

METODE ODREĐIVANJA ELEMENTNOG SASTAVA

Određivanje prisutnih elemenata i njihove koncentracije *bez informacije o načinu na koji su ti elementi hemijski vezani.*

Dva načina za elementnu analizu:

- materijal koji se analizira se prevodi u *stanje atomskih para*, tj. materijal se prevodi u gasno stanje a zatim se kidaju sve molekulske veze i onda se dalje, nad slobodnim atomima sprovodi postupak analize. Na ovaj način se izvode **optičke i masene metode atomske spektrohemijske**.
- Drugi način je da se koristi analitički signal koji ne zavisi on načina na koji su atomi vezani. Na ovaj način se izvode metode **rendgenske i nuklearne spektrometrije**.

Metode uvođenja uzorka

- **Uzorak se uvodi u obliku razblaženih rastvora**, različitim metodama raspršivanja:
 - *prednost*: mali efekat osnove, zato manji problem standarda, sve zajedno, ove metode su preciznije
 - *mana*: potrebno prevođenje čvrstih uzoraka u rastvor, moguće greške tokom pripreme uzorka, potrebno vreme
- **Uzorak je načelno u čvrstom stanju**:
 - *prednost*: odsustvo pripreme uzorka, zato imamo brzinu izvođenja, ovaj način se koristi i za semikvantitativnu analizu
 - *mana*: kod čvrstih uzoraka efekat osnove jako veliki, pogotovu kod metoda koje koriste optičke spektre, problem standarda
- **Hibridne metode**: pare uzorka se dobijaju ablacijom (laserskom, varničnom) ili elektrotermalnom (bezplamenom) atomizacijom, pa se uvode u izvor.

Metode za kvalitativnu i semikvantitativnu elementnu analizu imaju:

- mogućnost detekcije većine elemenata
- niske granice detekcije
- višeelementnost tj. mogućnost istovremene detekcije što više elemenata
- minimalna priprema uzoraka, mogućnost analize uzoraka u svim agregatnim stanjima
- brzina (i u pripremi i u brzini merenja)

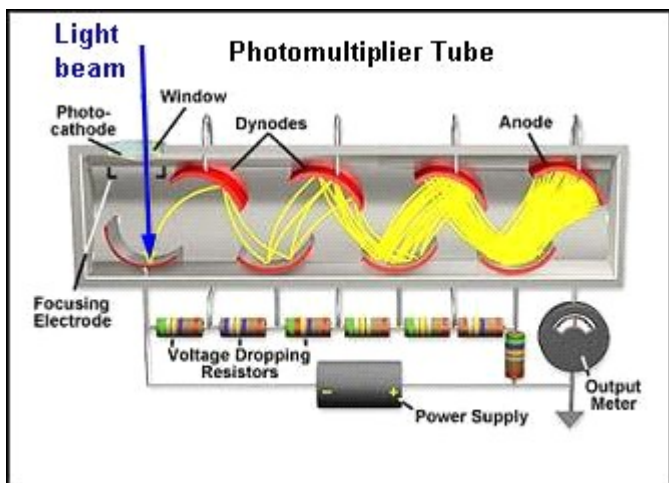
Kompromis koji se čini:

- tačnost i preciznost ograničeni, od 20-50% pa do čitavog reda veličine.

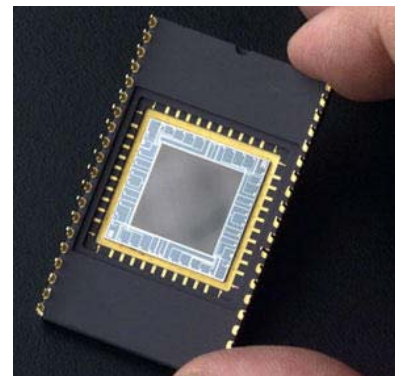
Semikvantitativne metode su kompromis između cene i brzine sa jedne strane i tačnosti i preciznosti sa druge strane.

Kod kvalitativne i semikvantitativne elementne analize, poželjna je detekcija više elemenata odjednom. To se postiže korišćenjem određenih tipova za detekciju:

- fotografska detekcija,
- CCD čipovi (više kanalni detektor UV, vidljivog i IC (bliskog) dela spektra)
- polihromatori sa fotomultiplikatorima



fotomultiplikator



CCD čip

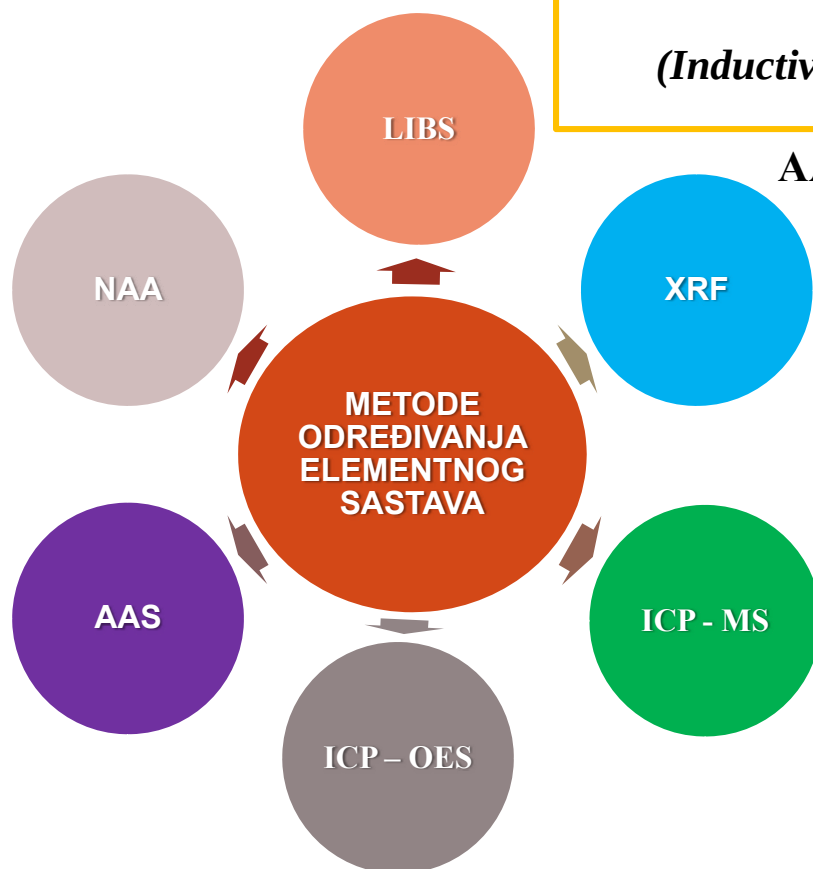
LIBS - spektroskopija laserom indukovane plazme
(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)

XRF - Fluorescencija rendgenskog zračenja
(X-ray fluorescence)

ICP - MS Induktivno spregnuta plazma sa masenim
detektorom

(Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry)

ICP – OES Induktivno spregnuta plazma sa optičkim
emisionim spektrometrom
(Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy)

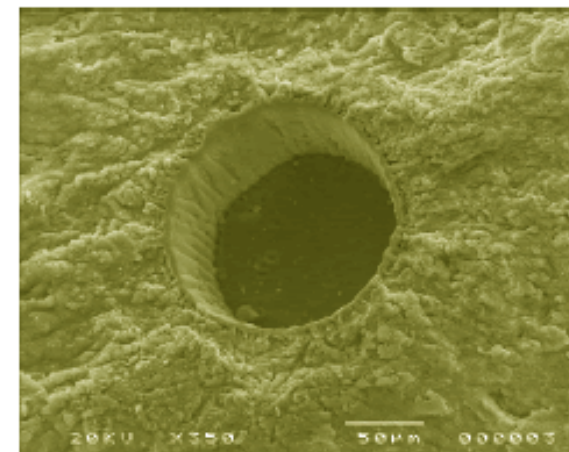
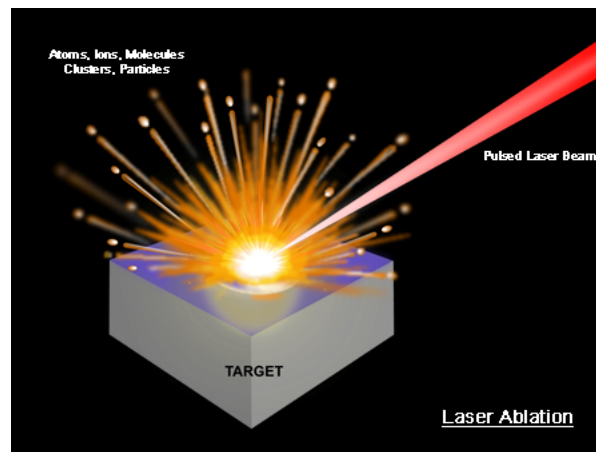
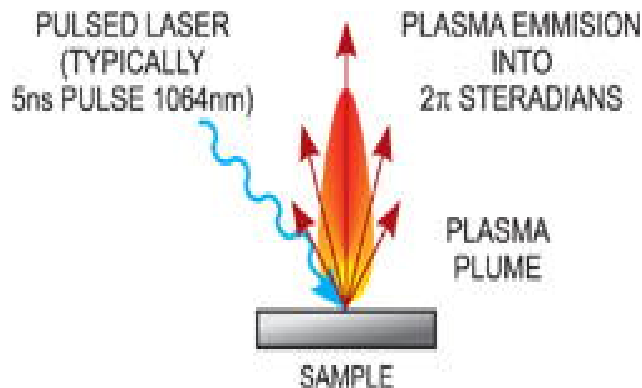


AAS – atomska apsorpciona spektroskopija
Atomic absorption spectroscopy

NAA - Neutronska aktivaciona analiza
Neutron activation analysis

LIBS: spektroskopija laserom indukovane plazme

- ✓ Koristi **emisioni spektar** laserski indukovane plazme za kvalitativnu i kvantitativnu analizu čvrstih (metali, keramike, polimeri, lekovi, drvo, papir), tečnih (voda, koloidni rastvori, biološke tečnosti) i gasnih (izduvni gasovi, vazduh) uzoraka.
- ✓ Energiju za isparavanje i pobuđivanje (formiranje plazme) obezbeđuje laser velike snage (obično impulsni, tako se jednostavnije dobijaju velike snage)
- ✓ Čvrsti uzorci, moguća semi kvantitativna analiza
- ✓ Površinska metoda, deo površine sa koga se vrši analiza reda nekoliko desetina mikrona
- ✓ Mala destruktivnost
- ✓ Velika apsolutna osetljivost
- ✓ Moguća analiza i na daljinu



LIBS se sastoji od nekoliko osnovnih koraka koje prate komplikovani fizički procesi:

- 1) Laserska interakcija sa materijalom
- 2) Uklanjanje dela uzorka (ablacija)
- 3) Formiranje plazme

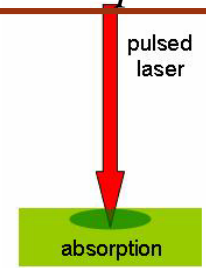
Kada laserski zrak ozrači uzorak, masa napušta površinu mete u formi elektrona, jona, atoma i molekula, klastera i čestica, gde je svaki proces odvojen u vremenu i prostoru.

Laserska ablacija znači korišćenje energije lasera kako bi se uklonio deo uzorka kroz topljenje, fuziju, sublimaciju, jonizaciju, eroziju i/ili eksploziju.

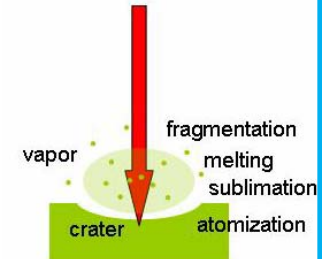
Rezultat laserske ablacije je formiranje gasne pare, svetleće plazme i stvaranje finih čestica.

Merenjem emisionog spektra laserski indukovane plazme, može se dobiti kvantitativna i kvalitativna informacija o hemijskom sastavu uzorka.

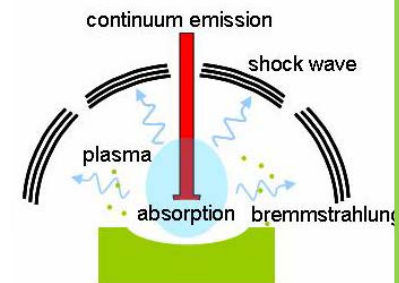
U kontaktu laserskog zraka i materijala dolazi do apsorpcije energije od strane čvrste supstance.



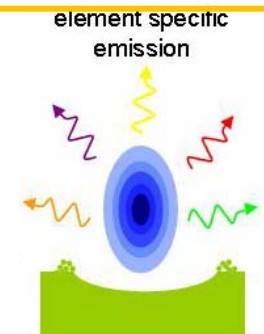
Usled apsorbovanja energije dolazi do grejanja uzorka i njegovog isparavanja (ablacije) kada temperatura dostigne tačku ključanja materijala. Uklanjanje čestica sa površine dovodi do formiranja pare iznad površine.

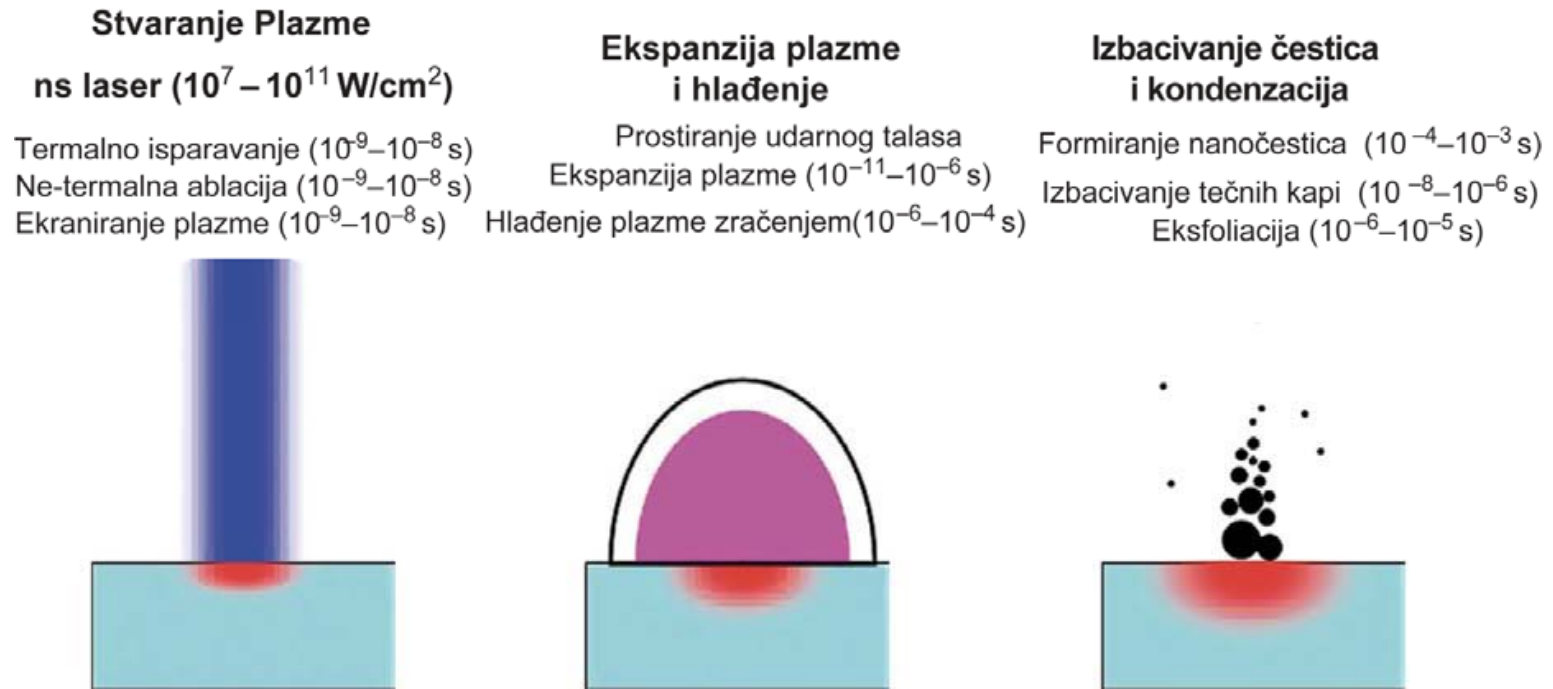


Laserski puls i dalje osvetljava oblak pare. Para ima tendenciju da se kondenzuje u obliku submikronskih kapljica. Potom dolazi do apsorpcije i rasipanja laserskog snopa, jonizacije i formiranja plazme. U ranim fazama plazme, gustina elektrona je posebno visoka i spektre karakteriše nespecifična emisije zbog jonsko-elektronski interakcije (rekombinacija i zakočno zračenje).



Oko 1 mikrosekunda nakon ablacije impulsa, spektroskopski uske atomske/jonske emisije mogu da se identifikuju u spektru. Takođe je moguće identifikovati dugo živeće molekularne prelaze u ovim spektrima. Na ovaj način, svi elementi prisutni u meti simultano se posmatraju.



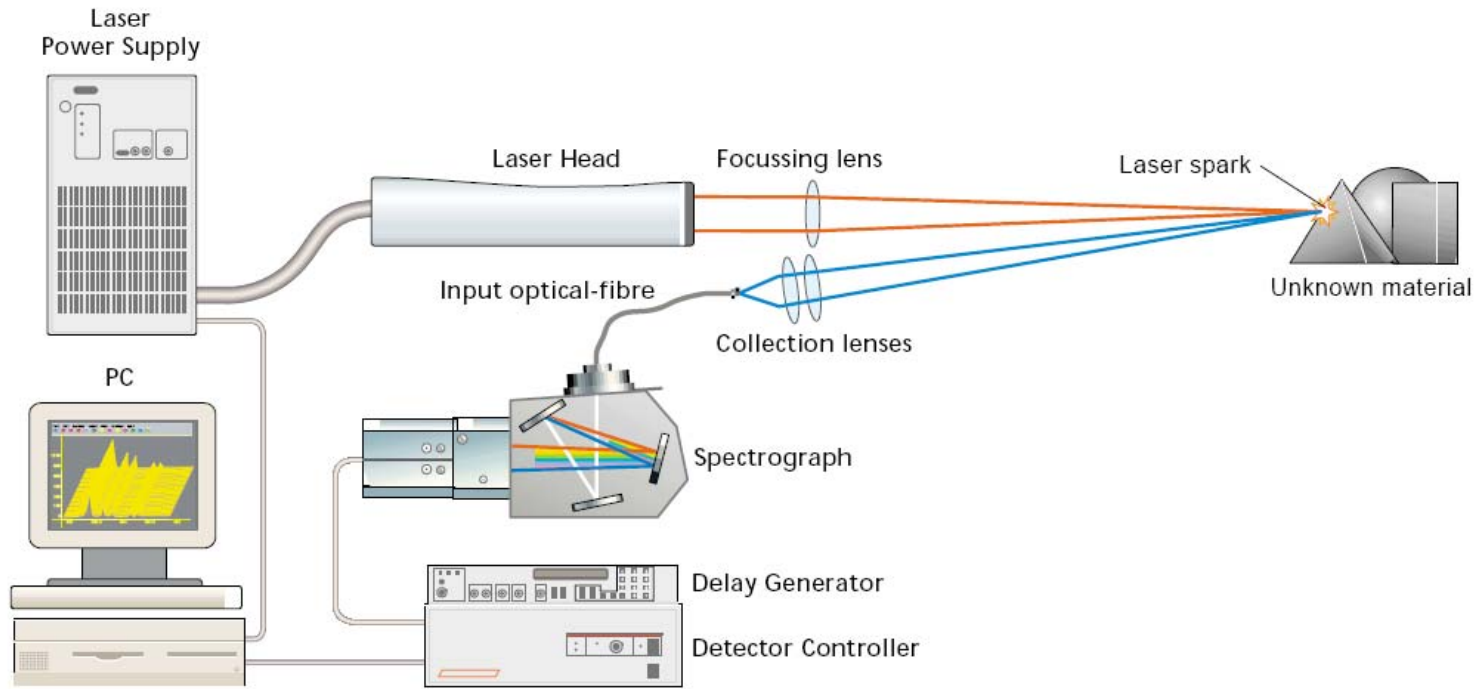


Laserska ablacija se može podeliti u tri glavna procesa:

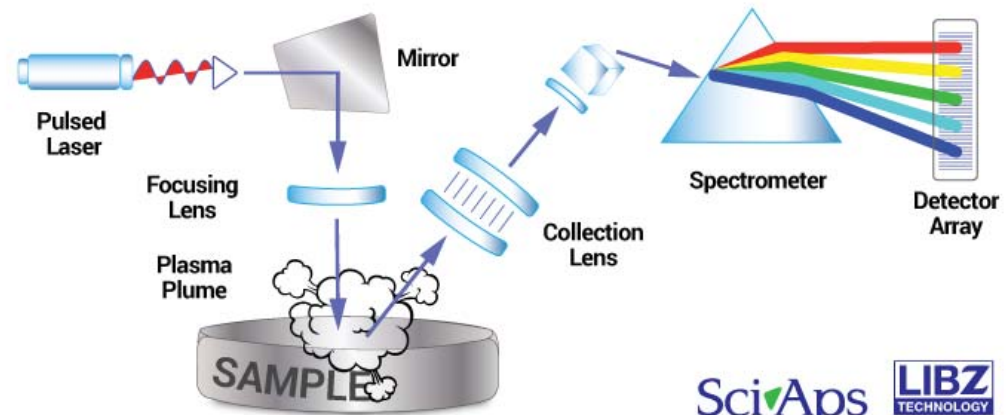
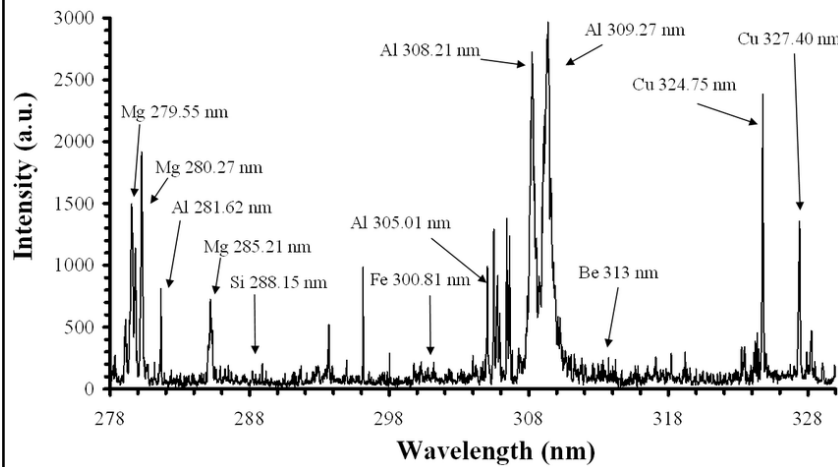
- (i) prekidanje veza i stvaranje plazme,
- (ii) ekspanzija plazme i hlađenje,
- (iii) izbacivanje čestica i hlađenje.

Ovi procesi laserske ablacije javljaju se u okviru nekoliko redova veličine u vremenu, počevši od toga da elektroni apsorbiraju optičku energiju lasera, (10^{-15} s) do kondenzacije čestica (10^{-3} s) nakon završetka laserskog impulsa.

LIBS - spektroskopija laserom indukovane plazme



LIBS spektri



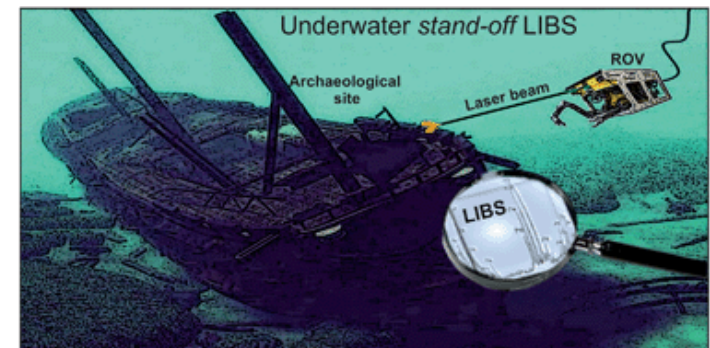
Prednosti LIBS u odnosu na druge metode (ICP-OES, ICP-MS, AAS, XRF)

- ✓ Nije potrebna priprema uzoraka
- ✓ Brza i jednostavna analiza
- ✓ Mogućnost određivanja više elemenata odjednom
- ✓ Osetljiva na lake elemente kao što su C, B, Be, H i Li
- ✓ Kvantitativna analiza reda ppm
- ✓ Moguća analiza i na daljinu (čak i ispod vode ili u svemiru)
- ✓ Male količine uzoraka ng, minimalna destrukcija
- ✓ Nije štetna po okolinu jer nema hemijskog otpada

Design of Mars Science Laboratory



(Courtesy NASA/JPL-Caltech)



Nedostatak

- Veliki efekat matriksa
- Varijacije laserskog impulsa koje utiču na formiranje plazme
- Kvantitativna merenja i dalje su veoma teška za većinu materijala.

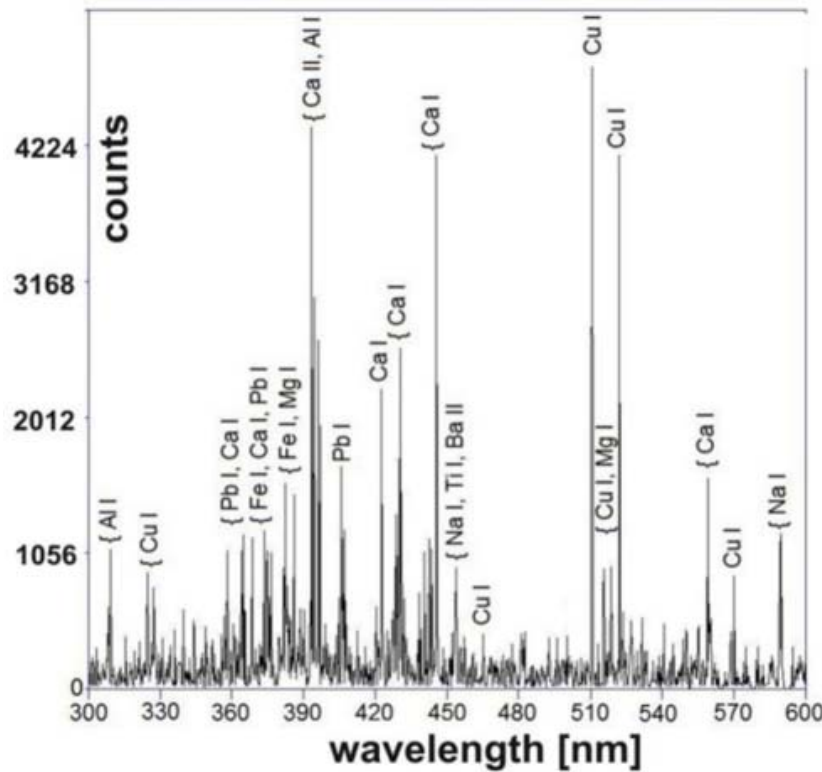
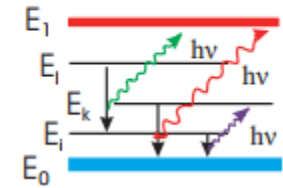
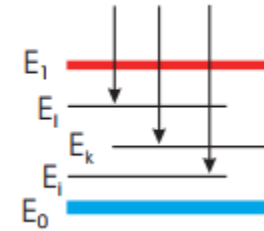
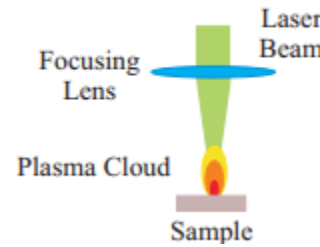
LIBS - spektroskopija laserom indukovane plazme



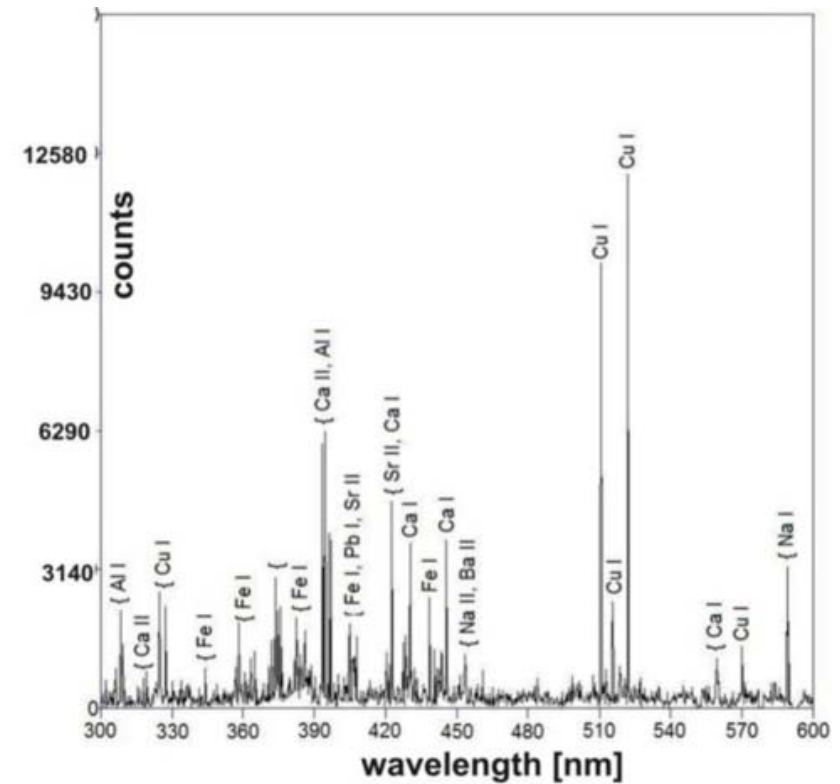
LIBS penosivi uređaj



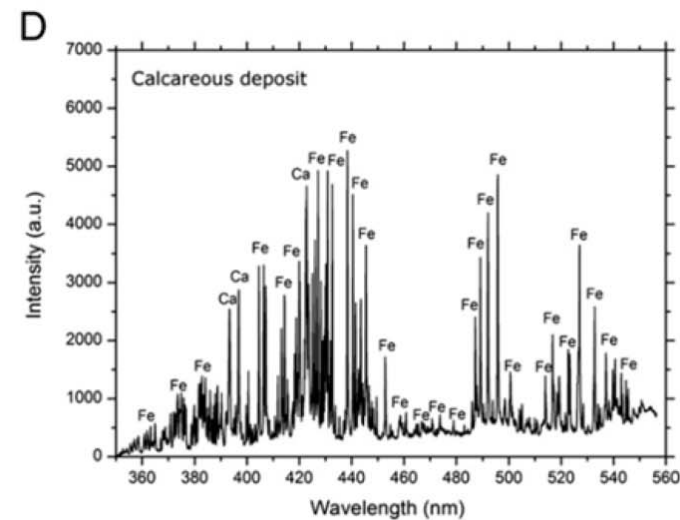
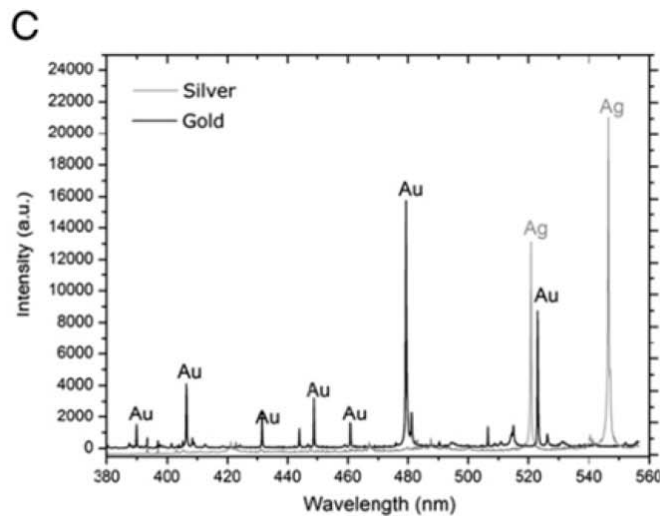
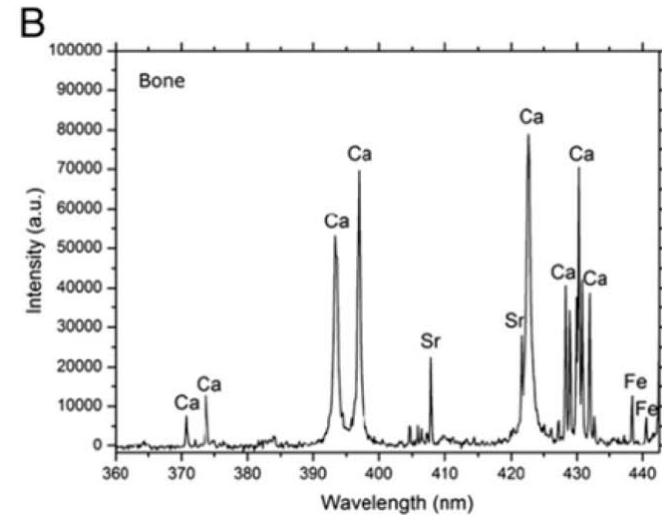
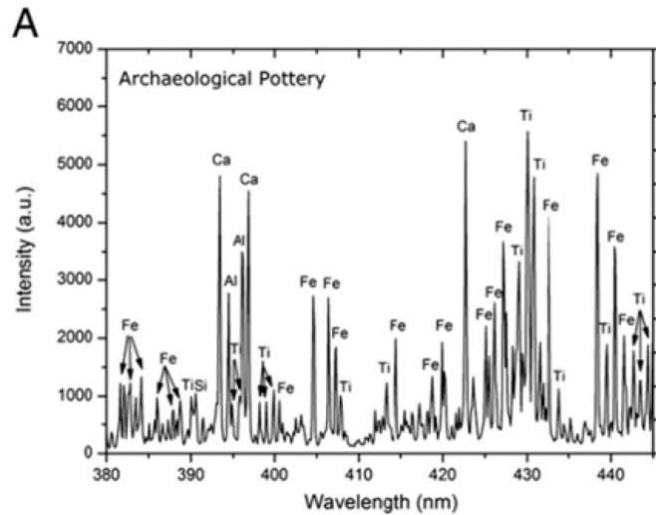
Kvalitativna analiza



(a)



(b)



(a) Archaeological pottery (b) Bone sample (c) Precious metals (d) Calcareous deposit

Kvantitativno određivanje

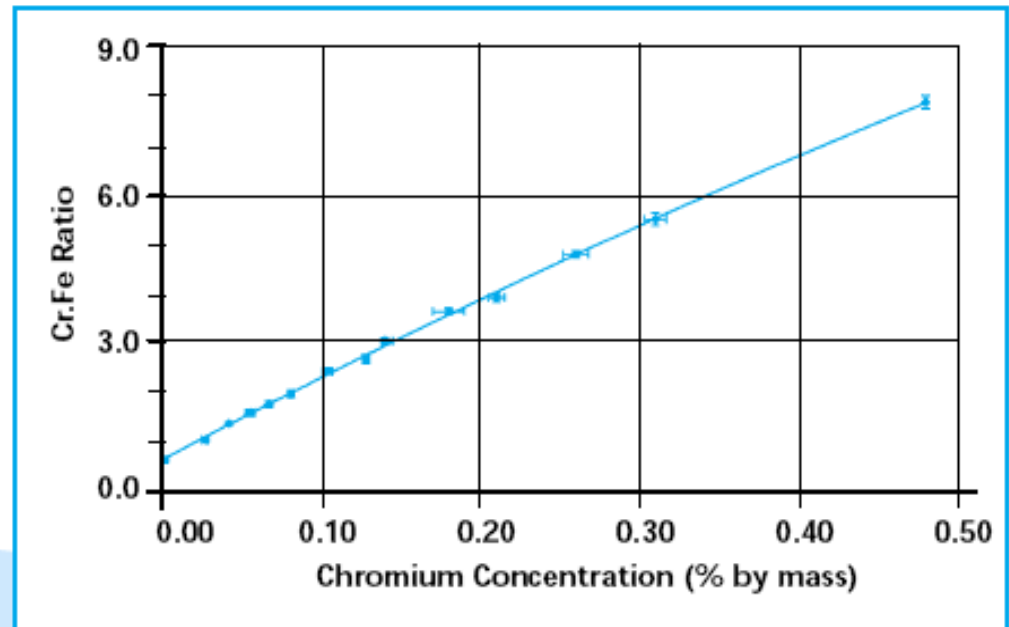
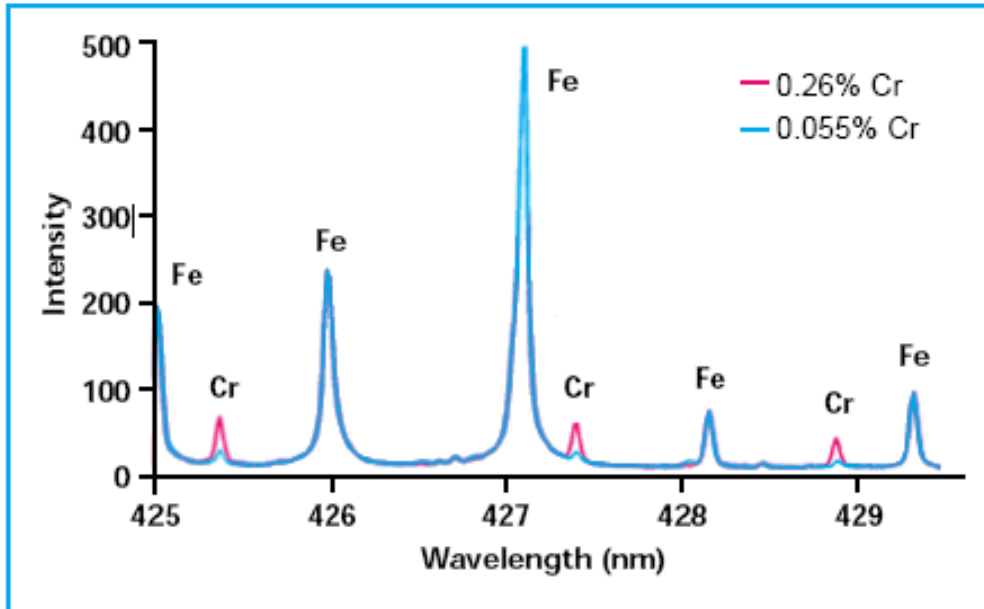
Prvo je potrebno uraditi kalibraciju za dati sistem matriks- element koji se određuje.

Kalibracija se postiže korišćenjem matriks - sertifikovani referentni materijal koji sadrže različite količine analita koja se meri. Metoda koja se koristi je metoda unutrašnjeg standarda jer se na taj način smanjuje uticaj matriksa. Koristi se odnos intenziteta odgovarajućih pikova matriks/analit.

Osetljivost merenje: zavisi od mnogih faktora, uključujući kombinacije matriks/analit kao i ako se LIBS instrument koristi za analizu na daljinu.

Tačnost i preciznost nisu moguće ispod 10% i 5%, redom, odnosno granice detekcije se razlikuju za elemente i zavise i od samog uređaja.

LIBS spektar čelika

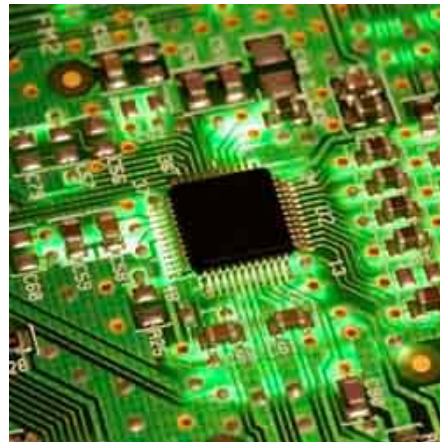


Kalibraciona kriva za Cr dobijena metodom unutrašnjeg standarda

LIBS - spektroskopija laserom indukovane plazme

Primena:

- ✓ Određivanje hroma u čeliku,
- ✓ Magnezijuma u leguri aluminijuma,
- ✓ Gvožđa u staklu,
- ✓ Bakra u bakar sulfat rastvoru u kontroli kvaliteta,
- ✓ Analiza u nedostupnim sredinama
 - ✓ U forenzici
 - ✓ U industriji hrane
 - ✓ Farmaceutskoj industriji
 - ✓ U toku procesa proizvodnje, ...



Fluorescencija rendgenskog zračenja

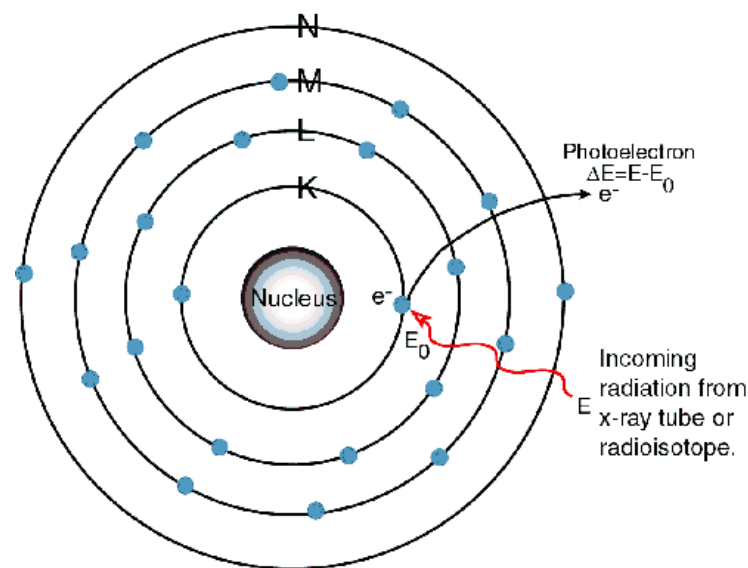
XRF (X-ray fluorescence)

- ✓ Nedestruktivna analiza
- ✓ Jednostavna i brza priprema uzoraka različitih materijala (čvrstih uzoraka, tečnosti, prahova, filmova, izolacionih materijala, polimera i td.);
- ✓ Velika komora za uzorke omogućuje analiziranje uzoraka većih dimenzija i postavljanje više uzoraka koji se mere jedan za drugim automatski;
- ✓ Brza, multielementarna detekcija elemenata od natrijuma do urana;
- ✓ Analiza u vazduhu, vakuumu ili helijumu

Nedostatak: matriks efekat veliki, fizičke osobine uzorka više utiču jer primarno zračenje prodire dublje u uzorak.

Matriks efekat: efekat apsorpcije fotona emitovanih iz dubine uzorka, efekat pobuđivanja emitovanim fotonima drugih elemenata, iz dubine uzorka. Smanjenje matriks efekta idealnim standardima, unutrašnjim standardima i razblaživanjem većim količinama boraksa, pravljenjem pastile u kojoj je uzorak razblažen, što više to je efekat osnove manji

Kada snop X-zraka nastao u primarnom izvoru (rendgenska cev) dođe do uzorka može u uzorku biti apsorbovan ili raspršen. Proces u kojem se zračenje apsorbuje i prenosi na unutrašnje elektrone naziva se **fotoelektrični efekt**.



Ako je energija primarnog snopa dovoljno velika elektroni će biti izbačeni iz unutrašnjih orbitala i nastaju vakancije.

Pri povratku atoma iz pobuđenog u osnovno stanje elektroni iz viših orbitala vraćaju se na niže i pri tome se emituje X-zračenje talasne dužine koja odgovara razlici energija pobuđenog i osnovnog nivoa.

Svaki element ima jedinstven set energetske nivoa, svaki element daje X-zrake jedinstvenog seta energija.



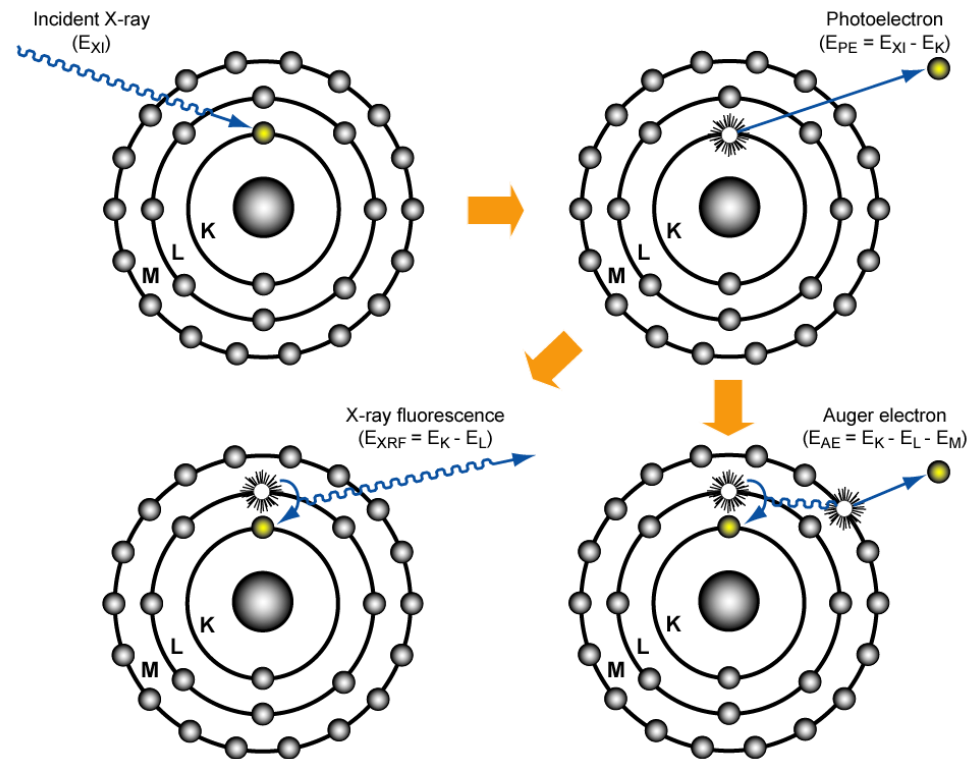
Kvalitativna analiza

Proces emitovanja karakterističnih X-zraka zove se **fluorescencija rendgenskog zračenja XRF**.

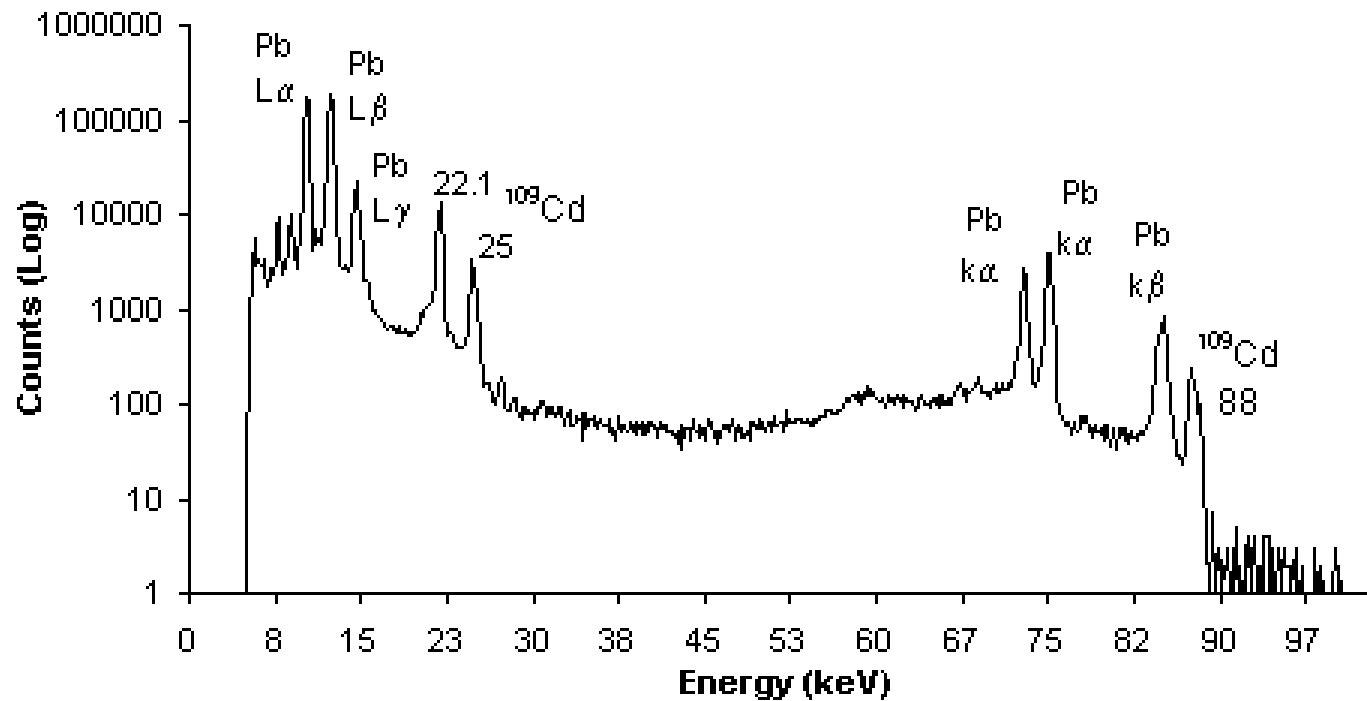
Jon nastao fotojonizacijom izbacivanjem unutrašnjeg elektrona se, pored deekscitacije emisijama fotona može deekscitirati emisijom Ožeovih elektrona

Emisija fotona je u konkurenciji sa emisijom Ožeovih elektrona: Ožeova emisija počinje da dominira na rednom broju $Z=23$ (V) a ispod $Z=5$ (B) ili $Z=6$ (C) postaje teško merljiva.

Frakcija pobuđenih atoma koji emituje X-zrake se zove fluorescentni prinos.

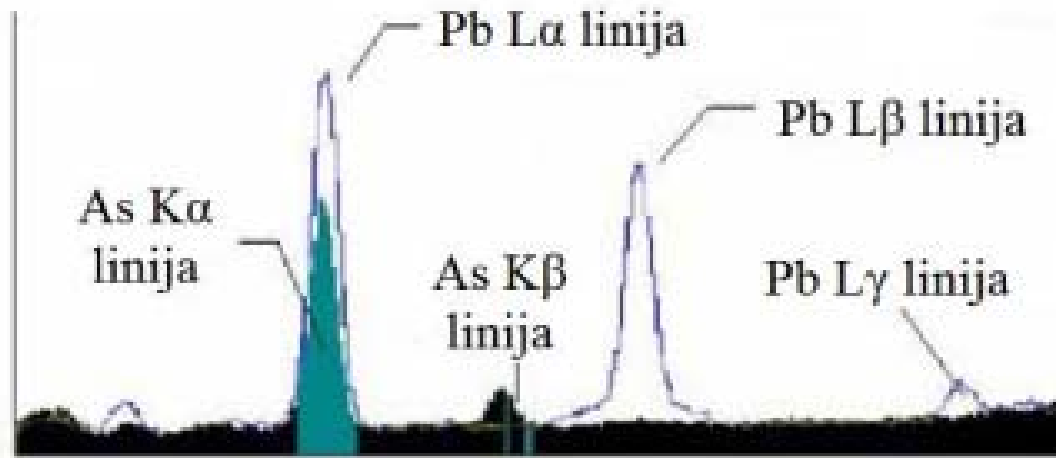


Spektar rendgenske fluorescencije



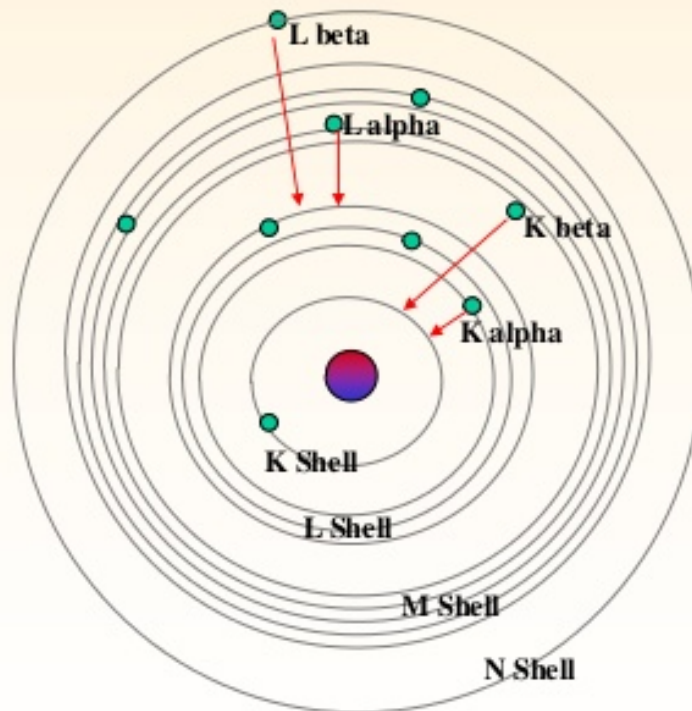
Najvažnije analitičke linije se nalaze u oblasti 0.1 do 10 angstrema, iznad 2 angstrema dolazi do intenzivne apsorpcije u vazduhu tako da je neophodno izbacivati vazduh, najčešće produvavanjem helijuma.

Spektar rendgenske fluorescencije: jednostavan, nema puno linija u odnosu na optičke spektre, dominira karakteristično X-zračenje odnosno spektralne linije.



Postoje višestruki karakteristični X-zraci elemenata, kao što su K $_{\alpha}$ linija, K $_{\beta}$ linija, L $_{\alpha}$ linija, L $_{\beta}$ linija itd. U slučajevima kao što je ovaj, potvrda sa KLM markerom je neophodna. KLM marker upoređuje intenzitet i teorijsku poziciju energije više karakterističnih X-zraka.

K & L Spectral Lines



- **K - alpha lines:** L shell e-transition to fill a vacancy in K shell. Most frequent transition, hence most intense peak.
- **K - beta lines:** M shell e-transitions to fill a vacancy in K shell.
- **L - alpha lines:** M shell e-transition to fill a vacancy in L shell.
- **L - beta lines:** N shell e-transition to fill a vacancy in L shell.

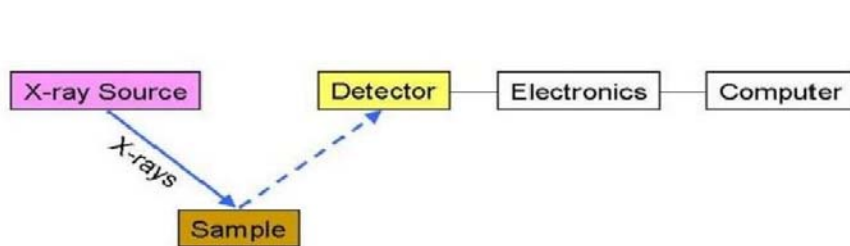
Energije karakterističnih X-zraka nekih odabranih elemenata u (keV)

Element	Simbol	Atomski broj	K_{α}	K_{β}	L_{α}	L_{β}
Vodonik	H	1	0	0	0	0
Ugljenik	C	6	0,282	0	0	0
Neon	Ne	10	0,851	0,86	0	0
Natrijum	Na	11	1,04	1,07	0	0
Magnezijum	Mg	12	1,25	1,30	0	0
Silicijum	Si	14	1,74	1,83	0	0
Kalcijum	Ca	20	3,69	4,01	0,34	0
Vanadijum	V	23	4,95	5,43	0,51	0,52
Hrom	Cr	24	5,41	5,95	0,57	0,58
Mangan	Mn	25	5,9	6,49	0,64	0,65
Gvožđe	Fe	26	6,4	7,06	0,70	0,72
Kobalt	Co	27	6,93	7,65	0,78	0,79
Nikl	Ni	28	7,47	8,26	0,85	0,87
Bakar	Cu	29	8,04	8,9	0,93	0,95
Zink	Zn	30	8,63	9,57	1,01	1,03
Molibden	Mo	42	17,48	19,63	2,29	2,4
Antimon	Sb	50	25,27	28,5	3,44	3,66
Gadolinijum	Gd	64	42,6	49,3	6,06	6,71
Volfram	W	74	59,31	67,23	8,39	9,67
Bizmut	Bi	83	77,1	87,34	10,84	13,02
Uranijum	U	92	98,43	111,29	13,61	17,22

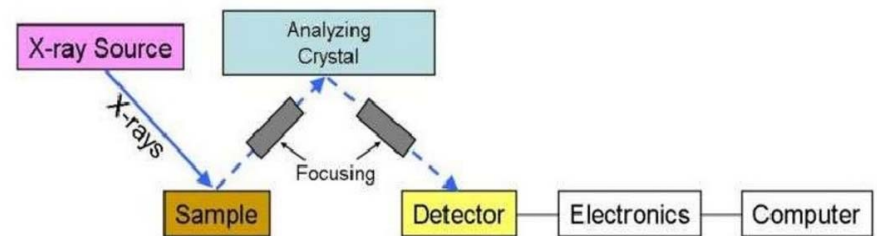


Postoji dva tipa XRF u zavisnosti kako se detektuje i analizira fluorescentni X-zraci uzorka:

- Energetski disperzni ED XRF (Energy Dispersive XRF)
- Talasno disperzni WD XRF (Wavelength Dispersive XRF)



ED XRF

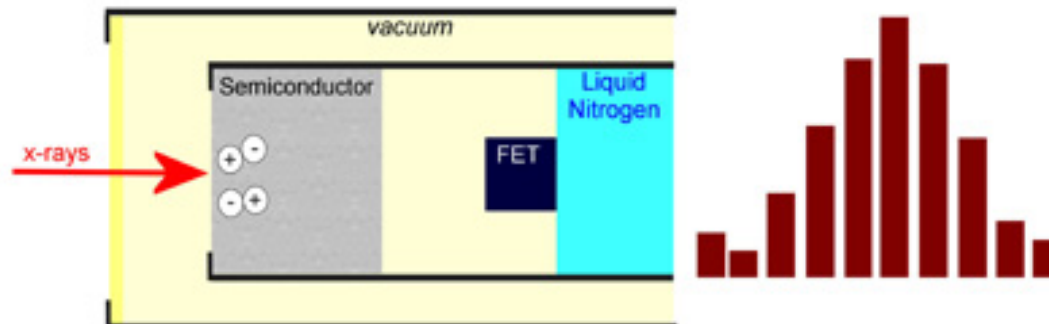


WD XRF

Energetski disperzni ED XRF

Sistem za detekciju kod energetski disperznog XRF se zasnima da direktnom merenju različitih energija emitovanih X-zraka iz uzorka. Naime, prebrojava se svaki zrak određene energije i na kraju se generiše spektar.

Princip rada detektora je stvaranje parova elektron-vakancija u samom detektoru koji je neki poluprovodnički materijal (često silicijum-litijum). Dobijena struja je proporcionalna broju parova elektron-vakancija, a samim tim i energiji X-zraka.

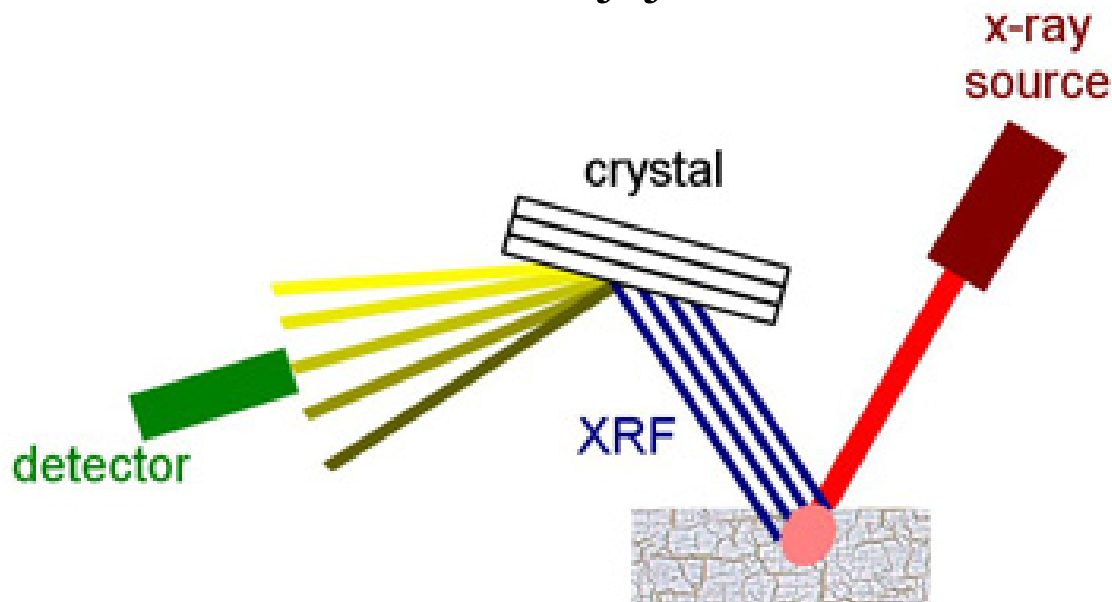


Talasno disperzni WD XRF

Sistem za detekciju koji koristi talasno disperzni XRF se zasniva na razdvajanju X-zraka na osnovu različite talasne dužine tj. energije.

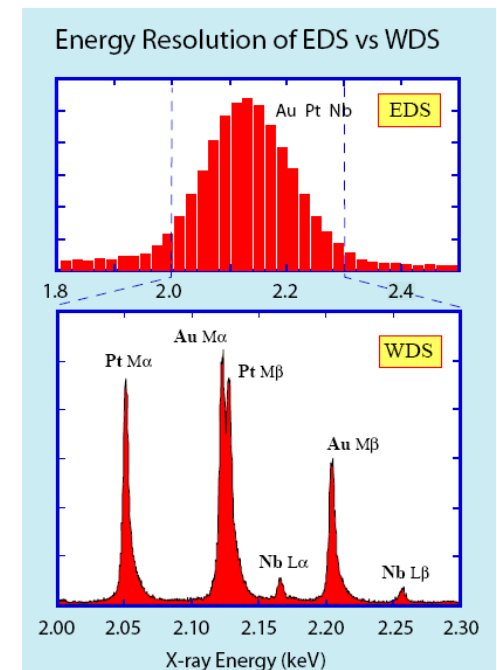
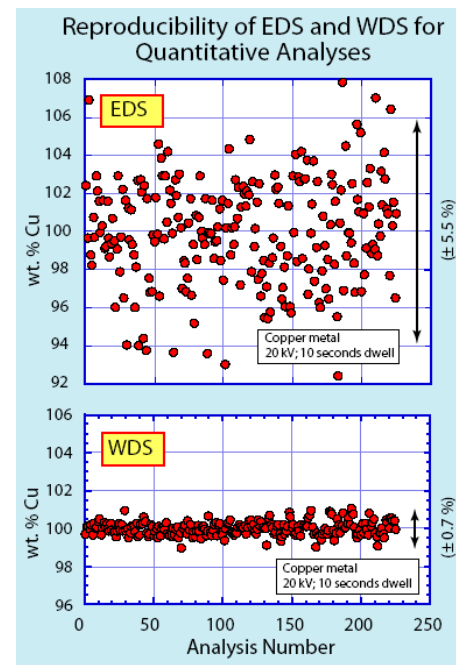
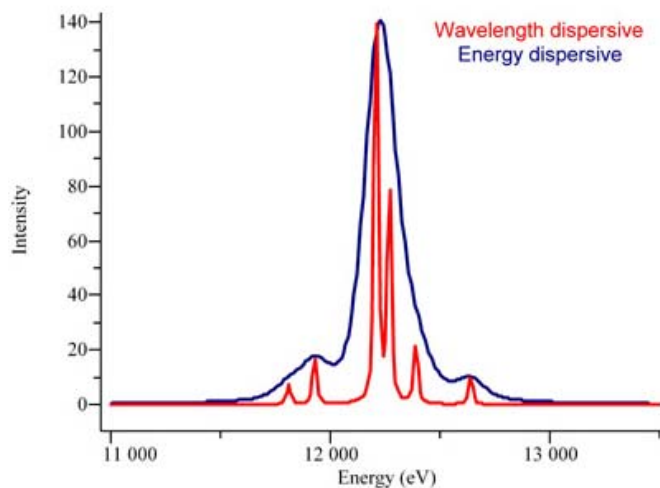
Detektor u ovom slučaju daje signal koji nema direktne veze sa energijom fotona već samo sa njihovim brojem.

X-zraci su usmereni ka kristalu koji se rotira i koji na taj način može da usmeri sve X-zrake ka detektoru koji je fiksiran ili može da se pomera.



Energetski disperzni ED XRF vs Talasno disperzni WD XRF

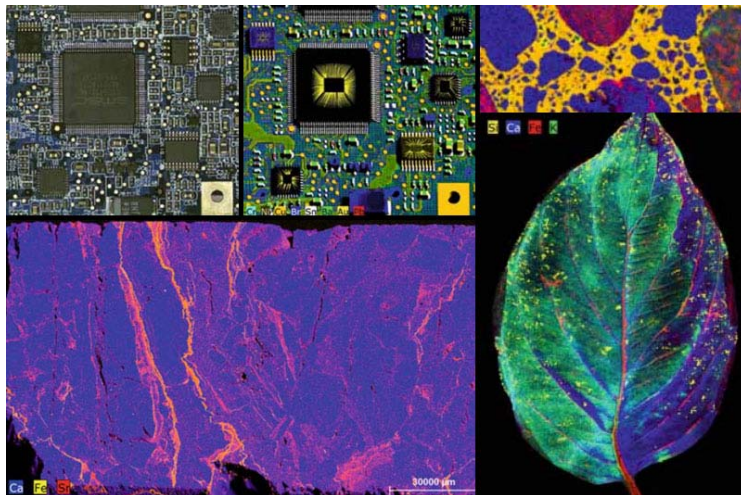
- ✓ WD XRF spektrometri su precizniji i imaju bolju energijsku rezoluciju (između 5 eV i 20 eV dok ED XRF ima između 150 eV i 300 eV), osjetljiviji su: sve u svemu bolji su i za kvantitativnu i za kvalitativnu analizu.
- ✓ WD XRF spektrometri su 4 do 5 puta skuplji od ED XRF i analiza traje duže.
- ✓ Zbog geometrije, ED XRF mogu da rade sa mnogo manjim intenzitetima primarnog X-zračenja.
- ✓ ED spektrometri su manje osjetljivi i osjetljivost nije dovoljna za analizu tragova.
- ✓ Pomoću ED XRF mogu analizirati koncentracije oko 1% dok pomoću WD XRF dva reda veličine niže.



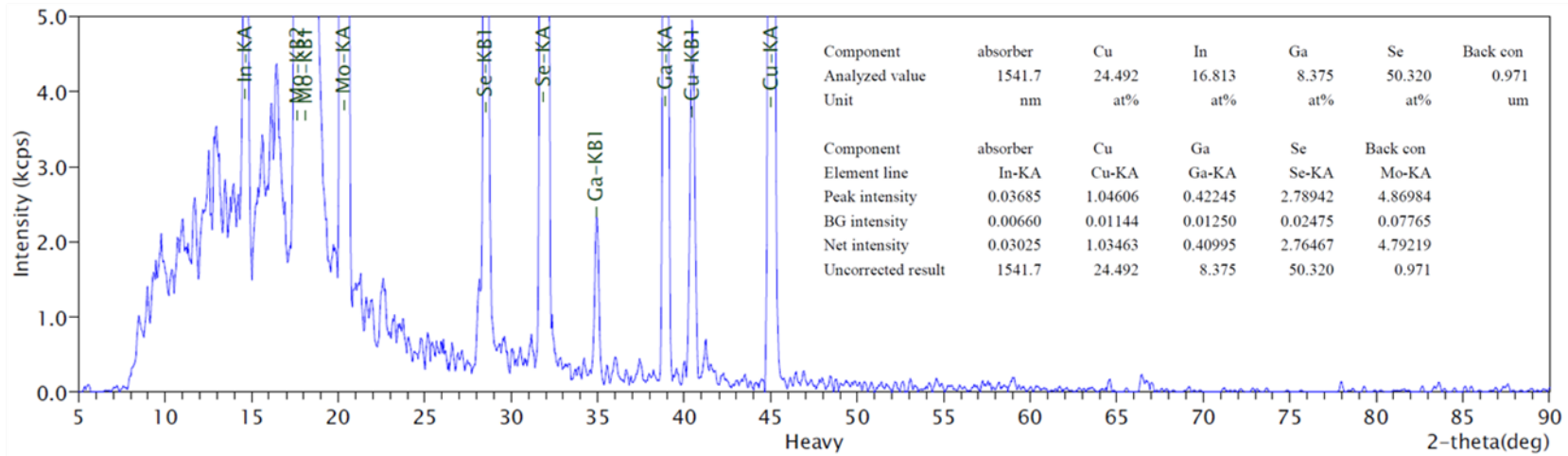
Primena

Metalurgiji i hemijskoj industriji
Geologiji i mineralogiji
Poljoprivredi
Arheologiji
Za ispitivanje umetničkih dela
Poljoprivredi
Arheologiji
Industriji hrane, ...

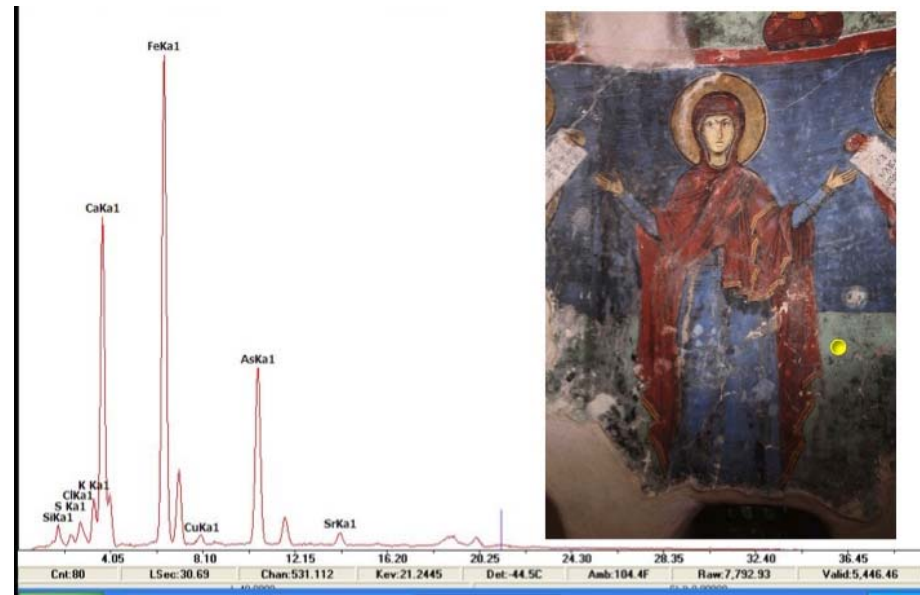
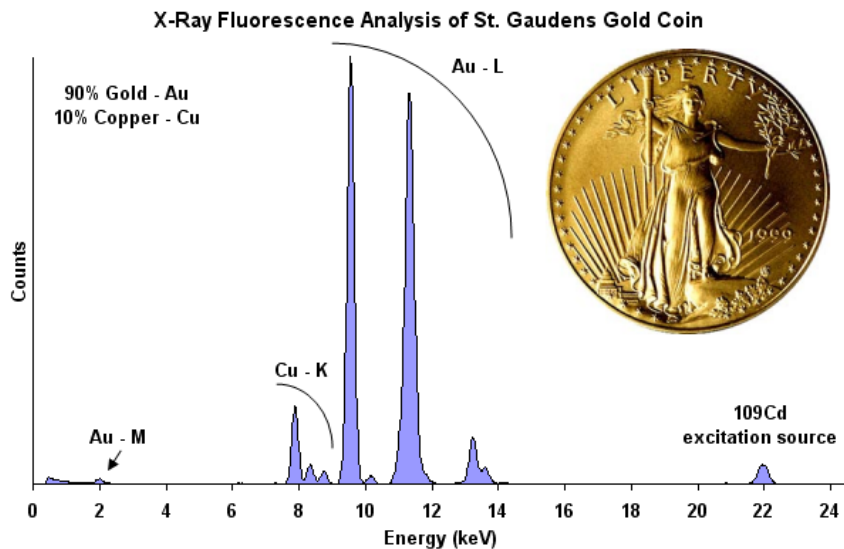
XRF - Fluorescencija rendgenskog zračenja



Kvalitativna i kvantitativna analiza

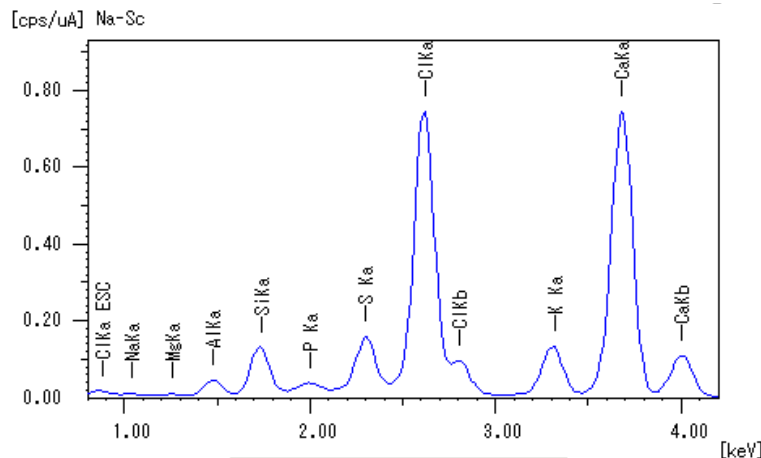


X-ray fluorescence spectrum of a Cu(In,Ga)Se₂



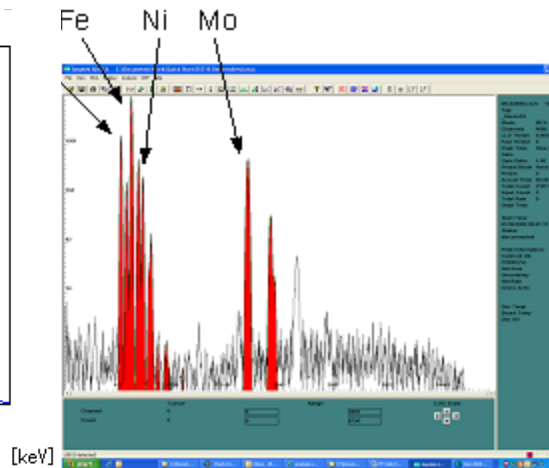
Kvantitativna analiza

- Konstruisanje standardne krive: intenzitet fluorescentnih X-zraka merenih elemenata vs. koncentracija.
- Procentni sastav



Target Element	Result
CaO	37.552 %
Cl	17.870 %
SiO ₂	11.299 %
Na ₂ O	7.789 %
K ₂ O	6.894 %
Al ₂ O ₃	6.265 %
SO ₃	5.618 %
MgO	1.922 %
TiO ₂	1.512 %
P ₂ O ₅	1.432 %
Fe ₂ O ₃	0.842 %
ZnO	0.450 %
PbO	0.124 %
MnO	0.080 %
Sb ₂ O ₃	0.070 %
Cr ₂ O ₃	0.067 %
CuO	0.063 %
SnO ₂	0.059 %
Br	0.055 %
SrO	0.038 %

Qualitative/Quantitative Analysis Results for Fly Ash



Processed Spectrum

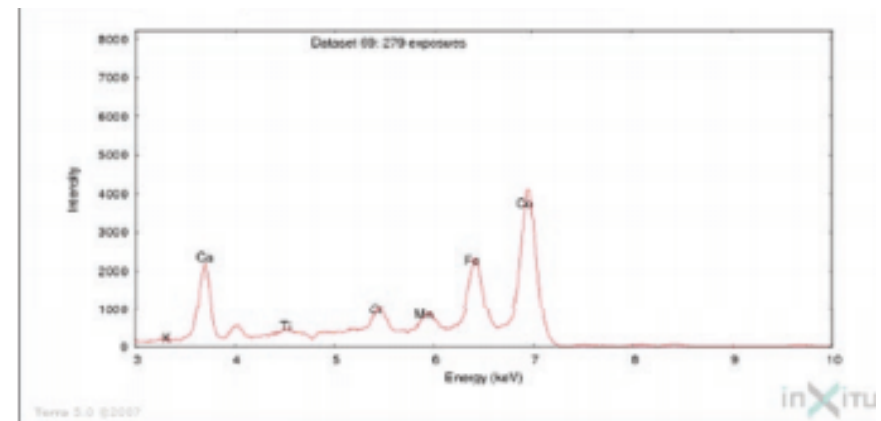
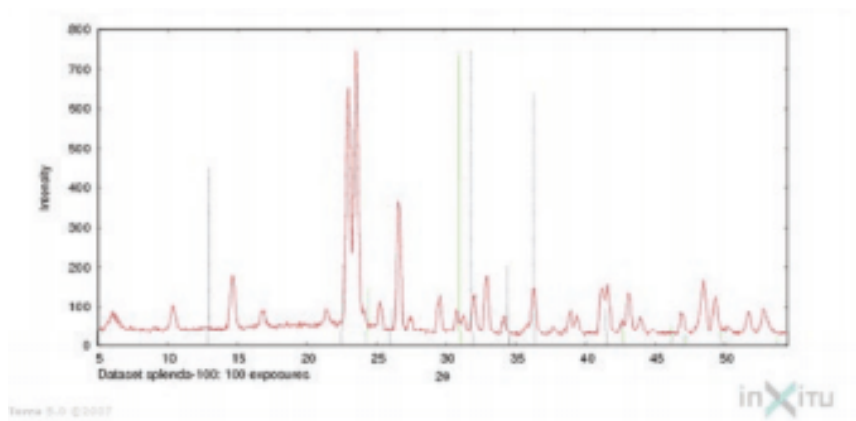
Element Intensities	Element	Line	Intensity (cts/sec)
	Cr	Ka	551.09
	Mn	Ka	68.52
	Fe	Ka	1,842.34
	Ni	Ka	174.5
	Cu	Ka	7.52
	Mo	Ka	464.78

Element Concentrations	Concentration (%)
Cr	18.50 ± 0.25
Mn	1.67 ± 0.07
Fe	65.00 ± 0.52
Ni	12.27 ± 0.27
Cu	0.17 ± 0.03
Mo	2.39 ± 0.03

XRD vs XRF

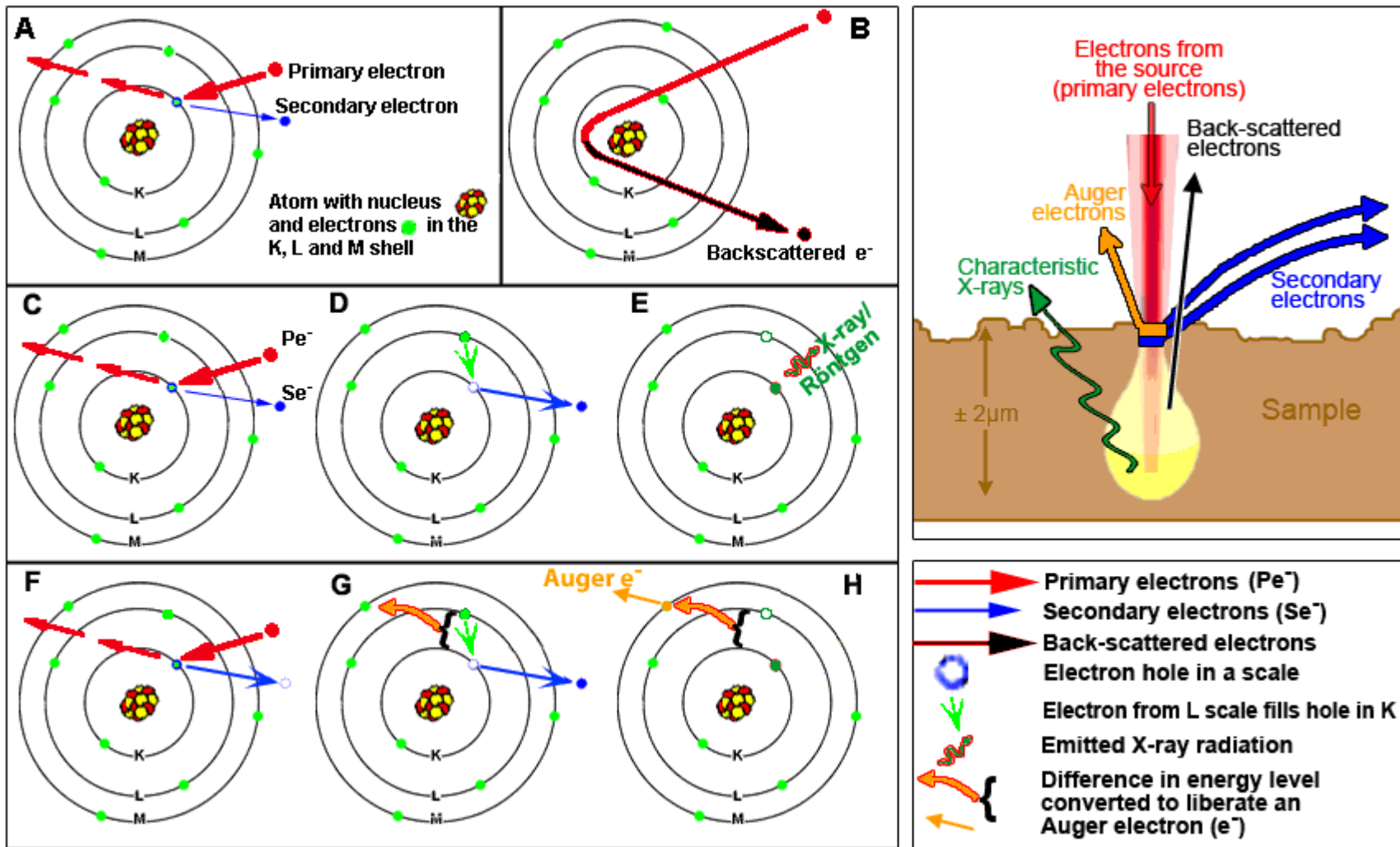
- ✓ XRD i XRF koriste X-zračenje kao izvor i detektor.
- ✓ Obe metode mere odgovor interakcije X-zraka i uzorka

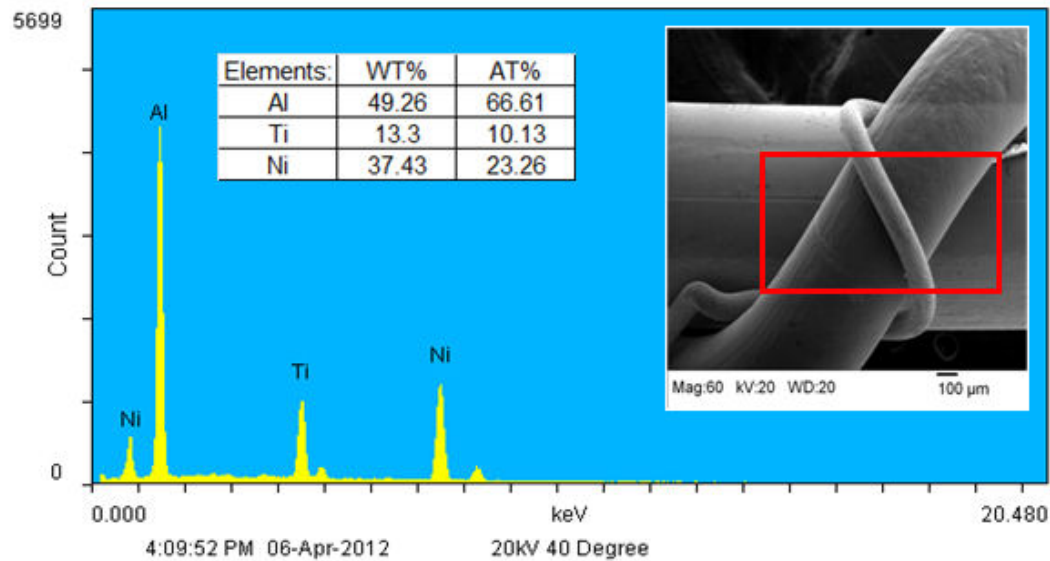
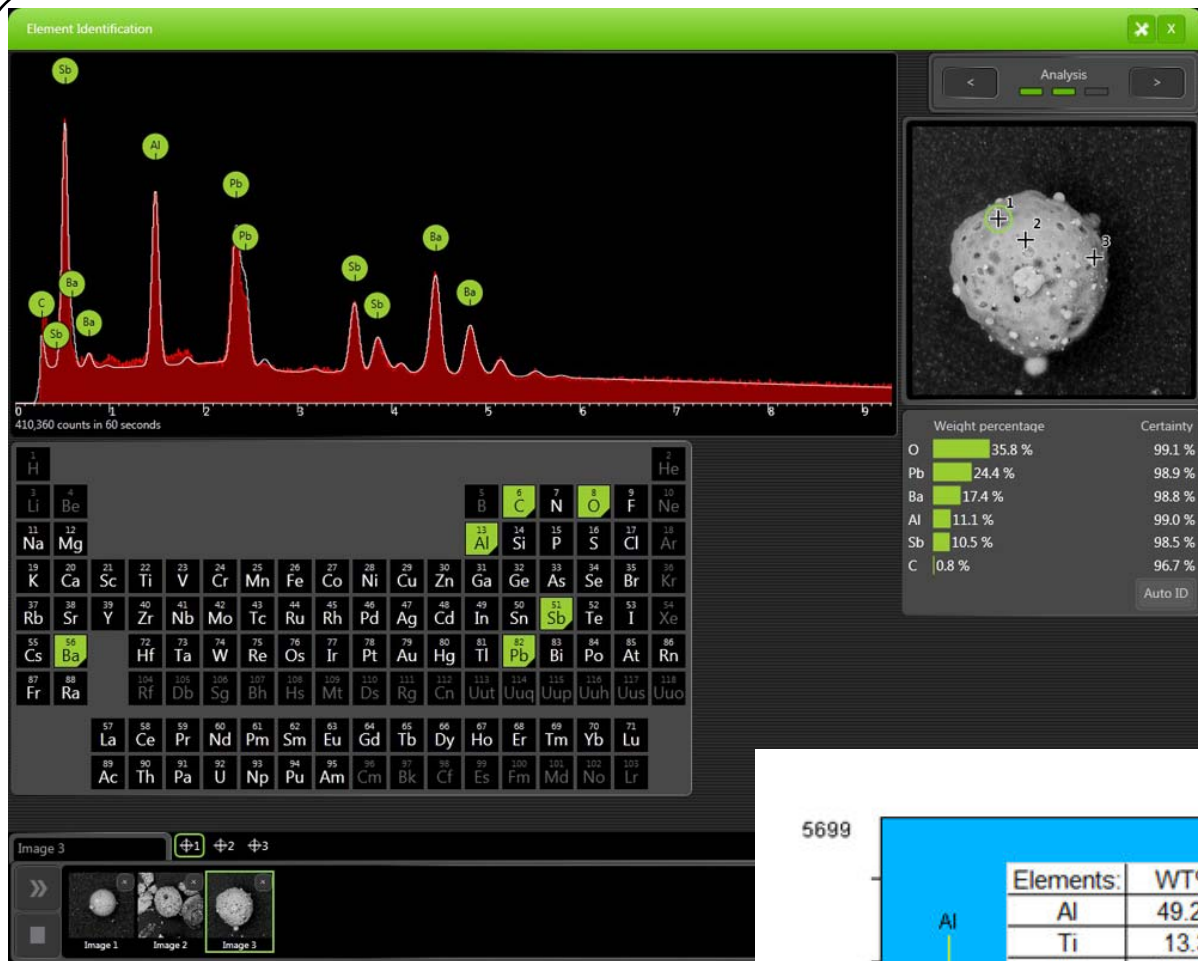
XRD	XRF
Analiza jedinjenja	Elementna analiza
Sadržaj Fe_2O_3 u odnosu na Fe_3O_4	Sadržaj Fe



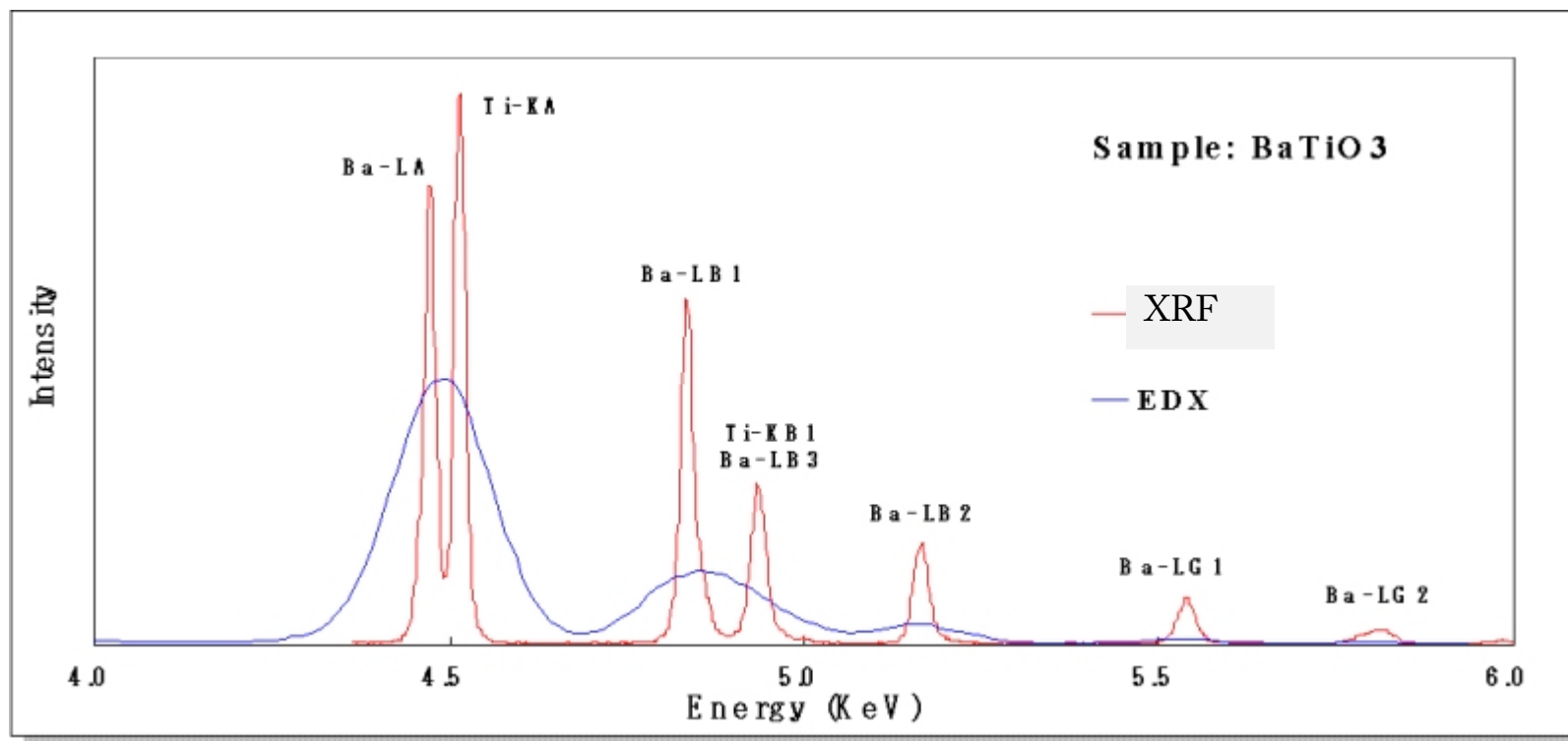
Elektronska disperzivna spektroskopija

Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS)





XRF vs EDX



Atomska masena spektrometrija

Atomska masena spektrometrija je metoda atomske spektrohemijske, određuje se elementni sastav uzorka na osnovu atomskih masa. Uzorak se isparava i atomizuje.

Pobuđivanje atoma ovde nije važno ali je važna jonizacija jer se detekcija elemenata vrši preko njihovih jona, obično jednostruko jonizovanih.

Razdvajanje različitih elemenata se vrši na osnovu odnosa mase i naelektrisanja njihovih jednostruko jonizovanih jona (m/z).

Kao “disperzioni” element koristi se maseni analizator.

Primena

Farmaciji

Analizi hrane

Forenzici

Arheologiji

Geologiji

Kontroli kvaliteta životne
sredine – analiza tragova metala
u vodi i zemljištu

Kao izvori jona ovde se koriste neki ekscitacioni izvori iz atomske spektrohemijske kod kojih je jonizacija značajna:

- **varnica (SS MS, spark source)**, zbog visoke temperature koncentracija jona zadovoljavajuća, intenzivno se koristila kao izvor jona pre ICP-a. Danas se eventualno koristi zato što, za razliku od ISP, radi sa čvrstim uzorcima.

- **induktivno spregnuta plazma (ICP MS)**, koncentracija jona veća nego što bi se očekivalo na osnovu temperature, radi sa rastvorima

- **tinjavo pražnjenje (GD MS, glow discharge)**, zahvaljujući sniženom pritisku temperatura elektrona velika pa zato i jonizacija zadovoljavajuća. Kao i varnica, radi sa čvrstim uzorcima

Masena spektrometrija se intenzivno koristi za hemijsku analizu na prisutna jedinjenja, čak i za vrlo velike i komplikovane molekule

Kao “disperzioni” element ovde imamo maseni analizator.

Maseni analizatori razdvajaju čestice na osnovu odnosa m/z , tj. čestice različitih odnosa m/z usmeravaju u različitim pravcima delovanjem kombinacije magnetnog i električnog polja tako da je potrebno da se pravac čestica ne kviri sudarima sa drugim česticama.

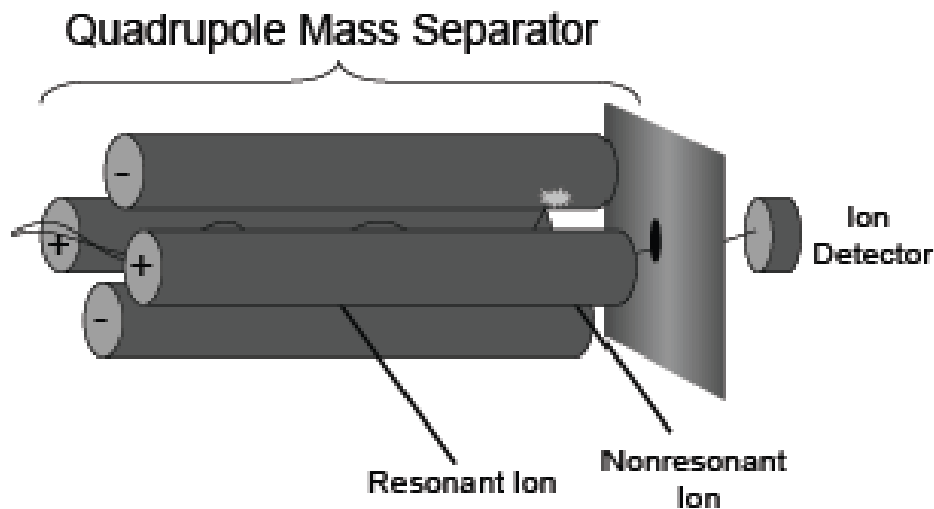
Zato maseni analizatori moraju biti pod što boljim vakuumom.

Kod ICP pražnjenje se izvodi u inertnoj atmosferi (Ar) što produžava životni vek pobuđenih čestica čime se povećava osetljivost i smanjuju smetnje matriksa i interelementni efekti .

U atomskoj MS kao maseni analizator se najčešće koristi kvadrupolni spektrometar. U odnosu na druge, on je kompaktan, jeftin i ima veliku brzinu skeniranja.

Kvadrupolni analizator kombinuje dc i ac električna polja i njihov odnos se podešava tako da u datom momentu samo jedan odnos m/z prolazi kroz analizator dok se ostali joni neutralizuju na elektrodama.

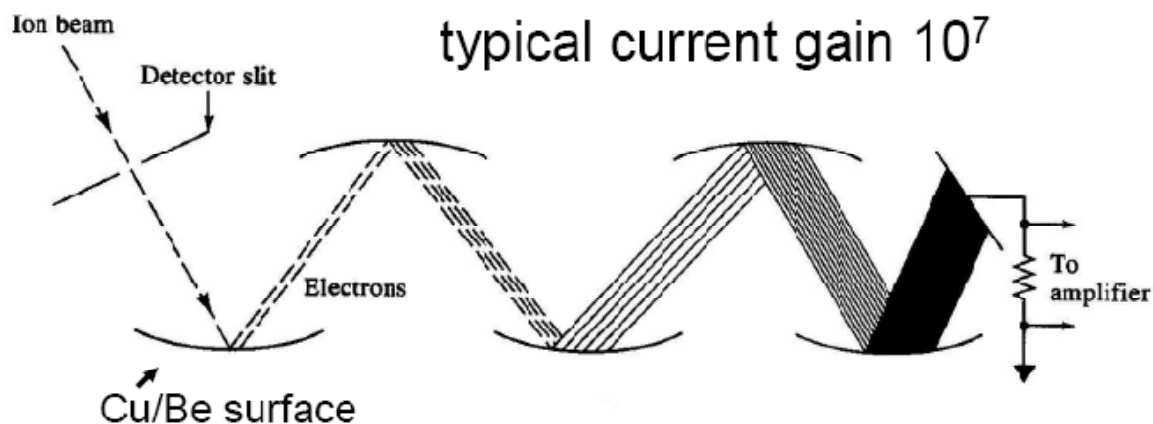
Kvadrupolni analizator je dakle “sekvencijalan”, propušta samo jone datog odnosa m/z . Menjanjem polja vrši se skeniranje po m/z .



Detektori u masenoj spektrometriji imaju zadatak da detektuju jone, rade na sličnom principu kao fotomultiplikatori u optičkoj spektrometriji samo što prve elektrone ne izbija foton već jon.

Izbijeni elektroni se dalje ubrzavaju i multipliciraju kao kod fotomultiplikatora.

Pored elektronskih multiplikatora kao detektora u MS postoje i drugi tipovi detektora.

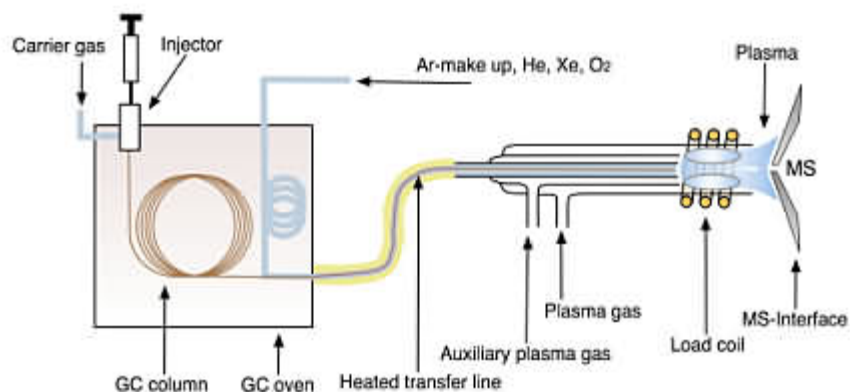
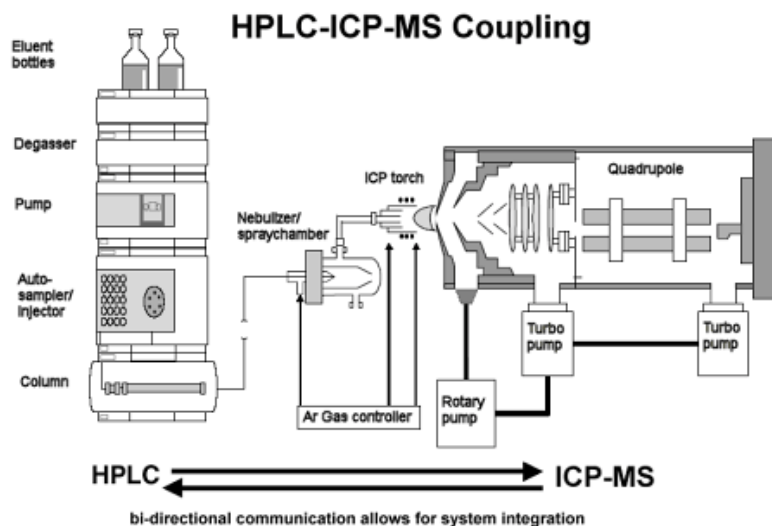


Maseni spektrometri se koriste i spregnuti sa hromatografima (gasnim hromatografom GC ili tečnim hromatografom visokih performansi HPLC).

HPLC- ICP-MS



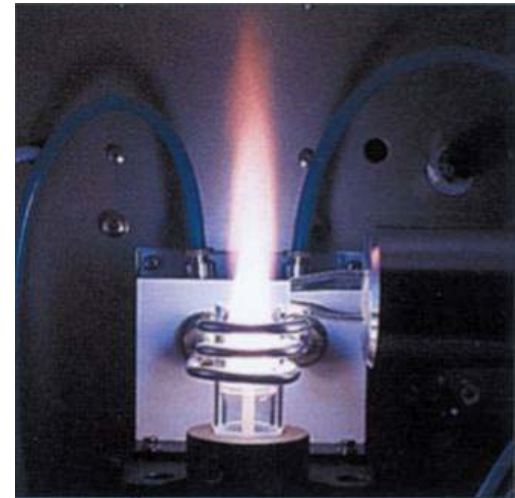
GC- ICP-MS



Induktivno spregnuta plazma ICP

Izvori za pobuđivanje mogu biti *termički* (plamen), *električni* (luk, vranica, pražnjenje pri sniženom pritisku, induktivno spregnuta plazma, lampa sa šupljom katodom, itd.) i *fotoelektronski* (laseri).

U poslednje vreme se kao izvor pobuđivanja sve češće se koristi induktivno spregnuta plazma ili skraćeno ICP (Inductively Coupled Plasma).



Prednosti plazma izvora:

- atomizacija nastaje u hemijski inertnoj sredini što produžava vreme života uzorka
- nasuprot plamenim izvorima, temperaturski presek plazme je relativno jednoličan
- kalibracione krive su uglavnom linearne za nekoliko redova opsega koncentracija

Induktivno spregnuta plazma ICP

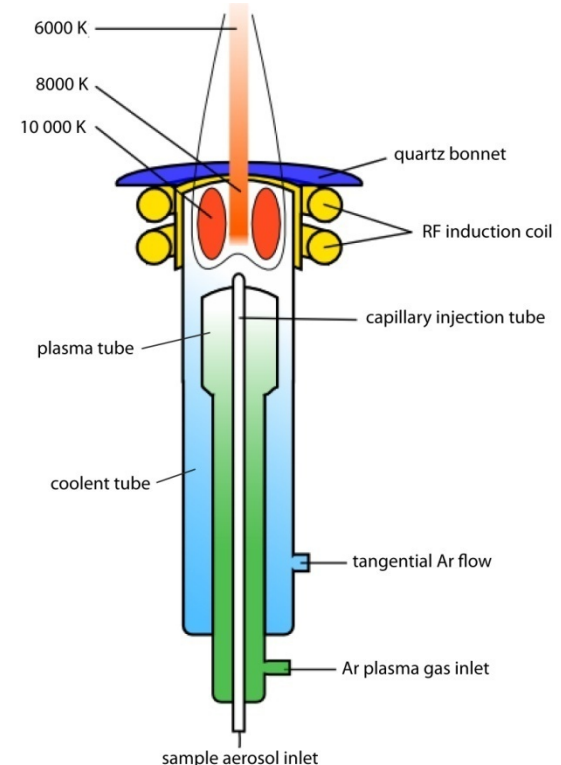
To je bezelektrodna argonska (ređe azotna) plazma koja radi na atmosferskom pritisku, a održava se induktivnim sprežanjem sa radiofrekventnim elektromagnetskim poljem.

Plazmenik se sastoji od tri koncentrične cevi.

Kroz unutrašnju cev se uvodi uzorak, najčešće u obliku rastvora koji se prevodi u fini aerosol pomoću struje argona

Argon za formiranje plazme uvodi se kroz srednju cev dok se termička izolacija (neophodna da bi se izbeglo topljenje kvarcne cevi) postiže tangencijonalnim uvođenjem struje argona kroz spoljašnju cev gorionika

Ova struja hladi zidove kvarcne cevi ali takođe i stabilizuje i centriru plazmu

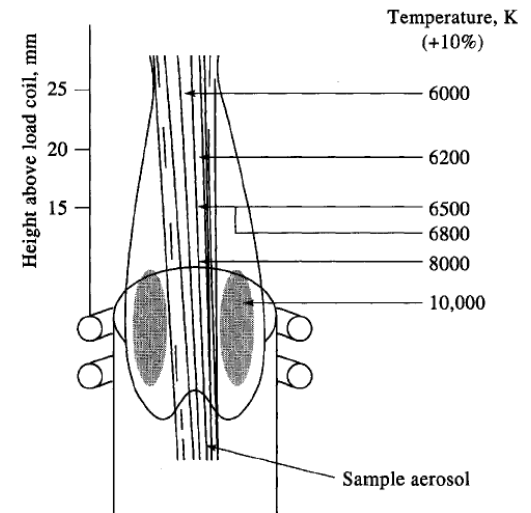
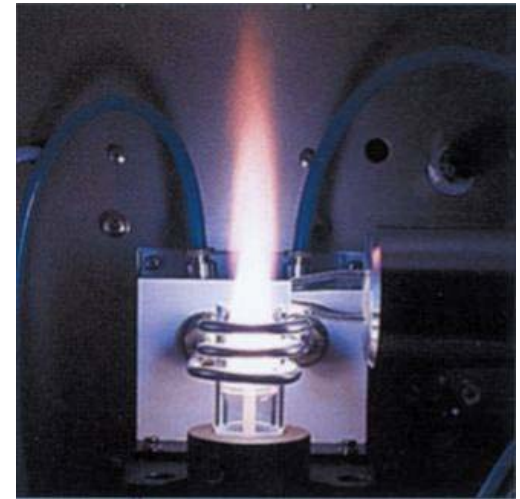


Oko spoljašnje kvarcne cevi obmotana su 3-4 navoja indukcionog kalema vezanog za radiofrequentni generator najčešće frekvencije 27,12 MHz i snage 1-3 kW

Visokofrekventna struja koja protiče kroz indukcioni kalem stvara oscilatorno magnetno polje koje indukuje elektrone u gasu koji protiče unutar kvarcne cevi.

Oni se ubrzavaju vremenski promenjivim električnim poljem, što dovodi do zagrevanja i dodatne jonizacije.

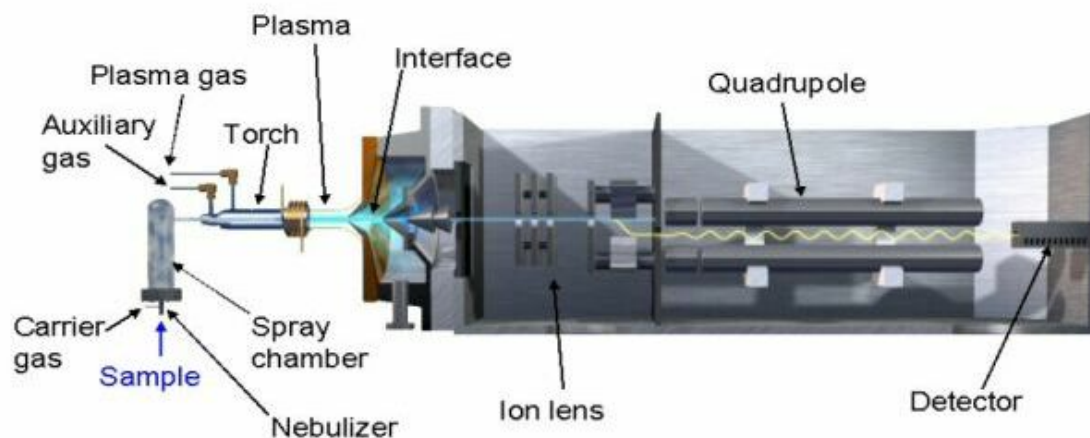
Sudari elektrona sa nejonizovanim gasom dovode do jonizacije i velikog zagrevanja i do temperatura od 10 000 K (u bazi plamena).



Induktivno spregnuta plazma sa masenim detektorom

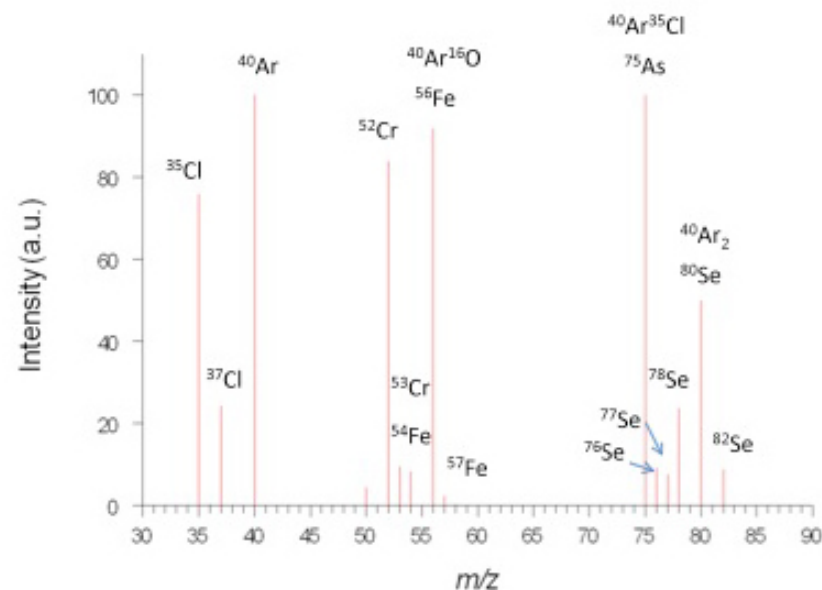
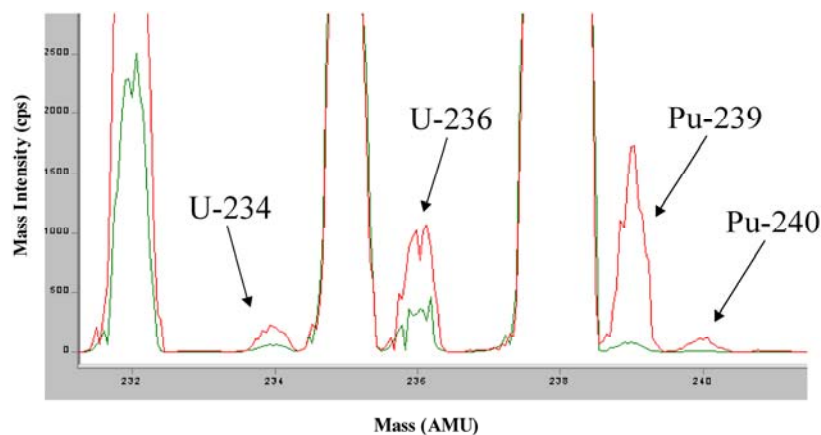
ICP MS

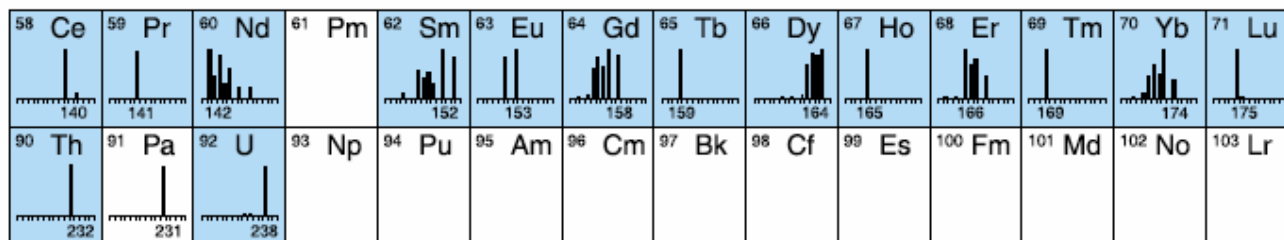
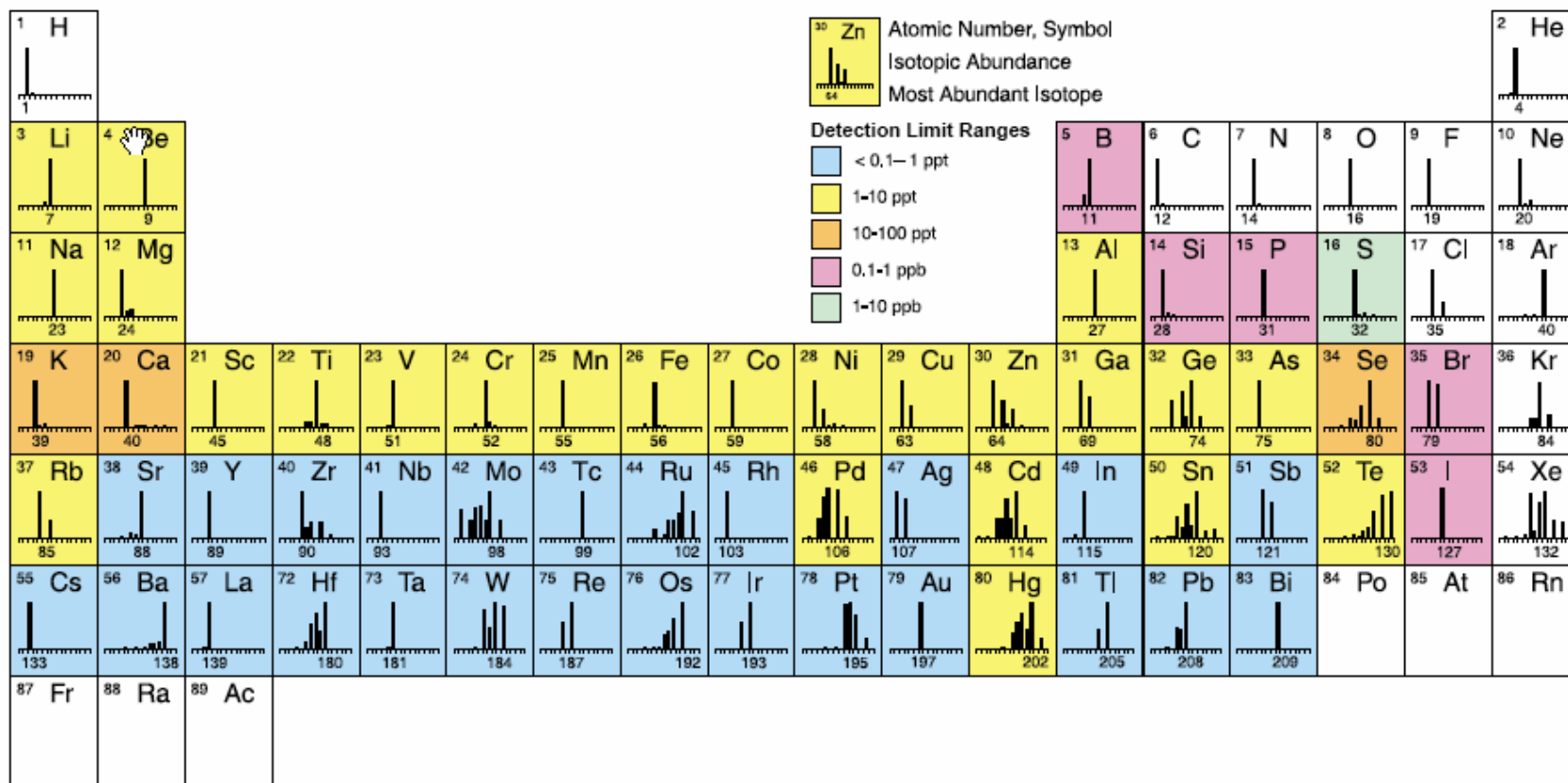
- ✓Primenjuje se za kvalitativno i kvantitativno određivanje tragova elemenata u različitim gasovitim i tečnim uzorcima (ppt/ppm).
- ✓Zahvaljujući pouzdanosti, velikoj osetljivosti moguće je određivanje skoro svih elemenata iz periodnog sistema.
- ✓Elementi koji su prisutni u ispitivanom uzorku se uz pomoć ICP-MS identifikuju na osnovu masa njihovih jona (m/z vrednost).
- ✓Jednostavni spektri
- ✓Analiza izotopa



NexION 350D ICP-MS Spectrometer

- ✓ Tipičan atomski maseni spektar je jednostavniji od atomskog optičkog spektra. Na y-osi intenzitet, na x-osi m/z .
- ✓ Jednostavni spektri.
- ✓ Određuje elemente od masenog broja 3 do 300, preko 90% elemenata iz periodnog sistema, rezolucija u m/z je 1, zbog mase nukleona bolje ne treba
- ✓ Za najveći broj elemenata granica detekcije 0.1 - 10 ppb
- ✓ Opseg linearnosti 6 redova vel.
- ✓ Preciznost 2-4%
- ✓ Po elementu 10s
- ✓ **Izotopska analiza laka**





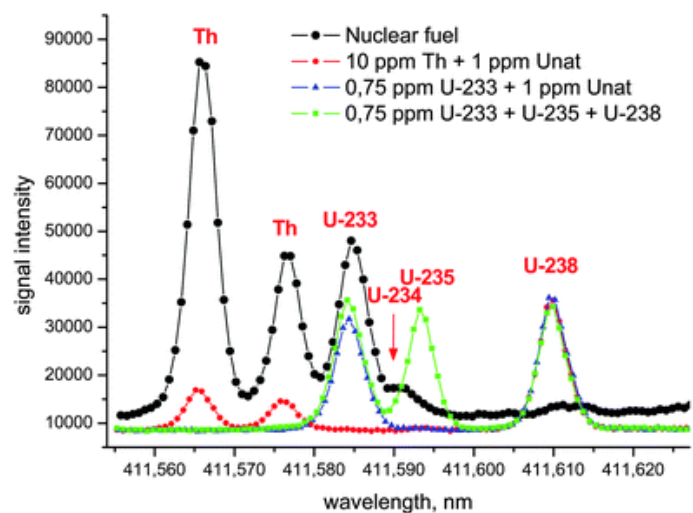
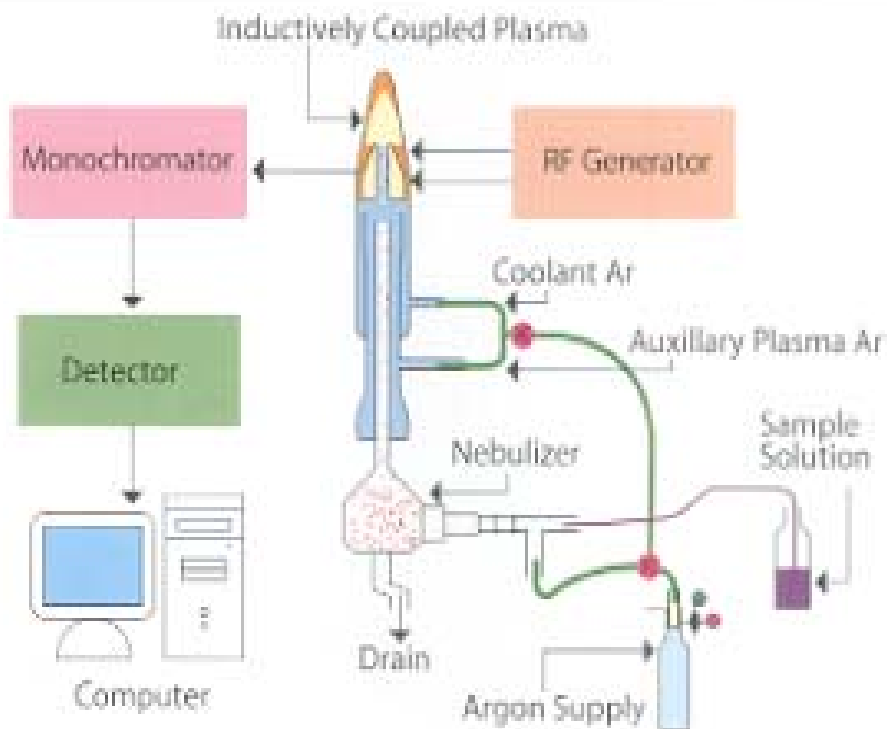
Induktivno spregnuta plazma sa optičkim emisionim spektrometrom ICP-OES

Uvođenje uzorka i pobuđivanje kod ICP-MS je identično kao i kod ICP-OES.

Suštinska razlika između ove dve tehnike je u sistemu za detekciju. Kod ICP-MS, joni koji se dobijaju u plazmi razdvajaju se i identifikuju u masenom spektrometru. Za detekciju kod ICP-OES se koristi *monohromator*.

Karakteristike ICP-OES

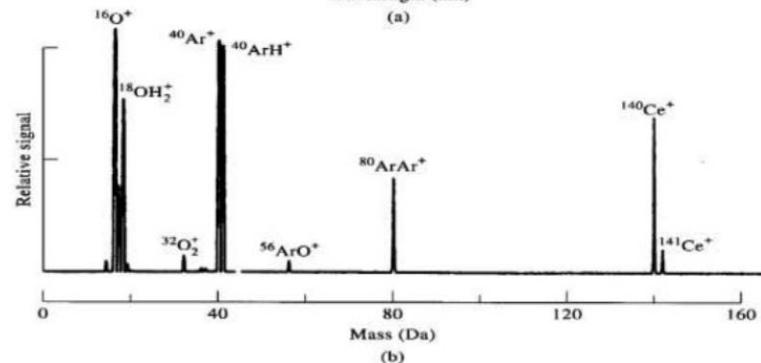
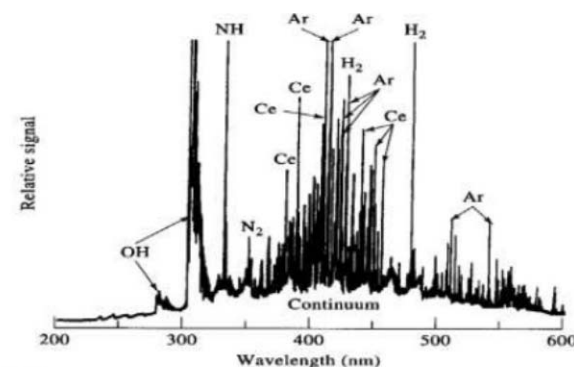
- ✓ osetljivost između plamene AAS i ICP-MS
- ✓ u kombinaciji sa ablacijom ili isparavanjem čvrstih uzoraka odličan i za semikvantitativnu analizu
- ✓ veliki opseg linearnosti
- ✓ mali efekat osnove
- ✓ preciznost oko 1%
- ✓ pogodan za multielementnu analizu, uz primenu CCD detektora



Element	LOD	Element	LOD	Element	LOD
Ag	0.9	Hg	1	Sb	10
Al	3	Ho	0.4	Sc	0.2
As	50	I		Se	50
Au	8	In	9	Si	3
B	0.8	Ir	5	Sm	2
Ba	0.09	K	20	Sn	60
Be	0.08	La	1	Sr	0.03
Bi	30	Li	0.3	Ta	10
Br		Lu	0.2	Tb	2
C	75	Mg	0.07	Te	10
Ca	0.02	Mn	0.4	Th	
Cd	1	Mo	3	Ti	0.4
Ce	5	Na	3	Tl	30
Cl		Nb	10	Tm	0.6
Co	1	Nd	2	U	15
Cr	2	Ni	5	V	0.5
Cs		Os	6	W	8
Cu	0.4	P	30	Y	0.3
Dy	2	Pb	10	Yb	0.3
Er	1	Pd	3	Zn	1
Eu	0.2	Pr	2	Zr	0.7
F		Pt	10		
Fe	2	Rb	30	He, Ne	
Ga	4	Re	5	Ar	
Gd	0.9	Rh	5	Kr, Xe	
Ge	20	Ru	6	H, O	
Hf	4	S	30	N, C	

Prednost ICP-MS u odnosu na ICP-OES

- prednost u jednostavnosti spektra kod elementa sa velikim brojem linija, npr. retke zemlje
- kad je matriks složen
- uzima se da su granice detekcije kod ICP-MS bolje do tri reda vel.od ICP-OES
- efekat osnove isti kao kod ICP-OES dakle mali, pri čemu su glavne interferencije ovde još manje (spektralne interferencije)



Mane ICP-MS u odnosu na ICP-OES

- ICP-MS je nekoliko puta skuplji instrument od ICP-OES
- ICP-OES je znatno pogodniji za multielementnu analizu jer je paralelna detekcija lako izvodljiva