.
3. Kekedy-Nagy L., **Zsigmond A. R.**, Cordos E. **2010**. Quantification of the rubidium in beverage products microsamples by platinum-wire loop in flame atomization aAtomic emission spectrometry. *Acta Chim. Slov.* 57: 912–915.
4. Kekedy-Nagy L., Darvasi J., **Zsigmond A. R.**, Toth I. **2007**. Quantification of the Rb-content of beer and wine samples by FAES microanalytical technique using Pt loop. *A XIII-a Conferință Internațională de Chimie*, Cluj-Napoca, p. 49–52, ISSN 1843-6293.
5. Kékedy-Nagy L., **Zsigmond A. R.** **2007**. Determinarea metalelor alcaline din probe de mediu prin metoda AES folosind o buclă de Pt pentru introducerea probei în flacăra metan-aer. *Conferința de Chimie*, Sopron, Ungaria, p. Sp-0-17, ISBN 978-963-9319-68-4.
6. **Zsigmond A. R.**, Frentiu T., Ponta M., Frentiu M., Petreus D. Simple and robust method for lithium traces determination in drinking water by atomic emission using low-power capacitively coupled plasma microtorch and microspectrometer. *trimisă spre publicare în Food Chemistry*

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. de Moraes Flores É. M., Paniz J. N. G., Saidellesa A. P. F., Barin J. S., Dresslera V. L., Müller E. I., Costa A.B. **2004**. Direct solid sampling by flame atomic absorption spectrometry: determination of manganese in coal samples. *J. Braz. Chem. Soc.* 15, 199-204.
2. Bizzi C. A., Paniz J. N. G., Rodrigues L. F., Gottfried J. N., Frederico L., Dressler V. L., de Moraes Flores E. M. **2010**. Solid sampling coupled to flame furnace atomic absorption spectrometry for Mn and Ni determination in petroleum coke. *Microchem. J.* 96: 64–70.
3. Zimmermann S., Krippner P., Vogel A., Muller J. **2002**. Miniaturized flame ionization detector for gas chromatography. *Sensors and Actuators B: Chemical* 83: 285–289.
4. Hanna S. N., Jones B. T. **2011**. An electrothermal vaporization flame atomic emission spectrometer. *J. Anal. At. Spectrom.* 26: 1428–1433.
5. Hanna S. N., Keene J., Calloway C. R. Jr., Jones B. T. **2011**. Design of a portable electrothermal vaporization flame atomic emission spectrometry device for field analysis. *Instr. Sci. Tech.* 39: 345–356.
6. Gu J., Hanna S., Jones B. T. **2011**. A portable tungsten coil atomic emission spectrometer for the simultaneous determination of metals in water and soil samples. *Anal. Sci.* 27: 523–527.
7. Yuan X., Tang J., Duan Y. **2011**. Microplasma technology and its applications in analytical chemistry. *Appl. Spectrosc. Rev.* 46: 581–605.
8. Duan Y. X., Su Y. X., Jin Z., Abeln S. P. **2000**. A field portable plasma source monitor for real-time air particulate monitoring. *Anal. Chem.* 72: 1672–1679.
9. Duan Y. X., Su Y. X., Jin Z., Abeln S. P. **2000**. Design and development of a highly sensitive, field portable plasma source instrument for on-line liquid stream monitoring and real-time sample analysis. *Rev. Sci. Instrum.* 71: 1557–1563.
10. Karanassios V. **2004**. Microplasmas for chemical analysis: analytical tools or research toys? *Spectrochim. Acta B* 59: 909–928.
11. Broekaert J. A. C., Siemens V. **2004**. Some trends in the development of microplasmas for spectrochemical analysis. *Anal. Bioanal. Chem.* 380: 185–189.

12. Karanassios V., Johnson K., Smith A. T. **2007**. Micromachined, planar-geometry, atmospheric-pressure, battery-operated microplasma devices (MPDs) on chips for analysis of microsamples of liquids, solids, or gases by optical-emission spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 388: 1595–1604.
13. Weagant S., Karanassios V. **2009**. Helium-hydrogen microplasma device (MPD) on postage-stamp-size plastic-quartz chips. *Anal. Bioanal. Chem.* 395: 577–589.
14. Weagant S., Chen V., Karanassios V. **2011**. Battery-operated, argon-hydrogen microplasma on hybrid, postage stamp-sized plastic-quartz chips for elemental analysis of liquid microsamples using a portable optical emission spectrometer. *Anal. Bioanal. Chem.* 401: 2865–2880.
15. Gianchandani Y. B., Wright S. A., Eun C. K. **2009**. Exploring microdischarges for portable sensing applications. *Anal. Bioanal. Chem.* 395: 559–575.
16. Sismanoglu B. N., Amorim J., Souza-Correa J. A., Oliveira C., Gomes M. P. **2009**. Optical emission spectroscopy diagnostics of an atmospheric pressure direct current microplasma jet. *Spectrochim. Acta B* 64: 1287–1293.
17. Merche D., Vandencastele N., Reniers F. **2012**. Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review. *Thin Solid Films* In Press.
18. Miclea M. Franzke J. **2007**. Analytical Detectors Based on Microplasma Spectrometry. *Plasma Chem. Plasma Process.* 27: 205–224.
19. Broekaert J. A. C., Siemens V., Bings N. H. **2005**. Microstrip microwave induced plasma on a chip for atomic emission spectral analysis. *IEEE Transact. Plasma Sci.* 33: 560–561.
20. Yoshiki H., Oki A., Ogawa H., Horiike Y. **2002**. Inner wall modification of a poly(ethylene-terephthalate) (PET) capillary by 13.56 MHz capacitively coupled microplasma, *Thin Solid Films* 407: 156–162.
21. Minayeva O., Hopwood J. **2003**. Microfabricated inductively coupled plasma on a chip for molecular SO₂ detection: a comparison between global model and optical emission spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 18: 856.
22. Tendero C., Tixier C., Tristant P., Desmaison J., Leprince P. **2006**. Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochim. Acta B* 61: 2–30.
23. Frentiu T., Petreus D., Senila M., Mihaltan A. I., Darvasi E., Ponta M., Plaian E., Cordos E. A. **2011**. Low power capacitively coupled plasma microtorch for simultaneous multielemental determination by atomic emission using microspectrometers, *Microchem. J.* 97: 188–195.

24. Oh J., Lim H.B. **2008**. Particle transport in a He-microchip plasma atomic emission system with an ultrasonic nebulizer for aqueous sample introduction. *Spectrochim. Acta B* 63: 1263–1267.
25. Schermer S., Bings N. H., Bilgic A. M., Stonies R., Voges E., Broekaert J. A., C. **2003**. An improved microstrip plasma for optical emission spectrometry of gaseous species. *Spectrochim. Acta B* 58: 1585–1596.
26. Kirk-Othmer. **2005**. Encyclopedia of Chemical Technology. *John Wiley & Sons*, New York, Ed. a V-a.
27. Silva da C. M. L., Almeida V. G. K., Cassella R. J. **2007**. Determination of lithium in pharmaceutical formulations used in the treatment of bipolar disorder by flow injection analysis with spectrophotometric detection. *Talanta* 73: 613–620.
28. Lewen N., Nugent D. **2010**. The use of inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) in the determination of lithium in cleaning validation swabs. *J.Pharmaceut. Biomed.* 52: 652–655.
29. Choi M. S., Shin H. S., Kil Y. W. **2010**. Precise determination of lithium isotopes in seawater using MC-ICP-MS. *Microchem. J.* 95: 274–278.
30. Pinder III J. E., Hinton T. G., Taylor B. E., Whicker F. W. **2011**. Cesium accumulation by aquatic organisms at different trophic levels following an experimental release into a small reservoir. *J. Environ. Radioactiv.* 102: 283–293.
31. Dinelli E., Lima A., Albanese S., Birke M.,Cicchella D., Giaccio L., Valera P., De Vivo B. **2012**. Comparative study between bottled mineral and tap water in Italy. *J. Geochem. Explor.* 112: 368–389.
32. Birke M., Reimann C., Demetriades A., Rauch U., Lorenz H., Harazim B., Glatte W. **2010**. Determination of major and trace elements in European bottled mineral water – Analytical methods. *J. Geochem. Explor.* 107: 217–226.
33. Dinelli E., Lima A., De Vivo B., Albanese S.,Cicchella D., Valera P. **2010**. Hydrogeochemical analysis on Italian bottled mineral waters: Effects of geology. *J. Geochem. Explor.*107: 317–335.
34. Kékedy-Nagy L., Darvasi E. **2006**. Flame atomic emission spectrometrydetermination of cesium in mineral and well waters using methane-air flame. *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chemia* 51: 91–101.