



Universitatea Babeş-Bolyai Cluj-Napoca  
Facultatea de Fizică



**Claudiu Tănăselia**

**Aplicații ale spectrometriei de masă cu  
plasmă cuplată inductiv în  
analiza metalelor grele din probe de mediu**

Rezumatul tezei de doctorat

Coordonator științific

**Prof. Dr. Leontin David**

Cluj-Napoca  
2013

# Cuprins

1. Introducere .....	3
1.1 Scopul și justificarea tezei .....	3
2. Analiza componentelor și principiile de construcție și funcționare a instrumentelor ICP-MS .....	4
2.1 Selecția ionilor .....	4
2.2 Sisteme de introducere a probei.....	6
2.3. Plasma și zona de interfață.....	6
2.4. Detecția ionilor .....	7
2.5 Analiza spectrometrelor ICP-MS existente în prezent.....	8
3. Metode de analiză a probelor de mediu.....	8
3.1 Metode calitative.....	8
3.2 Metode cantitative .....	8
3.3 Metode semicantitative .....	9
4. Analiza probelor de apă prin metode spectrometrice .....	9
4.1 Validarea metodei.....	9
4.2 Alegerea arealului de studiu .....	11
4.3 Rezultatele analizelor de ape .....	12
5. Determinări de raport izotopic din condrite folosind ICP-QMS .....	15
5.1 Optimizarea parametrilor DRC.....	15
5.2 Măsurarea raportului izotopic al plumbului din soluții.....	18
5.3 Măsurarea raportului izotopic folosind ablația laser .....	19
5.4 Determinarea raportului Hf/Zr .....	20
5.5 Analize semicantitative .....	21
5.6 Compoziția de pământuri rare din meteoriții Mocs și Pleșcoi.....	23
6. Eliminarea interferențelor izobare, poliatomice și non-spectrale .....	24
6.1 Interferențe spectrale .....	25
6.2 Interferențele izobare .....	25
6.3 Interferențele poliatomice .....	25
6.4 Interferențe non-spectrale.....	25
7. Concluzii.....	27
Bibliografie selectivă.....	28

**Cuvinte cheie:** *spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv, interferențe, quadrupol, analize semicantitative, analize calitative, raport izotopic, meteoriți, ablație laser, pământuri rare*

## **1. Introducere**

Spectrometria de masă poate fi definită ca o tehnică de determinare a masei unui atom sau a unei molecule folosind pentru acest scop mișcarea ionilor într-un câmp magnetic sau electric. Așa cum reiese din referirile istorice ale spectrometriei de masă, aceasta a fost concepută inițial ca un instrument pentru detectarea ionilor atomici, devenind apoi una din tehnicile cele mai puternice ale spectrometriei moleculare pentru identificarea substanțelor necunoscute și realizarea de studii structurale în chimie, biologie, medicină sau știința materialelor. Ramura spectrometriei de masă atomice nu a rămas însă fără aplicații dintre cele mai importante, ea bazându-se pe sensibilitatea ridicată a acestei tehnici care permite determinarea metalelor până la nivel de  $10^{-12} - 10^{-15}$  g/ml, (pico sau femtogramme per mililitru) cu posibilitatea de a analiza izotopii și de a efectua determinări multielementale pe o singură probă. Aplicațiile acoperă domenii din cele mai diverse mergând de la determinarea poluanților în ape, la analiza impurităților din materiale semiconductoare sau analize farmacocinetice pentru urmărirea medicației în chimioterapia diverselor forme de cancer.

Ionii, a căror mișcare este urmărită într-un spectrometru de masă, pot proveni de la atomi, de la molecule sau fragmente moleculare. Toate aceste specii au sarcină electrică ceea ce permite separarea lor în vederea detecției folosind câmpuri electrice și/sau magnetice. Separarea și detecția se realizează pe baza raportului  $m/z$  (unde  $m$  este masa ionului iar  $z$  sarcina sa). În consecință, informația obținută se referă la masa ionilor atomici sau moleculari care sunt detectați.

### **1.1 Scopul și justificarea tezei**

Lucrarea își propune atingerea a opt puncte, din care două reprezintă studii teoretice iar alte șase sunt parte a cercetării practice.

Cercetările teoretice propuse includ: ►un studiu documentar asupra principiilor de construcție și funcționare ale componentelor și modelelor existente pe piață ale spectrometrelor de masă cu plasmă cuplată inductiv, împreună cu ►definirea și caracterizarea principalelor metode de analiză care pot fi asociate cu tehnicile ICP-MS.

Cercetările experimentale propuse cuprind: ►studiul factorilor care produc interferențe spectrale și non-spectrale și realizarea unor procedee de evitare și/sau eliminare a acestora, ►realizarea și validarea unei noi metode de analiză a probelor de apă, precum și implementarea acesteia în cadrul unui laborator de analize de mediu, ►dezvoltarea unei metode pentru optimizarea instrumentului ICP-MS în vederea determinării raportului izotopic din condrite, ►dezvoltarea a două metode noi destinate măsurării raportului izotopic al plumbului din meteoriți, ►analiza semicantitativă comparativă a meteoriților Mocs și Pleșcoi, precum și ►determinarea raportului Zr/Hf și analiza concentrației de pământuri rare din cei doi meteoriți studiați.

## **2. Analiza componentelor și principiile de construcție și funcționare a instrumentelor ICP-MS**

Dacă sistemul de introducere al probei, producerea plasmei sau modul de detecție al ionilor este, cel puțin principial, similar tuturor spectrometrelor de masă cu plasmă cuplată inductiv din majoritatea laboratoarelor curente, modul de selecție al ionilor le diferențiază fundamental. Clasificarea spectrometrelor se face cel mai adesea după acest criteriu, el dictând performanțele și posibilele aplicații ale instrumentului.

### ***2.1 Selecția ionilor***

**Spectrometre de masă cu sector magnetic.** Spectrometrele de masă cu sector magnetic reprezintă, din puncte de vedere istoric, primele tipuri de instrumente cu ajutorul cărora s-au efectuat, încă de la începutul secolului trecut, determinări de mase atomice și moleculare. Acest tip de spectrometre a furnizat date care au stat la baza unor descoperiri științifice fundamentale, cum ar fi descoperirea izotopilor sau măsurarea raportului masă / sarcină a electronului.

**Quadrupolul.** Analizorul de masă cu quadrupol reprezintă soluția aplicată cel mai frecvent pentru identificarea și cuantificarea speciilor atomice sau moleculare în sistemele cuplate ICP – MS sau Cromatografie – MS. Quadrupolul este alcătuit din patru bare de metal cu dimensiuni identice, dispuse paralel cu mare precizie (cu o toleranță de maxim 10 μm), având formă cilindrică sau ușor hiperbolică. Aranjamentul este simetric astfel încât o pereche de bare să se afle în planul XZ și cealaltă pereche în planul YZ iar fasciculul de ioni provenit de la lentilele ionice să parcurgă axa de simetrie a sistemului, Z. Forma hiperbolică în locul celei cilindrice oferă un câmp electric cu o formă care îmbunătățește transmiterea ionilor.

**Spectrometrele de masă timp de zbor** nu folosesc câmpuri magnetice sau electrice pentru discriminarea ionilor în funcție de raportul  $m/z$ , în schimb, după cum le spune și numele, fluxul de ioni obținut este accelerat la o energie cinetică constantă iar ionii vor avea viteze diferite, în funcție de raportul  $m/z$ . Un pachet de ioni având aceeași energie cinetică se va descompune în grupuri de ioni având aceeași masă, fiecare grup deplasându-se cu o viteză diferită înspre detector. În consecință, timpul în care grupurile de ioni din pachet ajung la detector este funcție de raportul  $m/z$ . Marele avantaj al spectrometrului TOF este dat de posibilitatea de a măsura simultan un număr de până la 30.000 de spectre pe secundă – întregul spectru de masă fiind înregistrat în aproximativ 50 μs, ceea ce reprezintă un timp foarte scăzut, comparativ cu celelalte tehnici. Acest lucru este foarte util când se dorește o analiză multielementală rapidă, pentru semnale obținute de la tehnici de introducere a probei în care viteza de citire este esențială (vaporizare electrotermică, ablație laser) sau pentru măsurători de rapoarte izotopice.

**Spectrometrul cu capcană magnetică.** Principiul de funcționare al acestui tip de spectrometru cu capcană magnetică este asemănător cu principiul spectrometrului cu quadrupol. În cazul de față, în loc de cele patru bare metalice se folosește un inel toroidal pe care se aplică un curent alternativ care oscilează o frecvență la care ionii care intră în centrul acestui tor sunt reținuți și stabiliizați. Ionii de interes nu rezonază cu câmpul electromagnetic creat și sunt direcționați spre detector unde sunt captați, măsurați și transformați în semnal electric, așa cum se întâmplă și în celelalte cazuri.

## ***2.2 Sisteme de introducere a probei***

Spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv folosește, în principal, probe lichide care, după procesul de pregătire (filtrare, digestie cu acid, diluție) sunt transformate în aerosoli și introduse în plasmă. Acest prim pas al probei spre detector este foarte important și se regăsește în calitatea finală a rezultatelor obținute, deoarece o cantitate de probă mai mare generează un semnal mai puternic la detector, o statistică mai bună, limite de detecție scăzute și deci rezultate de calitate superioară.

Pentru introducerea probelor lichide se folosește un sistem de nebulizare a probei, adică de transformare a acesteia în aerosoli care sunt introduși în plasmă. Pentru a realiza aceasta s-au impus pe piață două alternative. Prima constă în nebulizarea folosind un nebulizator Meinhardt concentric și o cameră ciclonică. Un flux de argon întâlnește jetul lichid de probă (pentru transportul căruia se folosește o pompă peristaltică), pe care îl transformă în aerosoli. Înainte de a fi dirijați către plasmă, aceștia ajung într-o cameră circulară, camera ciclonică, unde sunt roțiți într-un curent de argon, cei mai mari aerosoli ajungând pe perețele camerei, fiind în cele din urmă eliminați din circuit. Aerosolii mai ușori, care ajung în mijlocul camerei, sunt dirijați printr-un gradient de presiune, în plasmă. A doua variantă folosește o membrană ce oscilează la frecvențe ultrasonice care, în contact cu proba lichidă, produce o cantitate mai mare de aerosoli decât în primul caz, mărinnd astfel sensibilitatea metodei.

## ***2.3. Plasma și zona de interfață***

Pentru scopuri analitice plasma se obține, de regulă, prin ionizarea gazelor inerte (Ar, He, N<sub>2</sub>), oxidante (aer, O<sub>2</sub>) și reducătoare (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) dar și în medii puternic reactive chimic (CCl<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) în urma interacțiunii acestora cu un câmp electric. Pentru producerea plasmelor analitice se utilizează un dispozitiv special denumit torță, care este cuplat la o sursă de putere (generator) prin intermediul unui sistem de cuplare (electrozi sau bobină, sau un ghid de unde) prin care se cuplează câmpul electric la gazul suport pentru plasma care circulă prin torță. Torța, de cele mai multe ori, este un simplu de cuarț, sau în unele cazuri mai speciale, un set de tuburi concentrice de cuarț

Interfața plasmă – spectrometru de masă este unitatea constructivă a sistemului prin care ionii formați în plasmă sunt preluați și transportați sub forma unui fascicul în camera cuadrupolului. Aceasta secțiune a cuplajului ICP-MS reprezintă o zonă cheie în ceea ce privește calitatea rezultatelor analitice, datorită numărului mare de parametri implicați, precum și condițiilor extreme la care sunt supuși ionii în această zonă. Interfața trebuie să asigure realizarea a două faze esențiale ale procesului: extragerea din plasmă a unui număr cât mai mare de ioni, urmată de concentrarea acestora sub forma unui fascicul a cărui integritate spațială și caracteristici electrice să fie menținute pe tot traseul plasmă – detector.

#### ***2.4. Detecția ionilor***

Ionii care au fost selectați de cuadrupol trebuie să fie contorizați pentru a putea fi ulterior calculată concentrația elementului respectiv. Detectorul este ultima parte din traiectoria ionului de interes dintr-un spectrometru de masă. Ionii care ajung aici sunt transformați în curent electric, acesta este amplificat și urmează a fi interpretat de modulul de procesare a semnalului. Deoarece numărul de ioni care ajunge pe detector este direct proporțional cu numărul de atomi care intră în plasmă, valoarea curentului electric produs de fluxul de ioni emergent din cuadrupol se folosește pentru calcularea concentrația atomilor respectivi din soluția inițială.

Detectoarele în spectrometria de masă pot funcționa în două moduri: puls și analog. În modul puls poate fi prelucrat doar un număr limitat de ioni (mai mic de  $(2 \cdot 10^6)$  ioni pe secundă). Semnalul se poate reprezenta în acest caz prin numărul de pulsuri electrice care poate fi contorizat, situându-se în domeniul semnalelor analitice digitale. În situația în care concentrația soluției este ridicată, este posibil ca numărul de ioni să depășească capacitatea de detecție a modului puls, respectiv pulsurile nu mai pot fi discriminate și contorizate ca atare în formă digitală, ele contopindu-se într-un curent continuu. În acest caz semnalul se poate măsura chiar prin intensitatea acestui curent continuu, modul de măsurare trecând din domeniul digital în cel analogic.

## ***2.5 Analiza spectrometrelor ICP-MS existente în prezent***

În prezent, piața spectrometrelor de masă este divizată între doi competitori principali, după numărul de unități vândute pe plan național și internațional: SCIEX Perkin-Elmer și Agilent Technologies. Alți producători își împart restul pieței, mizând pe inovații interesante, combinate cu un preț de achiziție redus, comparativ cu primii doi menționați: Varian, Shimadzu, Thermo Scientific și NU Instruments.

## **3. Metode de analiză a probelor de mediu**

Indiferent de tipul de instrument folosit sau de firma producătoare, metodele de analiză se pot grupa după două criterii, legate de natura acestora și de scopul urmărit: analize pentru determinarea concentrației unui analit și analize pentru măsurarea raportului izotopic. Pentru prima categorie, sunt trei tipuri de metode: calitative, cantitative și semicantitative.

### ***3.1 Metode calitative***

Metodele cantitative pot pune în evidență prezența sau absența unui analit dintr-o probă dată, dar nu pot oferi informații precise despre concentrația analitului, în cazul în care acesta este prezent. Cea mai simplă metodă de acest tip constă în simpla scanare a intervalului de mase pentru care există izotopi stabili ai elementului ales. Este importantă scanarea unui interval și nu a unei singure mase, prin evitarea unui fals pozitiv care poate apărea datorită interferențelor. Astfel, dacă există informații despre mai mulți izotopi stabili, cunoscând abundența naturală a acestora și presupunând că proba este o probă terestră, se poate verifica relativ simplu dacă “amprenta spectrală” este a elementului căutat sau este creată de către o interferență.

### ***3.2 Metode cantitative***

Pentru analize mai riguroase, este nevoie de o relație dintre semnalul generat de detector, măsurat în cps (counts per second) cu concentrația ionilor elementului ce se dorește a fi identificat. De obicei, această relație este lineară, cel puțin pe câteva ordine de mărime, lucru ce simplifică semnificativ procedurile de calibrare. Prin folosirea unei soluții etalon, de concentrație cunoscută, stabilă în timp, se pot obține



mai multe puncte în graficul concentrație - semnal, prin care se trasează o curbă de calibrare, liniară.

### **3.3 Metode semicantitative**

În cazul particular al seriei de instrumente Elan produse de SCIEX Perkin-Elmer, softul permite folosirea unei metode semicantitative proprii, denumite TotalQuant. Pentru analize mai sensibile, se folosește analiza cantitativă, însă sunt cazuri în care o analiză semi-cantitativă este de preferat: se recomandă mai ales în analizele de amprentare, unde esențială este cantitatea mare de analiți și nu neapărat precizia foarte mare a măsurării.

## **4. Analiza probelor de apă prin metode spectrometrice**

### **4.1 Validarea metodei**

În cadrul tezei a fost dezvoltată și validată o metodă originală destinată analizării probelor de apă prin metode spectrometrice. Metoda a fost validată pentru elementele As, Cd, Co, Cr, Ni și Pb. Datorită intervalului diferit de concentrații și a unui pre-tratament special al probelor, determinat și de prezența acestora în soluții standard etalon diferite, elementele Sr și Ti au fost măsurate folosind o metodă similară, dar nevalidată în acest studiu. În tabelul 4.1 sunt prezentate soluțiile etalon multielement care au fost utilizate pentru trasarea dreptelor de calibrare.

**Tabelul 4.1** *Soluții etalon multielement utilizate pentru trasarea dreptelor de calibrare*

<b>Element / conc.</b>	<b>Standard 1 (ppb)</b>	<b>Standard 2 (ppb)</b>	<b>Standard 3 (ppb)</b>	<b>Standard 4 (ppb)</b>	<b>Standard 5 (ppb)</b>	<b>Standard 6 (ppb)</b>
<b>Cr</b>	10	20	40	60	80	100
<b>Co</b>	10	20	40	60	80	100
<b>Ni</b>	10	20	40	60	80	100
<b>As</b>	10	20	40	60	80	100
<b>Cd</b>	10	20	40	60	80	100
<b>Pb</b>	10	20	40	60	80	100

Pentru a stabili omogenitatea dispersiilor s-au efectuat câte 6 măsurări pe cea mai scăzută și cea mai ridicată concentrație. Au fost calculate pentru fiecare element

deviația standard a semnalului și funcția Fischer care a fost comparată cu factorul PG (raportul pătratelor deviațiilor standard). În cazul în care  $F < PG$ , se poate afirma că abaterea între dispersii nu este semnificativă și că trasarea curbei de calibrare s-a efectuat corect.

Verificarea exactității metodei a fost realizată prin analiza unui material de referință certificat. Materialele de referință certificate (MRC) sunt acceptate fiindcă furnizează valori ce pot fi urmărite; în acest caz, valoarea de referință este valoarea certificată a MRC. Pentru a verifica exactitatea prin folosirea materialelor de referință, s-au determinat deviația standard și media pentru o serie de teste repetate și s-au comparat cu valoarea caracterizată pentru materialul de referință (tabelul 4.2). Materialul de referință ideal are matrice naturală, certificată, similar probei în cauză.

**Tabelul 4.2** Compararea valorilor măsurate prin ICP-MS cu valorile soluției certificate NIST 1643e

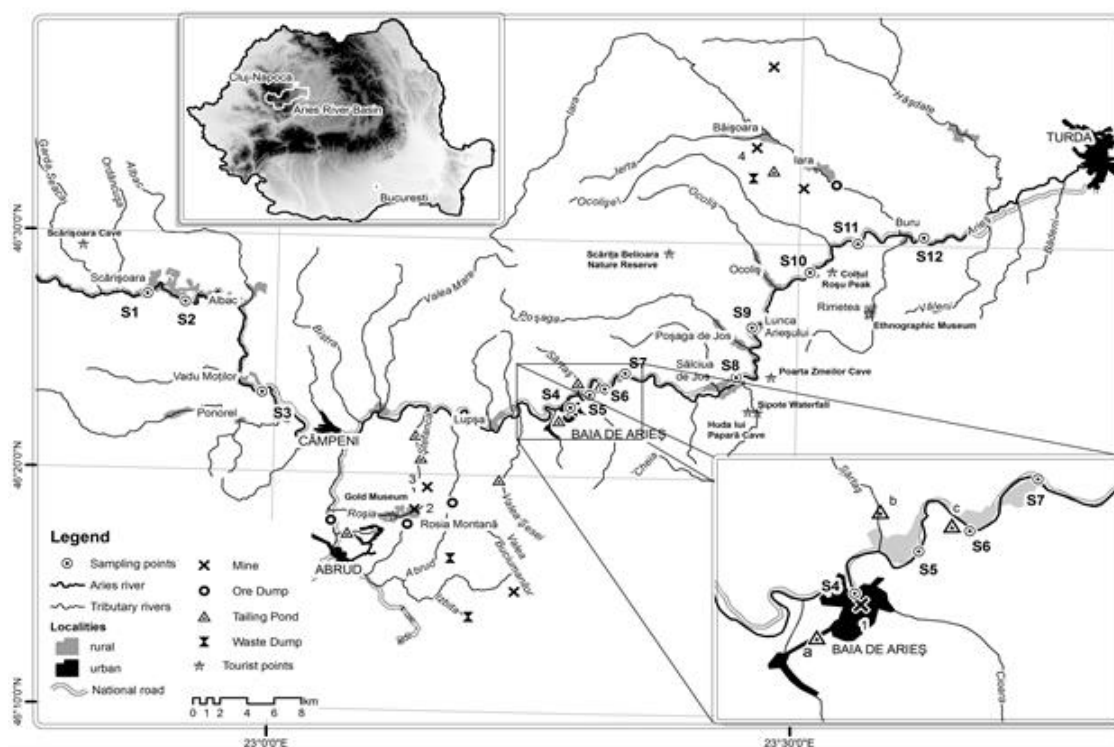
$\mu\text{g/L}$	Valori certificate	Valori măsurate
<b>As</b>	$60.45 \pm 0.72$	$61.2 \pm 3.1$
<b>Cd</b>	$5.568 \pm 0.073$	$5.4 \pm 0.3$
<b>Co</b>	$27.06 \pm 0.32$	$27.4 \pm 1.4$
<b>Cr</b>	$20.40 \pm 0.24$	$19.3 \pm 1.0$
<b>Ni</b>	$62.41 \pm 0.69$	$61.7 \pm 3.1$
<b>Pb</b>	$19.63 \pm 0.21$	$21.1 \pm 1.1$
<b>Sr</b>	$323.1 \pm 3.6$	$319 \pm 16$

În mod normal, precizia este determinată pentru anumite circumstanțe care, în practică, pot diferi foarte mult. Cele mai comune mărimi ale fidelității sunt repetabilitatea și reproductibilitatea. Repetabilitatea (cea mai mică precizie așteptată) oferă informații asupra tipului de variabilitate, în cazul în care o metodă este folosită de un singur analist cu un singur instrument / echipament, pe termen scurt, adică tipul de variabilitate caracteristic unor rezultate când o probă este analizată în duplicat.

Metoda prezentată anterior și validată în cadrul prezentei teze, care a fost acreditată și de către Asociația de Acreditare din România (RENAR) a avut ca punct de pornire standardul internațional ISO 17294 și a fost implementată în Laboratorul de Mediu din cadrul INCDO-INOE 2000, Institutului de Cercetări pentru instrumentație Analitică, Cluj-Napoca.

## 4.2 Alegerea arealului de studiu

După validarea metodei, aceasta a fost aplicată pentru studiul unor probe reale, prelevate din bazinul hidrografic Arieș. Probele de apă au fost colectate în perioada martie 2009 - februarie 2010 inclusiv, din 12 puncte aflate pe cursul râului Arieș și pe afluenții acestuia (Abrud, Muscani, Sesei). Punctele conțin zone din afara influenței antropogenice (în amonte de Câmpeni, S1-S3), în amonte de Baia de Arieș (S4-S6), zonă ce acoperă afluenții cu ape acide și S7-S12 (aval de Baia de Arieș), unde sunt amplasate câteva iazuri de decantare în apropierea bazinului hidrografic Arieș. În fig. 4.1 sunt prezentate punctele de prelevare ale probelor de apă analizate.



**Fig. 4.1** Localizarea punctelor de prelevare, împreună cu amplasarea iazurilor de decantare

S-au determinat conținuturile de metale solubile și anioni în apa filtrată cu filtre de 0.45 mm, conform Directivei CE 2008/105/EC. O probă alicotă de apă de 100 ml a fost mineralizată pe baie de nisip cu 5 ml acid azotic ultrapur 65% (Merck, Darmstadt, Germania). Conținutul de Ca, Cu, Zn, Mn, Mg, Na, K și Fe a fost determinat prin spectroscopie de emisie optică (ICP-OES) folosind un instrument OPTIMA 5300DV multicanal (Perkin-Elmer, Norwalk, SUA) și datele au fost folosite

pentru corelații în vederea determinării originii acestora (antropică sau naturală). Elementele As, Cd, Co, Cr, Ni, Pb și Sr au fost analizate folosind spectrometria atomică de masă (Elan DRC II, SCIEX Perkin-Elmer), aplicând metoda validată prezentată în subcapitolul anterior. Acuratețea și precizia rezultatelor au fost testate folosind un material de referință certificat NIST 1643e.

### 4.3 Rezultatele analizelor de ape

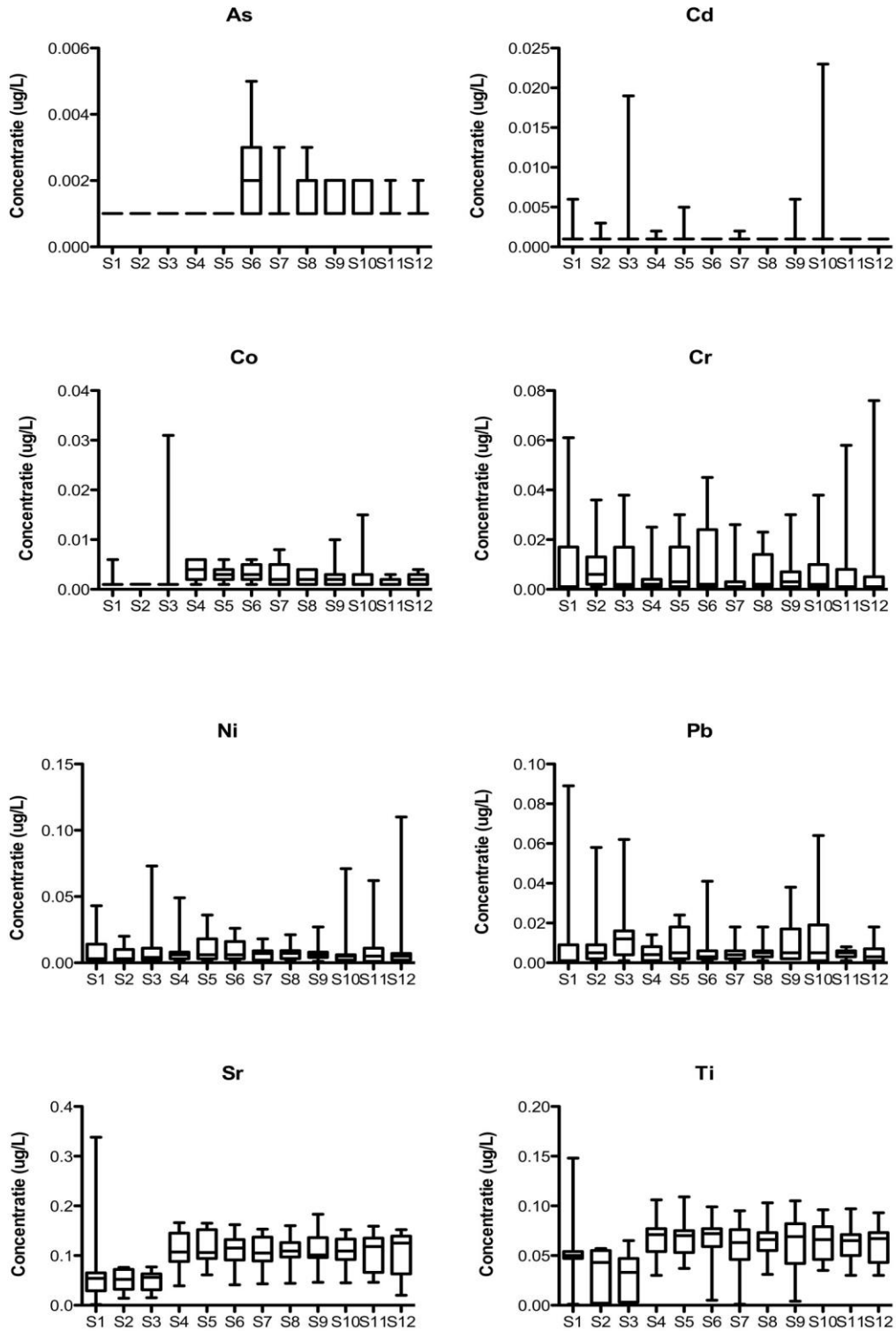
Tabelul 4.3 prezintă sintetic matricea de corelație realizată pe baza rezultatelor obținute pentru bazinul hidrografic Arieș prin aplicarea metodei elaborate în vederea determinării originii, naturale sau antropice, a elementelor analizate cu ICP-AES.

**Tabel 4.3** Matricea de corelație pentru elementele determinate cu ICP-AES

	pH	EC	Cu	Zn	Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
pH	1	0.037	0.307	0.377	0.004	0.230	0.093	0.125	0.294	0.199	0.028	-0.186
EC		1	0.156	0.048	0.537	0.605	0.635	0.691	0.333	0.161	0.106	-0.130
Cu			1	0.438	0.410	0.278	0.105	0.189	0.357	0.502	0.301	0.231
Zn				1	0.123	0.274	0.190	0.173	0.363	0.429	0.092	0.305
Na					1	0.641	0.521	0.621	0.282	0.379	0.674	0.152
Mg						1	0.831	0.869	0.453	0.323	0.190	0.062
K							1	0.852	0.481	0.243	-0.031	-0.121
Ca								1	0.505	0.249	0.188	-0.014
Mn									1	0.515	0.086	0.009
Fe										1	0.252	0.201
Cl <sup>-</sup>											1	0.458
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>												1

Analizând rezultatele prezentate în tabelul 4.3 și fig 4.2 se remarcă faptul că valorile nu se corelează pentru a putea furniza informații cu privire la originea naturală sau antropică a elementelor studiate. În unele cazuri se observă depășiri, în mare parte izolate, care plasează apele analizate dincolo de clasa I de calitate, dar în ansamblu, media este, de obicei, sub clasa V (Cd, Cr, Ni și Pb sunt exemple în acest sens). Arsenul are o comportare uniformă și nu depășește clasa I de calitate, nici măcar cu o valoare extremă, situație în care se află și Co. Pentru Ti și Sr nu sunt reglementări legale în acest sens. Pentru determinarea arsenului s-a folosit oxigenul ca gaz de reacție, evitând astfel interferența poliatomică de la masa 75. Arsenul are un singur

izotop stabil la masa 75, afectată puternic de interferența ArCl (argonul din plasmă se poate combina cu clorul prezent în apele de suprafață, provenit din clorurile prezente în apele naturale). Pentru a evita un semnal fals pe detector, oxigenul, un gaz reactiv, interacționează cu arsenul în interiorul celulei de reacție și formează dimerul AsO. Acest lucru are loc după plasmă, ceea ce înseamnă că dimerul va fi stabil și va ajunge pe detector. În acest caz, se impune determinarea arsenului la masa 91, masa dimerului AsO, și nu la masa 75.



**Fig 4.2** *Reprezentarea grafică a rezultatelor: pe abscisă este media concentrațiilor pe întreaga perioadă iar pe ordonată localizarea acestora*

## 5. Determinări de raport izotopic din condrite folosind ICP-QMS

### 5.1 Optimizarea parametrilor DRC

Optimizarea parametrilor DRC s-a efectuat pe baza unui studiu și analize atente a principiilor de măsurare în vederea identificării parametrilor de interes major. Au fost optimizați doi parametri, numărul de baleieri ale quadrupolului și parametru RPq, derivat din parametrul q al ecuației lui Mathieu. Pentru optimizările propuse și realizate în cadrul prezentei teze s-a folosit un material de referință certificat achiziționat, NIST SRM 981, constând într-un film de plumb a cărui compoziție izotopică este cunoscută (și certificată). Acesta a fost dizolvat în acid azotic ultrapur și a fost pregătită o soluție ce conține 20 μg/L Pb. Această concentrație a fost aleasă pentru a evita saturarea detectorului. Numărul de baleieri îl reprezintă numărul de citiri ale spectrului de masă specificat, de la cea mai mică până la cea mai mare masă. Au fost alese valorile 100, 200, 400, 600 și 800 pentru numărul de baleieri și pentru fiecare valoare au fost efectuate 5 măsurători și valorile obținute pentru fiecare au fost mediate [3]. Acestea au fost reprezentate grafic, împreună cu valorile obținute pentru deviația standard relativă (%). Valoarea de 400 baleieri/citire este optimă atât pentru  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  cât și pentru  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . Fig. 5.1 prezintă optimizarea numărului de baleieri ale spectrului de masă, obținută în urma experimentelor realizate în cadrul prezentei teze.

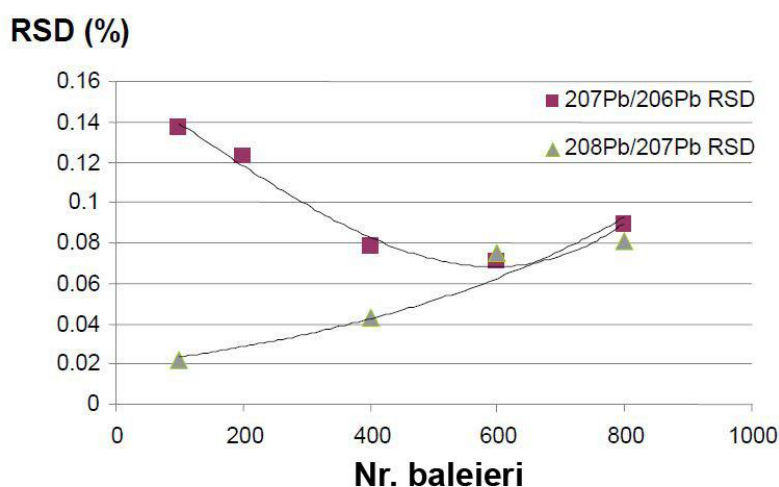


Fig. 5.1 Optimizarea numărului de baleieri ale spectrului de masă

Analizând fig 5.1 se observă că valoarea de 400 de baleieri/citire poate fi aleasă ca valoarea optimă, deoarece oferă o valoare satisfăcătoare pentru deviația standard relativă atât pentru  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  cât și pentru  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . Pentru parametrul RPq, chiar dacă valorile mai mici oferă o precizie mai bună, acuratețea optimă pentru ambele seturi de rapoarte izotopice se obține pentru o valoare de 0.45 a parametrului RPq (fig. 5.2 și 5.3).

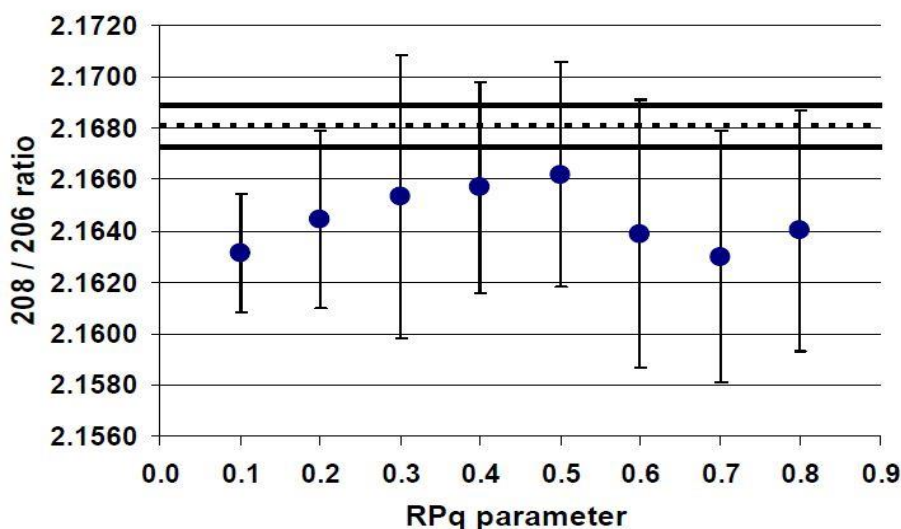


Fig. 5.2 Raportul izotopic  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  funcție de parametrul RPq

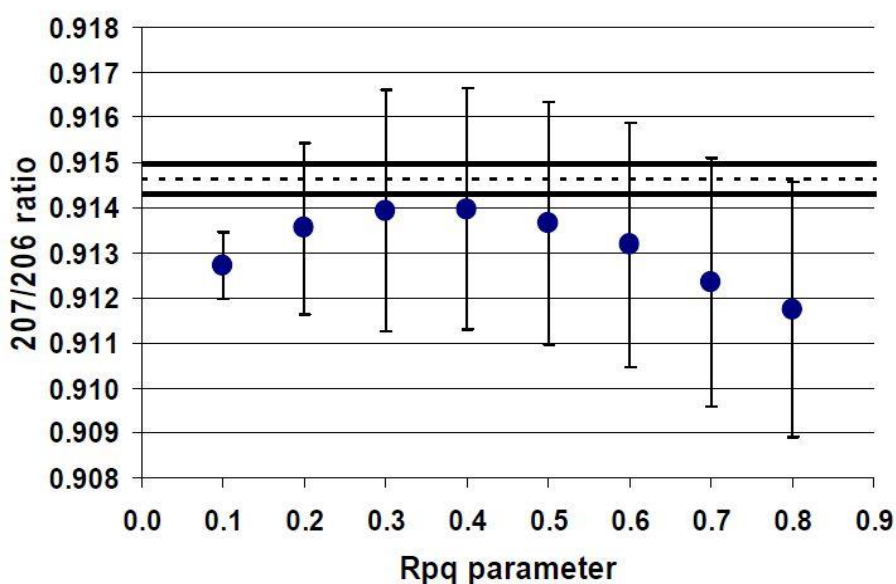


Fig. 5.3 Raportul izotopic  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  funcție de parametrul RPq



Valoarea timpului petrecut de quadrupol pentru fiecare masă în parte a fost aleasă în funcție de abundența izotopilor, pentru a compensa astfel numărul de ioni ajunși pe detector și pentru a avea un număr aproximativ egal de impacte ionice pe secundă, oferind astfel condiții similare tuturor celor trei izotopi. Astfel, s-a optat pentru 30 ms pentru  $^{208}\text{Pb}$ , cel mai abundent izotop de plumb și 60 ms pentru  $^{206}\text{Pb}$  și  $^{207}\text{Pb}$ .

Citirea probelor s-a realizat folosind modul “*peak-hoping*”, cel mai uzual în astfel de situații: semnalul detectorului este citit pe un singur canal, corespunzător masei atomice a izotopului respectiv. Un alt mod de citire ar fi fost modul multicanal, când unei singure mase i se alocă maxim 20 de canale în interiorul detectorului, însă aceste setări sunt specifice operațiunilor de depanare a instrumentului. Pentru a fi obținută sensibilitatea maximă în cazul *peak-hoping*, la începutul zilei de măsurări s-a efectuat o calibrare a scalei de masă, pentru a nu fi deviată și pentru a nu citi semnalul altundeva decât în vârful *peak-ului* produs de spectrometru. Parametrii optimi de operare ai instrumentului, identificați și propuși pentru studiile vizate, sunt prezentați sintetic în tabelul 5.1.

**Tabel 5.1. Parametrii instrumentului**

<b>Parametru</b>	<b>Valoare</b>
<b>Plasma</b>	
Putere (W)	1300
Debit argon pentru plasma (l/min)	12.00
Debit argon auxiliar (l/min)	1.20
Debit prin nebulizator	0.92
Conuri	Platină
<b>Quadrupol</b>	
Offset quadrupol (V)	0.00
Offset DRC (V)	-8.00
Mod citire	p.h
Timp de integrare (ms)	30 / 60
Număr de citiri	variabil
Lentile ionice (V)	10

## ***5.2 Măsurarea raportului izotopic al plumbului din soluții***

Măsurarea raportului izotopic al plumbului din soluții s-a efectuat pe probe de meteoriți furnizate de Muzeul de Mineralogie al Universității Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca. Acestea au fost spălate folosind apă ultrapură apoi, dacă a fost cazul, a fost îndepărtată crusta formată la intrarea în atmosferă, deoarece aceasta putea fi contaminată deja cu plumb terestru. Probele au fost prelucrate mecanic și transformate într-o pudră din care au fost cântărite 0.2 grame. Fiecare probă a fost mineralizată într-un vas de teflon, pe o baie de nisip la temperatură constantă (90°C). Metoda folosită pentru mineralizare a fost una în patru pași, fiecare pas distrugând o componentă a matricei compusului.

Primul pas a constat în adăugarea de 10 ml de acid azotic și evaporare până au mai rămas 2 ml. Al doilea pas a însemnat 5 ml acid fluorhidric și 1.5 ml acid percloric, urmată de evaporare până la 2 ml. Al treilea pas se face fără încălzirea probei și constă în 5 ml acid azotic și 1 ml acid clorhidric plus apă ultrapură. În final, al patrulea pas, a constat în 5 ml acid azotic, 6.5 ml acid fluorhidric, 5 ml acid clorhidric și 1 ml acid sulfuric, evaporând proba până la 2 ml, după care s-a transvazat conținutul într-un balon cotat de 25 de ml și s-a completat cu apă ultrapură.

Izotopul  $^{204}\text{Pb}$  a fost exclus din studiu din două motive: abundența scăzută în comparație cu restul izotopilor de plumb cauzează un semnal mai puțin intens și acest lucru contribuie la o eroare de măsurare mai mare. În al doilea rând, prin analize semicantitative s-a determinat prezența unei concentrații de 1,047 mg/kg mercur în meteoritul Mocs. Deoarece nu se cunoaște cu exactitate raportul izotopic al mercurului în cei doi meteoriți, nu se poate calcula contribuția izotopului  $^{204}\text{Hg}$  la rezultatele înregistrate pentru  $^{204}\text{Pb}$ , ceea ce reprezintă o altă sursă semnificativă de eroare.

Rezultatele analizelor rapoartelor izotopice ale plumbului,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  și  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (din soluție), pentru probele de meteoriți Pleșcoi și Mocs, sunt prezentate sintetic în tabelul 5.2.

Analizând rezultatele prezentate în tabelul 5.2 se remarcă faptul că analiza cantitativă a relevat o concentrație de  $0.23 \pm 0.03$  mg/kg Pb în Mocs și  $0.04 \pm 0.03$  mg/kg Pb în

Pleşcoi. Rapoartele izotopice pentru plumb, atât pentru Mocs cât și pentru Pleşcoi sunt în Tabelul 5.2.

**Tabel 5.2.** *Rezultatele analizelor de raport izotopic (din soluție)*

		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
<b>NIST 981</b>	<i>Măsurat</i>	$0.9142 \pm 0.012$	$2.1683 \pm 0.0023$
	<i>Certificat</i>	$0.9146 \pm 0.0003$	$2.1681 \pm 0.0008$
<b>Mocs</b>		$0.8656 \pm 0.0084$	$2.1011 \pm 0.0036$
<b>Pleşcoi</b>		$0.8610 \pm 0.0092$	$2.1329 \pm 0.0041$

Diferența față de valorile raportului izotopic al plumbului terestru sunt evidente și deloc surprinzătoare. Meteorii studiați provin probabil din centura de asteroizi și izotopii de plumb au avut o evoluție separată și diferită de cei aflați în compoziția planetei noastre. Deși startul a fost simultan, acum 4.3 miliarde de ani, influența altor elemente radioactive a marcat compoziția izotopică a plumbului de pe Pământ, față de restul elementelor de plumb din sistemul solar.

Deși constructiv spectrometrul de masă Perkin-Elmer Elan DRC II este inferior în termeni de precizie în domeniul determinării raportului izotopic, după multiple optimizări acesta poate furniza informații precise despre compoziția izotopică a diverselor tipuri de probe.

### **5.3 Măsurarea raportului izotopic folosind ablația laser**

Metoda descrisă anterior pentru măsurarea raportului izotopic este una distructivă, deoarece implică dizolvarea unor fragmente de rocă în soluții. În cazul unor probe rare, cum sunt cele de meteorii, această metodă nu reprezintă întotdeauna o soluție prea fericită și în aceste cazuri, se recomandă ablația laser ca o metodă alternativă.

Din pricina lipsei unor materiale de referință adecvate, este imposibilă validarea riguroasă a metodei. Cel mai folosit material de referință din domeniu, NIST 610 este un fragment de sticlă care are certificate doar valorile concentrațiilor elementale. Materialul de referință este însă uniform, indiferent de lotul achiziționat, astfel că în literatură au fost menționate studii cu privire la compoziția sa izotopică, fără ca

acestea să reprezinte o garanție din partea producătorului, dar valorile obținute pot fi folosite pentru verificarea metodei proprii și evaluarea eficienței acesteia.

În cadrul prezentei teze de doctorat s-au determinat valori ale rapoartelor izotopice ale plumbului pentru meteoriții Mocs și Pleșcoi, prin utilizarea unui sistem de ablație laser (LA-ICP-QMS). Tabelul 5.4 prezintă valorile determinate ale rapoartelor  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  și  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , precum și valorile SD și RSD caracteristice fiecărui raport măsurat.

**Tabel 5.4** Valori ale raportului izotopic pentru meteoriții Mocs și Pleșcoi, măsurat folosind un sistem de ablație laser (LA-ICP-QMS).

	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	SD	RSD	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	SD	RSD
<b>Mocs</b>	0.8564	0.0135	1.58	2.1092	0.0432	2.05
<b>Pleșcoi</b>	0.8576	0.0140	1.63	2.1349	0.0561	2.63

#### 5.4 Determinarea raportului Hf/Zr

Zirconul și hafniul sunt elemente incompatibile și refractare. Au aceeași valență (4+) și aproximativ aceeași rază ionică. Elementele au o comportare geochemică asemănătoare, de aceea raportul lor poate ajuta în elucidarea unor fenomene geochemice petrecute în primele faze ale formării sistemului nostru solar. Fiind elemente refractare (temperatură de topire relativ ridicată), Hf și Zr sunt printre primele elemente ce au condensat din nebuloasa planetară ce a dat naștere sistemului solar. Temperatura lor de condensare variază cu 60K: 1764 K pentru Zr (în forma  $\text{ZrO}_2$ ) și 1703 K pentru Hf (în forma  $\text{HfO}_2$ ).

Studii precedente realizate pe mai multe tipuri de condrite și acondrite, au relevat o valoare medie uniformă a raportului Zr/Hf pentru sistemul solar, cu o valoare de  $34.3 \pm 0.2$ . Studiul a fost reluat pe un eșantion mai larg (29 de condrite și 5 acondrite) folosind aceeași tehnică ca studiul precedent: spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv și un sistem de ablație laser. De această dată, rezultatele au variat într-un domeniu mult mai larg, raportul variind între 28 și 38, noua valoare medie găsită pentru sistemul nostru solar fiind de  $34.1 \pm 0.3$ , cu variații în funcție de tipul de meteorit studiat.

În cazul studiului asupra meteoriților Mocs și Pleșcoi s-a optat pentru măsurarea acestui raport din soluțiile lichide, preparate conform metodei descrise anterior. Acest lucru a garantat omogenitatea probei și un semnal mai puternic, garantând o statistică mai bună și o mai mare precizie a rezultatului. Metoda folosită nu diferă semnificativ de metoda folosită pentru determinarea raportului izotopic pentru Pb, însă de această dată s-au determinat doar izotopii  $^{90}\text{Hf}$  și  $^{180}\text{Zr}$ , folosind un timp de integrare mai mare, pentru a capta suficienți ioni pentru un rezultat satisfăcător. Evident, detectorul a fost folosit în modul puls pentru performanțe optime iar soluțiile nu au necesitat diluții (detectorul nu a fost saturat, concentrațiile de Hf și Zr nefiind foarte ridicate).

Pentru Mocs, raportul determinat pentru  $\text{Zr/Hf}$  este  $35.2 \pm 0.8$  iar pentru Pleșcoi  $35.4 \pm 0.8$ . Valorile nu sunt semnificativ diferite, din moment ce ambii meteoriți fac parte nu doar din aceeași clasă (condrite), dar și din subclase identice (L5-6). Valorile sunt comparabile cu alți meteoriți raportați în literatura de specialitate (Allende, CV3 sau Richardton, tot condrită, însă din subclasa H5). De asemenea, rezultatele pentru Mocs și Pleșcoi se încadrează în limitele trasate de ultimele studii în domeniu.

### ***5.5 Analize semicantitative***

Analizele semicantitative sunt un instrument deosebit de util pentru analiza rapidă a întregului spectru de masă, în special pentru o probă cu o compoziție necunoscută. Limitele de detecție și precizia metodei este la un nivel inferior metodelor cantitative, dar o astfel de analiză poate oferi o privire de ansamblu asupra compoziției elementale a probei fără să fie nevoie de calibrări pentru fiecare component în parte. Tabelul 5.3 prezintă rezultatele analizei semicantitative realizate pentru probele de meteoriți Mocs și Pleșcoi.

Analizând rezultatele se pot afirma următoarele. Limita de detecție de 0.2 mg/kg poate fi îmbunătățită folosind o metodă cantitativă mai precisă. Poate fi notată și prezența iridiului în concentrații aproximativ egale pentru Mocs și Pleșcoi, un component obișnuit al materialului meteoritic nu doar în cazul condritelor. Diferențe semnificative între cei doi meteoriți studiați par să fie doar în cazul Ba și Sr. Incertitudinea măsurării diferă în funcție de matrice și element și de aceea nu poate fi specificată cu exactitate în cadrul determinărilor semicantitative, ea putând să varieze între 5% (valoare decentă pentru determinări cantitative) pentru unele elemente, până

la 25% pentru elemente cu concentrație mult prea mică (sub 0.5 mg/kg în cazul de față) sau mult prea mare (peste 500 mg/kg).

**Tabel 5.3** Rezultatele analizei semicantitative pentru probele de Mocs și Pleșcoi

<b>(mg/kg)</b>	<b>Mocs</b>	<b>Pleşcoi</b>
<b>Li</b>	1.2	1.1
<b>Sc</b>	6.0	5.6
<b>Ti</b>	368	342
<b>V</b>	25	21
<b>Cr</b>	460	408
<b>Mn</b>	1559	1428
<b>Co</b>	326	333
<b>Ni</b>	6519	5851
<b>Cu</b>	57	52
<b>Zn</b>	38	38
<b>Ga</b>	3.6	3.0
<b>Ge</b>	6.9	7.2
<b>Rb</b>	2.1	1.8
<b>Sr</b>	5.2	3.5
<b>Y</b>	1.2	1.6
<b>Zr</b>	4.3	4.7
<b>Nb</b>	0.3	0.3
<b>Mo</b>	0.7	0.8
<b>Ag</b>	<0.2	<0.2
<b>Cd</b>	<0.2	<0.2
<b>Sb</b>	<0.2	<0.2
<b>Ba</b>	1.7	2.6
<b>La</b>	<0.2	0.2
<b>Ce</b>	0.4	0.5
<b>Nd</b>	0.3	0.4
<b>Sm</b>	<0.2	<0.2
<b>Eu</b>	<0.2	<0.2
<b>Gd</b>	0.2	0.2
<b>Tb</b>	<0.2	<0.2
<b>Dy</b>	0.2	0.3
<b>Ho</b>	<0.2	<0.2
<b>Er</b>	<0.2	0.2
<b>Yb</b>	<0.2	0.2
<b>Hf</b>	<0.2	<0.2
<b>W</b>	<0.2	<0.2
<b>Re</b>	<0.2	<0.2
<b>Ir</b>	0.3	0.3
<b>Pt</b>	0.5	0.5
<b>Au</b>	<0.2	<0.2
<b>Hg</b>	0.9	<0.2
<b>Pb</b>	1.0	1.0
LD=0.2		

## ***5.6 Compoziția de pământuri rare din meteoriții Mocs și Pleșcoi***

Pentru o analiză mai precisă asupra compoziției de pământuri rare a meteoriților Mocs și Pleșcoi, în cadrul experimentelor s-a utilizat o metodă cantitativă. Informațiile oferite de metoda semicantitativă sugerează o concentrație scăzută a elementelor, de aceea s-a folosit pentru determinări un nebulizator ultrasonic în locul celui clasic, ciclonic (Meinhart). Nebulizatorul ultrasonic conține un element piezoelectric care oscilează la frecvențe ultrasonice. În contact cu acesta, proba lichidă, transportată printr-un tub capilar, se transformă în aerosoli. Particulele de aerosoli astfel generate sunt de 10-20 de ori mai numeroase decât cele create prin nebulizarea ciclonică. În acest fel, numărul de ioni ajunși în plasmă și ulterior pe detector sunt de asemenea mai mulți cu aproximativ același factor, fapt ce duce la un semnal mai mare numeric și astfel la sensibilități crescute ale metodei. Spre exemplu, soluția de verificare periodică a parametrilor spectrometrului de masă conține In într-o concentrație de 1  $\mu\text{g/L}$ . În mod normal, folosind un nebulizator ciclonic clasic, dacă instrumentul nu prezintă defecțiuni majore, semnalul obținut trebuie să fie mai mare de 30000 cps, putând ajunge, în unele condiții până la 50000 cps (nu există o valoare maximă, de obicei cu cât este mai intens acest semnal, cu atât sensibilitatea este mai bună, însă trebuie ținut cont și de stabilitatea semnalului în timp și de existența unor valori ridicate pe tot spectrul de masă, nu doar în cazul anumitor mase). La folosirea unui nebulizator ultrasonic, semnalul pentru soluția ce conține 1  $\mu\text{g/L}$  de In poate ajunge până la 800000 cps, o valoare de aproximativ de 20 de ori mai mare, cu beneficii directe asupra sensibilității. În acest caz, soluția martor (blank) trebuie să fie pregătită cu atenție sporită: un fond ridicat anulează instantaneu beneficiile aduse de un nebulizator ultrasonic. Din fericire, contaminarea cu pământuri rare este mai puțin probabilă. Rezultatele determinărilor concentrației de pământuri rare este prezentată în tabelul 6.4. În acest caz, limita de detecție este de 0.003 mg/kg, o îmbunătățire semnificativă față de metoda semicantitativă. La fel, incertitudinea este de maximum 8% pentru elementele studiate. O soluție multielement Perkin-Elmer Standard II a fost folosită pentru pregătirea standardelor (a punctelor de pe curba de calibrare).

Tabelul 5.4 prezintă rezultatele obținute privind compoziția de pământuri rare pentru meteoriții Mocs și Pleșcoi, determinările au fost efectuate cu valori ale  $LD=0.003$  mg/kg, și incertitudinii: 8%.

**Tabel 5.4** *Compoziția de pământuri rare pentru meteoriții Mocs și Pleșcoi (LD=0.003, incertitudine: 8%)*

<b>(mg/kg)</b>	<b>Mocs</b>	<b>Pleșcoi</b>
<b>Ce</b>	0.606	0.512
<b>Dy</b>	0.429	0.460
<b>Er</b>	0.283	0.308
<b>Eu</b>	0.118	0.061
<b>Gd</b>	0.367	0.375
<b>Ho</b>	0.090	0.097
<b>La</b>	0.470	0.470
<b>Lu</b>	0.044	0.040
<b>Nd</b>	0.532	0.567
<b>Pr</b>	0.086	0.085
<b>Sm</b>	0.256	0.216
<b>Sc</b>	6.293	3.509
<b>Tb</b>	0.054	0.055
<b>Tm</b>	0.032	0.034
<b>Y</b>	1.860	1.689
<b>Yb</b>	0.283	0.308

Analiza rezultatelor din tabelul 5.4 arată din nou, un fapt deloc surprinzător și anume că rezultatele pentru cei doi meteoriți nu sunt foarte diferite. Singurele diferențe semnificative sunt în compoziția Sc și Eu. Metoda nebulizării ultrasonice poate fi aplicată cu succes și în cazul altor elemente care sunt prezente în concentrații prea mici pentru a fi puse în evidență prin nebulizarea ciclonică. Trebuie urmărit însă ca nivelul de concentrație să nu fie prea ridicat, datorită semnalului deosebit de puternic generat prin acest procedeu, detectorul poate fi rapid saturat.

## **6. Eliminarea interferențelor izobare, poliatomice și non-spectrale**

Interferențele se întâlnesc în spectrometria de masă indiferent de tehnica sau de aparatul folosit, afectând în mod negativ calitatea sau chiar rezultatul unei măsurări și impune găsirea unor metode de minimizare/eliminare. În funcție de modul de producere (în funcție de tipul lor), efectul interferențelor poate fi redus sau eliminat. Această operațiune de înlăturare devine mai complicată pe măsură ce complexitatea matricelor probelor crește.



## **6.1 Interferențe spectrale**

Interferențele spectrale pot să fie generate de elemente diferite ce au izotopi a căror masă este apropiată ca valoare sau de specii poliatomice a căror masă însumată se suprapune peste masa ionului de interes.

## **6.2 Interferențele izobare**

Acest tip de interferențe izobare se poate înlătura folosind simple corecții matematice. Spre exemplu, raportul  $^{64}\text{Ni} / ^{60}\text{Ni}$  este o constantă care nu diferă de la o măsurare la alta, fiind raportul abundenței naturale a celor doi izotopi. Din fericire pentru utilizator, toate instrumentele moderne au implementate în software aceste calcule, care se efectuează automat, pentru fiecare izotop în parte.

## **6.3 Interferențele poliatomice**

Interferențele poliatomice apar în cazul speciilor compuse din mai mulți atomi care sunt identificați eronat de către detector ca fiind ionii de interes. Pe lângă cele descrise anterior, o categorie aparte de interferențe izobare o reprezintă oxizii. Aceștia se formează dintr-un exces de oxigen care poate fi prezent în plasmă, oxigen care poate să provină din apa în care de obicei este dizolvată proba. Elementele din probă se combină cu grupări ca  $^1\text{H}$ ,  $^{16}\text{O}$  sau  $^{16}\text{O}^1\text{H}$ , care vor deplasa astfel masa reală a analitului cu 1, 16 sau 17 mase atomice, acesta fiind astfel eliminat de către filtrul de masă. Aceste legături se formează în zona mai rece a plasmăi, înainte de conuri.

## **6.4 Interferențe non-spectrale**

Compoziția matricei poate avea un rol foarte important în calitatea semnalului unei probe (efecte de matrice). O variație a viscozității matricei poate influența cantitatea de aerosoli din camera ciclonică (în timpul nebulizării) și poate astfel afecta rezultatul măsurării. De asemenea, o concentrație ridicată de acid în probă poate avea efecte negative asupra fenomenului de ionizare care are loc în plasmă.

În plus, o concentrație mai mare a unui element în matrice poate deteriora semnalul analitului care se dorește a fi investigat. Efectul este mult mai pronunțat în cazul în

care concentrația de element nedorit este reprezentată de ioni cu masă mare. Acest lucru se întâmplă datorită fenomenului de respingere electrostatică dintre ionii nedoriti și cei analizați, la intrarea în zona de interfață (zona celor două conuri). Acestea sunt doar câteva exemple de surse de interferență non-spectale.

## 7. Concluzii

A fost validată o metodă pentru determinarea metalelor grele din probele de apă, metodă care este în prezent aplicată într-un laborator de mediu acreditat de organismul național de certificare, RENAR (Laborator de Analize de Mediu din cadrul INCDO-INOE 2000 ICIA Cluj-Napoca). Metoda poate fi cu ușurință extinsă și pentru alte elemente. Cu această ocazie, s-a realizat un studiu amănunțit al bazinului hidrografic Arieș, din perspectiva conținutului de metale grele.

Măsurarea raportului izotopic cu un spectrometru de masă cu plasmă cuplată inductiv și quadrupol poate fi o provocare, dacă se iau în considerare limitările impuse de natura instrumentului. Optimizând însă parametrii acestuia, se pot obține rezultate satisfăcătoare. În lucrarea de față s-a propus o tehnică de optimizare a parametrilor  $R_{pa}$  și  $R_{pq}$  ai celulei de reacție pentru un spectrometru de masă SCIEX Perkin-Elmer Elan DRC II cu aplicații directe în determinarea raportului izotopic al plumbului.

S-a realizat un studiu amănunțit al celui mai nou meteorit românesc, Pleșcoi, comparativ cu, probabil cel mai cunoscut meteorit care a fost recuperat de pe teritoriul României de astăzi, Mocs. Ambii meteoriți fac parte din aceeași clasă (condrite), lucru pus în evidență și de studiile efectuate asupra compoziției lor sau a rapoartelor izotopice studiate. Folosind optimizările descrise anterior, a fost determinat pentru prima dată raportul izotopic al plumbului pentru cei doi meteoriți și raportul Hf/Zr. De asemenea, au fost furnizate date despre compoziția de pământuri rare, atât pentru meteoritul Mocs, cât și pentru Pleșcoi, folosind tehnici de analiză diferite, implicând viteză de analiză și cantitate mare de date sau respectiv precizie crescută a rezultatelor.

## Bibliografie selectivă

- [1] C. Burz, I. Berindan-Neagoe, O. Balacescu, **C. Tănăselia**, M. Ursu, A. Gog, L. Vlase, M. Chintoanu, L. Balacescu, and S. Leucuta, *J Gastrointestin Liver Dis* 18, 39-43 (2009).
- [2] S. Tanner, V. Baranov, and D. Bandura, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2002).
- [3] F. Monna, J. Loizeau, B. Thomas, and C. Guéguen, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (1998).
- [4] Y. Miura, G. Iancu, G. Iancu, K. Yanai, and H. Haramura, *Proceedings of the NIPR Symposium on Antarctic Meteorites* (1995).
- [5] A. Walder, I. Abell, I. Platzner, and P. Freedman, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (1993).
- [6] A. Patzer, A. Pack, and A. Gerdes, *Meteoritics & Planetary Science* 45, 1136-1151 (2010).
- [7] K. Magyari, **C. Tănăselia**, and V. Simon, “Dynamics of calcium and phosphorus ions at the interface of sol-gel hydroxyapatite with simulated body fluid,” *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 10, no. 4, pp. 951 -953, Jan. 2008.
- [8] **C. Tănăselia**, M. Miclean, C. Roman, E. Cordoș, L. David, “Determination of Pb isotopic ratio in organic and soil material using a quadrupole mass spectrometry method with fast inductively coupled plasma”, *Optoelectronic and advanced materials – Rapid communications*, Vol. 2 (5), May 2008, 209-302
- [9] **C. Tănăselia**, T. Frențiu, M. Ursu, M. Vlad, M. Chintoanu, E. Cordoș, L. David, M. Paul, D. Gomoiescu, “Fast method for determination of Cd, Cu, Pb, Se, and Zn in whole blood by DRC-ICP-MS using the simple dilution procedure”, *Optoelectronics and advanced materials – Rapid Communications*, Vol 2 (2), Feb 2008, 99-107
- [10] **C. Tănăselia**, M. Miclean, C. Roman, E. Cordoș, L. David, “Optimization of operating parameters of a quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer used in the determination of lead isotopic ratio”, *Studia Universitatis Babeș-Bolyai Chimia* LIII, 4, 2008
- [11] **C. Tănăselia**, S. Ilik-Popov, D. Pop, B. Abraham, C. Roman, T. Stafilov, L. David, “Preliminary investigation of Mocs Meteorite by Lead Isotopic Ratio using Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry”, *Studia Universitatis Babeș-Bolyai Chimia*, LV, 3, 2010
- [12] R. Hațegan, A. Popovici, M. Șandor, G. Popița, C. Roman, E. Levei, **C. Tănăselia**, E. Cordoș, “Monitoring of heavy metals distribution in waste incineration ash – a case study” *Environmental Engineering and Management Journal*, Vol. 10 (1), 7-15, Jan 2011
- [13] M. Miclean, O. Cadar, C. Roman, **C. Tănăselia**, L. Ștefănescu, C. Stezar, M. Groza, “The influence of environmental contamination on heavy metal and organochlorine compounds levels in milk”, *Environmental Engineering and Management Journal*, Vol 10 (1), 37-42, Jan. 2011