

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATICKI FAKULTET
- INSTITUT ZA FIZIKU -

математички факултет
Радна бројка у ослову

Примљено:	- 8 - 06 - 1990		
Орг. јед.	бр.	цјеви	Вредност
03	319/1		

Muhamed Mujagić

ODREĐIVANJE TRGOVA NEKIH TEŠKIH METALA METODAMA
EMISSIONE SPEKTROSKOPIJE I NEPLAMENE ATOMSKE
FLUORESCENCIJE

N A S L O V

- S P E C I J A L I S T I C K I R A D -

NOVI SAD
1990. GODINE

- S A D R Ž A J -

I - OPSTI DEO

1.	Metali.....	1
1.1.	Kadmijum.....	2
1.2.	Hrom.....	3
1.3.	Bakar.....	3
1.4.	Cink.....	4
1.5.	Gvožđe.....	5
1.6.	Nikl.....	5
1.7.	Mangan.....	6
1.8.	Olovo.....	6
1.9.	Ziva.....	7
2.	Metode određivanja tragova teških metala.....	8
2.1.	Metoda emisione spektroskopije.....	8
2.1.1.	Principi kvantitativnog određivanja u emisionoj spektroskopiji.....	13
2.2.	Metode apsorpcione spektrofotometrije..	14
2.3.	Metode neplamene atomske fluorescencije	17

II - EKSPERIMENTALNI DEO

1.	Pregled načina pripreme uzorka, korišćenih uređaja i uslova rada.....	21
2.	Rezultati diskusije.....	22
	ZAKLJUČAK.....	26
	LITERATURA.....	27

Vidljivi rezultati su dobiveni pomoću optičkih spektrometara s elektromagnetnim spektrometrom, a kvalitet je zadovoljavajući.

U V O D

Uporedo sa porastom svih vidova aktivnosti modernog čovjeka pojavljuju se prvi znaci upozorenja o postojećoj krizi opstanka ne samo ekosistema nego i čovjeka, ukoliko se u najskorije vreme ne počne voditi briga o kontroli izvora zagađenja. U atmosferu se svakodnevno izbacuju ogromne količine različitih polutanata, a vode primaju stalno rastuće količine gradskih i industrijskih otpadnih voda, što je dovelo da je u izvesnim sredinama čovekova okolina ugrožena i oštećena do te mere da su potrebne hitne akcije za njeno unapređenje, kako bi se obezbedila podnošljiva radna i životna sredina.

Sve je manje čistih vodotoka. Ugrožene su rezerve podzemnih voda, povećava se količina voda u kojima je delimično uništen život, koje su opasne za ljudsku upotrebu, poljoprivrodu pa i za industrijske procese.

Ovo su uopštene konstatacije i za svaku regiju neophodno je posmatrati tekuće vode kao jedinstvenu celinu, jer je kvalitet tekućih voda zavisan od ugroženosti od otpadnih voda i razlikuje se za svaku reku, rečicu i potočić.

Tuzlanski industrijski basen suočava se sa činjenicom da je njegov dalji privredni razvoj ograničen rezervama vode kao i načinom na koji se način ove rezerve koriste i njima upravlja. Zbog toga vodotok reke Spreče, kao i ostali vodotoci imaju veliki značaj za gusto naseljeno područje industrijskog basena.

Kao karakterističan odabran je vodotok reke Spreče iz sljedećih razloga:

- vodotok na ovom delu preopretećen je organskim i neorganskim zagađenjem,
- velika koncentracija zagađivača na početku toka, i zbog posebnog interesa sa stanovišta finansijskih ulaganja kada je u pitanju zaštita vodotoka.

Kvalitet vode vodotoka reke Spreče je veoma loš, jer vodotok duž čitavog toka prelazi predvidenu III klasu datu Pravilnikom o karakterizaciji vodotoka. Ovakvo stanje posledica prijema znatnih količina otpadnih voda koje se uglavnom bez prečišćavanja upuštaju direktno u vodotok.

U vodotok reke Spreče, neposredno ispod brane Modrac, vodotokom Jale, upuštaju se otpadne vode iz: Rudnika soli, Fabrike soli, Fabrike lakog gas-betona, Hlor-alkalnog kompleksa, Industrije deterdženata, Termoelektrane i otpadne vode kanalizacije grada Tuzle sa otpadnim vodama prehrambene industrije. Direktno se upuštaju otpadne vode Fabrike sode "Lukavac", Koksno-hemijskog kombinata i Fabrike cementa.

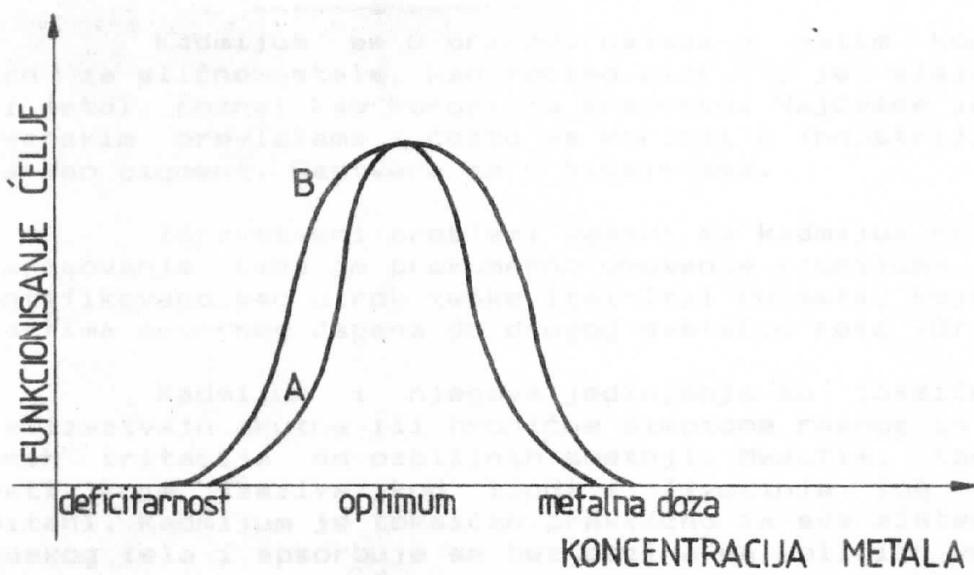
Vodotok reke Spreče nakon prijema ovih otpadnih voda trpi snažnu ekološku degradaciju, a kvalitet ne zadovoljava III klasu.

O P S T I D E O

1. M E T A L I

Metalii su prisutni u tragovima i u svim delovima čovekove okoline. Neki od njih su vrlo važni za održavanje života, jer deluju kao katalizatori ili strukturne komponente enzima ili većih molekula u telu čoveka.

Međutim, naglim razvojem industrije dolazi do povećane količine nekih metala (naročito teških) u ljudskoj okolini. Za razliku od prirodnih izvora metali nastali čovekovom aktivnošću se pojavljuju u neobičnim fizičkim i hemijskim oblicima, prema kojima organizam još nije razvio odbrambene mehanizme. Jedan od kriterijuma toksičnog djelovanja metala predstavlja funkcionisanje ćelija organa u prisustvu date količine metala (sl. 1).



Sl. 1 Efekat metala na ćelijske funkcije

U izvjesnoj, optimalnoj koncentraciji metali izazivaju opadanje osnovnih funkcija ćelije. Granica između optimalne koncentracije i koncentracije pri kojoj se javljaju efekti toksičnosti za pojedine metale je različita. Čak i malo povećanje koncentracije metala A u čovjekovoj okolini može biti opasno po ljudsko zdravlje, dok je ta opasnost za metal B manja. Stvarne vrednosti u oblasti koncentracije variraju od metala do metala. Toksičnost metala se ogleda u raznim načinima ometanja metabolizma ćelija. Na primjer, neki metali, kao bakar, srebro i živa vežu se na amino, imino i sulfhidril grupe enzimskih sistema, čime se blokira enzimska aktivnost. Drugi (zlato, kadmijum, bakar, olovo) menjaju propustljivost membrana zbog reakcije sa ćelijskim zidovima.

Metali igraju važnu ulogu kod srčanih oboljenja i oboljenja raka /4-6/. Nađeno je, npr. da postoji znatna korelacija između nivoa selena u krmnoj hrani i smanjenja oboljenja srca na različitim geografskim lokacijama. Postoje zatim, jake indikacije da se širenje raka može spreći ako se konzumira hrana deficitarna sa cinkom. I za neke druge metale je nađeno da izazivaju rak: srebro, beriliju, kadmijum, kobalt, hrom, mangan, nikl i olovo. Očigledno je da količine i relativni bilans između tragova metalnih jona u hrani mogu biti važni faktori koji doprinose dobrom zdravlju.

1.1. K a d m i j u m

Kadmijum se u prirodi nalazi u maliim koncentracijama vezan za slične metale, kao recimo cink. To je sjajan, srebrnobeli metal, poznat kao korozivno sredstvo. Najčešće je prisutan u galvanskim prevlakama i često se koristi u industriji plastike i boja kao pigment. Rastvara se u kiselinama.

Zdravstveni problemi vezani za kadmijum došli su u žitu interesovanja kada je prekomerno unošenje kadmijuma u organizam identifikованo kao uzrok teške Itai-Itai bolesti, koja se javila u oblastima severnog Japana do drugog svetskog rata /8/.

Kadmijum i njegova jedinjenja su toksične supstance koje izazivaju akutne ili hronične simptome raznog intenziteta, od raznih iritacija do ozbiljnih smetnji. Međutim, tačna uloga i efekti koje izaziva kod ljudi i životinja još nisu potpuno ispitani. Kadmijum je toksičan praktično za sve sisteme i funkcije ljudskog tela i apsorbuje se bez obzira na količinu već prisutnog kadmijuma, što ukazuje na nedostatak prirodnog homostatičnog mehanizma za kontrolu koncentracije kadmijuma u organizmu. Tako kadmijum može biti kancerogen /7/. Eksperimenti sa životinjama /9/ pokazali su sljedeće patološke efekte intoksikacije kadmijumom: povišeni pritisak, anemija, nenormalan rad pankreasa i oštećenje jetre. Takođe je nađeno da je koncentracija kadmijuma od 0,1 ppm toksična za neke akvatične insekte, a za ribe ta koncentracija iznosi 0,01 - 10 ppm /10/.

1.2. H r o m

Hrom je jedan od manje rasprostranjenih elemenata. U zemljinoj kori ima ga oko 0,03%. Glavna ruda mu je hromit (FeCr_2O_4), koja je zapravo kompleksni oksid ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) sa strukturom spinela.

Elementarni hrom je vrlo tvrd, srebrno-bele boje, veoma otporan prema koroziji. Tu otpornost hrom zahvaljuje "pasivnom stanju" na njegovoj površini. Pasivnost hroma je najveća u azotnoj kiselini. Iz tog razloga se hrom koristi kao prevlaka na drugim metalima u cilju zaštite od korozije (hromiranje).

Hrom i njegova jedinjenja imaju široku primenu u industriji. On je glavni sastojak posebnih vrsta čelika, raznih legura sa gvožđem i niklom koje su otporne na koroziju. U vatrostalnoj industriji hromit se koristi za dobijanje visokovatrostalnog materijala i opeka. Hromna jedinjenja se koriste i u tekstilnoj industriji za štampanje i impregnaciju tkanina, kožarskoj industriji za štavljenje kože, u industriji hartije za bojenje hartije, u industriji fotografskog materijala, namještaja, olovaka, mastila i dr.

Hrom i njegova jedinjenja prodиру u organizam preko respiratornog trakta u obliku para, magle i prasine, preko digestivnog trakta dospelih jedinjenja hroma u usta i apsorpcijom preko kože u obliku rastvora. U zavisnosti od puta prodiranja u organizam hrom se može taložiti u plućima, jetri, bubrežima, endokrinim žljezdama, noktima i kosi. Izlučivanje hroma se vrši uglavnom preko bubrega i digestivnog trakta.

Toksičnost jedinjenja hroma, koja se koriste u industriji, je različita u zavisnosti o valentnosti metala (+3 ili +6). Šestovalentni ion je toksičniji od trovalentnog, dok je hrom kao metal netoksičan.

Duže izlaganje uticaju jedinjenja hroma izaziva nadražaj kože i respirativnog trakta, alergijsku astmu, bronhogeni karcinom pluća i poremećaje želučano-crevnog trakta /11/.

1.3. B a k a r

Bakar je posle gvožđa verovatno tehnički najvažniji metal. Količina ovog elementa u Zemljinoj kori iznosi $1 \times 10^{-4}\%$. U prirodi se nalazi i elementaran, ali se češće javlja u obliku sulfidnih ruda: halkopirit (CuFeS_2), halkozin (Cu_2S) i kovelin (CuS), te u obliku oksida - kuprit (Cu_2O), hidrokarbonata-malahit i azurit.

Bakar je karakteristične svetlocrvenkaste boje, relativno mekan, ali vrlo žilav i rastegljiv, te se može izvlačiti u vrlo tanke žice. Rastvara se u kiselinama. Dužim stajanjem na vazduhu dobija zelenu patinu sastava koji zavisi od nečistoća u atmosferi. To može biti ili hidroksidkarbonat, hidroksidsulfat ili hidroksidhlorid.

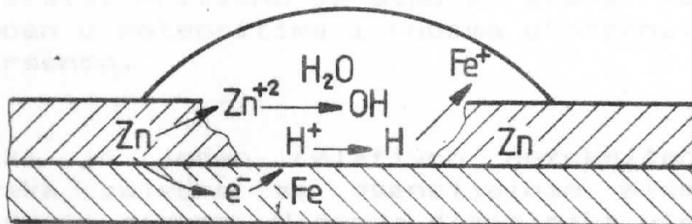
Upotreba bakra zasniva se na njegovoj izvanrednoj električnoj i toplotnoj provodljivosti, otpornosti prema koroziji i dobrim mehaničkim osobinama. Posle srebra ima najveću električnu provodnost. Drugo važno područje primene je dobijanje legura (mesing, bronze).

Dvovalentni bakar je letalan za mnoge alge /9/, već pri koncentraciji od 0,5 ppm. Kod životinja izaziva oštećenja mozga, kao posledica inhibicije SH-grupa nekih enzima. Kao zagadivač se pojavljuje u zemljištu i vodi, a kao posledica njegovog dobijanja i rafinacije. U poljoprivredi se upotrebljava kao fungicid.

1.4. C i n k

U Zemljinoj kori cinka ima oko sto puta više nego bakra. Glavne rude cinka su sfalerit (ZnS) i smitsonit ($ZnCO_3$).

Cink je plavkasno-beli metal. Dobar je provodnik električne struje. Na vazduhu je prilično stabilan, jer na njegovoj površini nastaje sloj oksida ili karbonata koji ga štiti od dalje korozije. Zbog te stabilnosti cink se koristi za pocinkavanje gvožđa. Naime, kako je redoks-potencijal sistema Zn^{++}/Zn negativniji od sistema Fe^{++}/Fe , u nastalom koroziskom elementu cink je anoda, a gvožđe katoda (Sl. 2). Ta se činjenica koristi za katodnu zaštitu gvožđa. Cink se upotrebljava kao anodni materijal pri izradi galvanskih baterija.



Sl.2. Katodna zaštita gvožđa u koroziskom elementu
Cink je anoda, a Fe je katoda

Cink i njegova jedinjenja su vrlo otrovni. Glavni efekti trovanja ljudi su udisanje para, dima cink-oksida, uzimanje zakiseljene hrane u pocinkovanim sudovima. Cinkove soli prouzrokuju dermatitis u dodiru sa kožom. Koncentracija oštećenja pluća i jetre sa krajnjim ishodom smrti od 10% /7/. Veoma visoke koncentracije mogu da podnesu psi i mačke, više od $1 \times 10^6 \mu\text{g}/\text{dan}$ cink-oksida za duži period sa rezultatom oštećenja pankreasa i glikozurije.

1.5. G v o ž d e

Gvožde je tehnički najvažniji metal. U prirodi je vrlo rasprostranjen i čini oko 5% Zemljine kore. Pojavljuje se uglavnom u oksidnim, karbonatnim, silikatnim i sulfidnim rudama. Glavne rude su: magnetit (Fe_3O_4), hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) i limonit (α - i $\gamma\text{-FeOOH}$), suderit (FeCO_3). Rastvara se u neoksidujući kiselinama. Na vazduhu gvožde je nestabilni i nakon nekog vremena prekrije se sa slojem rđe (hidratisani gvožde /III/ oksid - $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$). To je proces elektrohemijskog karaktera; anodna reakcija rastvaranja gvožda je: $2\text{Fe}(\text{S}) \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{e}^-$ a katodna: $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-$.

Gvožde se u atmosferi nalazi u obliku prašine. Dugotrajnog inhalacijom prašine oksida i dr. jedinjenja gvožda dolazi do oboljenja zvanog sideroza /11/, koja se u zavisnosti od oboljenja pluća javlja kao crna (od fosfornih i karbonatnih soli gvožda) ili crvena (od prašine oksida gvožda).

1.6. N i k l

Najčešće se javlja u obliku silikata kao garnierit, ali se češće dobija iz sulfidnih ruda pentlandit ili arsenida - nikelin.

Nikl je srebrnasto-beo metal, žilav i teško topiv. Može se lako polirati. Prilično je otporan prema koroziji. Nikl se javlja slobodan u meteoritima i rudama ukomponovan sa sumporom, antimonom i arsenom.

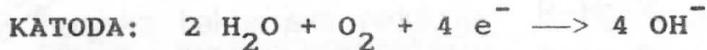
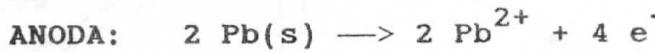
Nikl je jedan relativno netoksičan metal naden u tkivima čoveka zajedno sa esencijalnim elementima gvoždem, kobaltom, bakrom i cinkom. Njegova fiziološka uloga nije ispitana. Ekspozicija atmosferom niklove prašine i para može prouzrokovati rak pluća i sinusa i druga oštećenja respiratornog sistema i dermatitis. Kontaktni dermatitis od nikla javlja se u 77% slučajeva /7/.

1.7. Mangan

Mangan je crveno-siv, kada je čist srebrnasto-beo metal, krt i veoma tvrd. Veoma je rasprostranjen u prirodi u obliku minerala (piroluzit, manganozit, hausmanit, braunit i dr.). Najviše se koristi u metalurgiji, posebno za dobijanje legura i čelika, u hemijskoj industriji kao katalizator, za dobijanje trajnih boja i glazura u tekstilnoj, odnosno industriji stakla. Mangan prodire u organizam uglavnom preko disajnih puteva u obliku sitne prašine ili aerosola, te preko kože i digestivnog trakta. Izlučivanje iz organizma se vrši preko žući, feca i urina. Apsorbovan mangan se nagomilava u krvi do neke koncentracije, nakon čega dalja apsorpcija vodi do deponovanja u većini organa (jetri, mozgu, plućima i slezini). Patogeneza štetnog delovanja mangana na organizam nije dovoljno razjašnjena. Smatra se /11/ da cirkulišući u krvi mangan dovodi do toksičnog dejstva na krvne sudove, što ima za posledicu oštećenje nervnog sistema.

1.8. Olovo

U prirodi se olovo najčešće pojavljuje u obliku sulfida (galenit), kao i u mineralima: ceruzit, anglezit i krokoit. Kada je sveže rezan, pokazuje na preseku srebrno-metalni sjaj koji na vazduhu brzo potamni. Potamnjivanje nastaje od stvorenog zaštitnog sloja oksida i karbonata. U vodi se olovo ne rastvara. Međutim, ako je u vodi prisutan kiseonik olovo se rastvara zbog elektrohemihiskog procesa, odnosno dolazi do korozije olova:



Stvoreni OH^- -joni neutrališu u vodi prisutan HCO_3^- , CO_3^{2-} -jon kojizatim reaguju sa Pb^{2+} ili Ca^{2+} -jonima stvaraju teško rastvorljive karbonate.

Olovo spada u grupu otrova sa izraženim kumulativnim dejstvom.

Disperzija olova u okolinu je često ograničena njegovom slabom rastvorljivošću. Olovo u zemljište dospeva preko površinskih voda i iz vazduha. Za prirodni sadržaj olova u zemljištu može se uzeti njegova koncentracija od 10 ppm nađena na Antarktiku /9/. Koncentracija olova u površinskim vodotocima iznosi oko $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, dok je na otvorenom moru oko $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

U vazduhu opseg koncentracije olova je od $0,0002 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ do nekoliko mg/m^3 gradovima. U čovekovom organizmu olovo cirkuliše u vidu visokodisperznih koloidalnih albuminata ili fosfata, taložeći se u pojedinim organizmima u vidu nerastvornog tribaznog fosfata /11/. Toksično dejstvo olova na organizam praćeno je poremećajem metaboličkih procesa. Mechanizam toksičnog dejstva olova delimično se objašnjava njegovim vezivanjem za aktivne - SH grupe belančevina u fermentima, što dovodi do blokiranja fermenta i gubitaka njihovih funkcija.

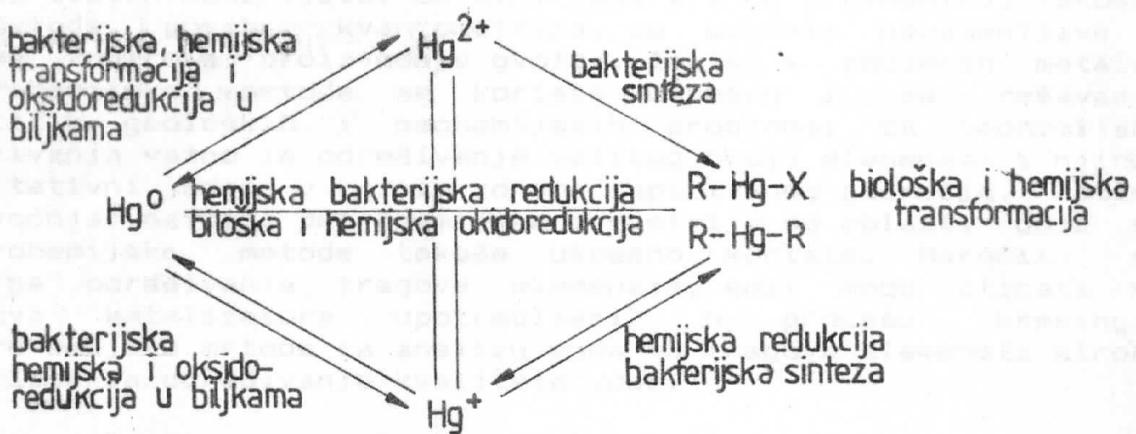
1.9. Živa

Živa se u prirodi nalazi uglavnom kao sulfid (cinabarit). Elementarna živa je srebrnasto-beo metal u tečnom stanju. Tekuća živa nije jako isparljiva. Ona lako rastvara mnoge metale (bakar, srebro, zlato) gradeći amalgame.

Cinjenica da se živa može detektovati gotovo svuda je posledica njene velike isparljivosti. U zemljištu živa je zastupljena sa prosečnom koncentracijom od 0,5 ppm /9/, dok se u vodi nalazi u manjem koncentracionom opsegu (10^{-5} do 10^5 ppm). Koncentracija žive u vazduhu je ispod 1 mg/m^3 , izuzetno u radnim prostorijama gde se ona proizvodi iznosi do 2 mg/m^3 .

Organska jedinjenja žive se koriste u poljoprivredi za zaštitu bilja od bakterijskih i gljivičnih oboljenja. Najčešće aktivne materije u tim preparatima pripadaju alkalnim živim jedinjenjima. Organska jedinjenja žive prodiru u organizam preko respiratornih puteva u kožu. Živa je jak protoplazmatični otrov /11/; utičući na sulfihidrilne grupe tkivnih proteina i fermentata, remeti fermentativne i metaboličke procese.

Za živu su karakteristične različite biološke i hemijske transformacije koje se odigravaju u ekosistemima (sl.3).



Sl. 3. - Biološke i hemijske transformacije žive u ekosistemima (-R=alkil, - X = jednovalentni jon)

Prikazane transformacije se najčešće dešavaju u vodi, mada se javljaju i u zemljištu. Vrlo česti oblici žive u vodenim ekosistemima su CH_3Hg^+ i $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ nastali kao posledica delovanja bakterija i gljiva.

2. METODE ODREĐIVANJA TRAGOVA TEŠKIH METALA

Spektrohemijska analiza obuhvata sve metode koje određivanje hemijske prirode supstanci zasnivaju na ispitivanju spektralnog sastava emitovanog, apsorbovanog ili rasutog zračenja. U zavisnosti od tipa spektra, spektrohemijska analiza se deli na emisionu, apsorpcionu, ravansku itd.

Osnova za primenu spektara u analitičke svrhe je njihova zavisnost od prirode supstance. Frekvencija emitovanog zračenja služi za identifikaciju atomske vrste od koje potiče, dok je intenzitet zračenja srazmeran njenoj količini. Ove dve osobine čine osnovu kvalitativne i kvantitativne spektrohemijske analize.

2.1. Metoda emisione spektroskopije

Emisiona spektroskopija ima široku primenu u nauci i tehnici. Rasprostranjenost ovih metoda zasniva se na velikoj osetljivosti za većinu elemenata, dovoljnoj tačnosti za određivanje malih koncentracija elemenata, brzina određivanja i univerzalnost.

Metode emisione spektroskopije uspešno se koriste za analizu čistih materijala, metala, legura i ne provodnika. Takođe, ove metode, posebno kvantometrija, su postale nezamenljive u procesu kontrole proizvodnje gvožđa, čelika i obojenih metala. Spektrohemijske metode se koriste uspešno i za rešavanje različitih geoloških i geochemijskih problema; za geochemijska istraživanja važno je određivanje velikog broja elemenata i njihov kvantitativni odnos u raznim zonama ispitivanog područja. Zatim, proizvodnja nafte i petrohemijska industrija su oblasti gdje se spektrohemijske metode takođe uspešno koriste. Naročito su značajna određivanja tragova elemenata, koji mogu uticati na svojstva katalizatora upotrebljenih u procesu krekinga. Spektrohemijske metode za analizu voda na tragove elemenata široko se koriste za određivanje kvaliteta vode.

Emisiona spektrohemijska analiza kao posebna oblast spektralne analize primenjene specijalno na analitičko-hemijske probleme, bavi se analizom svetlosti u cilju određivanja hemijskog sastava uzorka. Svaki hemijski element može se pogodnom ekscitacijom pobuditi na emisiju karakterističnog spektra i prema tome, svaki se element može dokazati detekcijom specifičnih linija u spektru njegovog uzorka.

Svaka spektralna linija u atomskim spektromima određena je talasnom dužinom (λ) i intenzitetom (I). Talasne dužine spektralnih linija i intenziteti odredjeni su svojstvima atomskog sistema /12/. Frekvencija zračenja koju atom emituje je:

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad (1)$$

gde su E_2 i E_1 ($E_2 > E_1$) unutrašnje energije atoma u pobuđenom i nepobuđenom stanju, h - Plankova konstanta i ν - frekvencija zračenja. Korišćenjem pravila kvantne mehanike sistematizovana su energetska stanja atoma. Količina svetlosne energije frekvencije koju emituju atomi u jednoj sekundi pri prelasku između dva energetska stanja (i) i (k) data je brojem atoma (N) u 1 m^3 i verovatnoćom prelaza (A_{ik}) prema jednačini (2):

$$I_{ik} = N_i A_{ik} h \nu_{ik} \quad (2)$$

Da bi atomi emitovali ovu energiju, potrebno je prevesti ih iz stanja sa najmanjom energijom u pobuđeno stanje. Ovo prevodenje kod većine spektrohemijskih izvora (luk, varnica itd.) obezbeđuje se sudarima sa elektronima. U mnogim slučajevima mehanizam ekscitacije je termički, a raspodjela atoma po nivoima određena je Boltzmanovim zakonom.

$$N_i = \frac{g_i}{g_0} N_0 e^{-E_i/kT} \quad (3)$$

gde su: E_i - energija pobuđenog nivoa, T - ravnotežna temperatura plazme izvora, g_i i N_0 - statističke težine gornjeg i normalnog stanja, N_i i N_0 - broj atoma u gornjem i osnovnom stanju. Iz jednačine (3) se vidi da se pri prelasku na termove sa višom energijom ekscitacije broj eksitiranih atoma brzo smanjuje, kao i verovatnoća prelaza (A_{ik}).

U saglasnosti sa ovim prva linija je uvek najintenzivnija /rezonantna linija/.

Izvori zračenja koji se koriste u spektroskopiji služe za prevodenje probe iz kondenzovane faze u gasnu i za eksitaciju spektralne faze. Energija neophodna za isparavanje probe i za eksitaciju spektra obezbjeđuje se ili električnim pražnjenjem između elektroda ili se oslobađa pri sagorevanju. Svaki od ovih izvora ima posebna svojstva. U savremenoj analitičkoj praksi kao eksitacioni izvori pretežno se koriste plamen, električni luk i električna kondenzovana varnica.

Svaki od ovih tipova može se javiti u velikom broju varijanti koje su uvek prilagođene praktičnim zahtjevima izvesne metode.

Od mnogobrojnih varijanti električnog pražnjenja kao najbolji su se pokazali indukcioni plamenik /13, 14/ i stabilizovani luk /15, 16/.

U ovom radu za određivanje bakra, gvožda, kadmijuma, hroma, mangana, nikla, i cinka korišćen je stabilizovani plazma luk sa horizontalnim lučnim stubom. Uspešna analitička primena stabilizovanog plazma luka zasniva se na posebnim ekscitacionim osobinama stabilnog pražnjenja u atmosferi argona puferovanog alkalnim metalima. Ovakav izvor omogućava direktno uvođenje rastvora u zonu pražnjenja, stabilnost plamena i dobre osobine luka. Stabilizovani plazma luk sa horizontalnim lučnim stubom /17/ korišćen u ovom radu prikazan je na slici 4. Kod ovog izvora koristi se metoda stabilizacije vrtložnom strujom gasa /12/. Metoda se zasniva na različitom delovanju centrifugalnim sila na lučni stub koji ima višu temperaturu, a time i manju gustinu od okolnog hladnijeg gasa. Luk se formira u horizontalnoj ravni između ugijene katode (2) i grafitne anode (6), pri naponu od oko 300 V i 6A. Lučni stub usled dejstva stabilizujućih otvora na segmentima (1, 4 i 8) i dejstva struje argona prima oblik kao na slici 4 (7). Aerosol uzorka uvodi se u centralni segment (8) koji se ne hlađi vodom, za razliku od drugih segmenata. Za vreme grejanja luka ovaj segment se nalazi na povišenoj temperaturi, što sprečava kondenzovanje aerosola u njegovoj unutrašnjosti. U toku rada luka uspostavlja se stacionarna prostorna raspodela elemenata iz rastvora. U centralnoj zoni emituju se linije argona i kontinualno zračenje. U zavisnosti od ionizacionog potencijala elementi se raspoređuju u raznim zonama lučnog stuba, što omogućuje selektivno odabiranje zone sa optimalnom emisijom elementa koji se ispituje.

Uz ovaj optički multivibrator, u sklopu istog optičkog spektrografa PGS-2, Carl Zeiss Jena, sa dodatkom za fotelektricnu detekciju se jedno izlaznim razresom. Optički multivibrator spektrografa PGS-2 data je na slići 6. Izradi protaze kroz koju prolazi svetlost, koja ogledala za pravac (3) ka donjem delu optičkog spektrografa (11), nakon čega bivaju paralelno usmerjene na rešetku (13). Pošte difrakcije na rešetki disperzija, zrake padaju na gornji deo konkavnog ogledala (12) i opet se usmerjavaju paralelne zrake, tako da, u ravni amplitudne mreže (14), nastaje spektar.

Za merenje intenziteta fotonuktikalikator IP28 fir-potencijometrijskog reditelja je uveden za potrebe merenja posloču Zeiss Jena.

Relejke upotrebljavaju se u svim određivanjima
trajeva tankih metala do 1200 mm (dijapozija u prvom redu
DIN 35 DIN/EN).

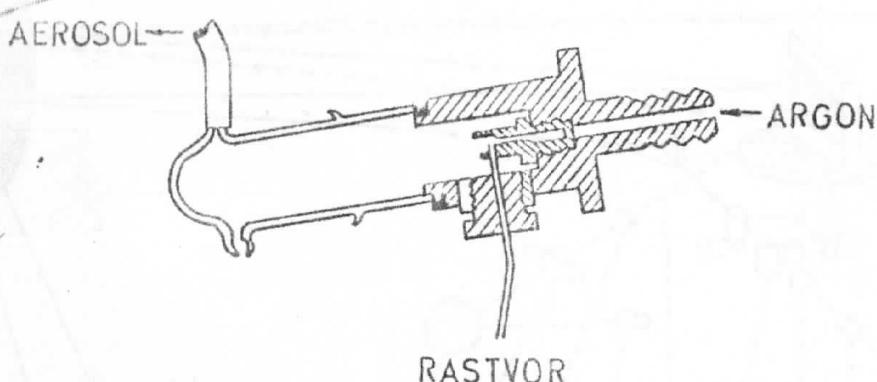
AEROSOL

IZOLATOR
LUČNI STUB

S1. 4. Stabilizovani luk: 1, 4 i 8stabilizujući segmenti, 2 i 6 elektrode, 3 i 5 izolatori, 7 lučni stub

Za dobijanje aerosola uzorka korišten je pneumatski raspršivač ugaonog tipa sa raspršivačkom komorom /18/, prikazan na slici 5.

Telo raspršivača izrađeno je od stakla, a nosač kapilare od tvrdog polivinila. Za raspršivanje se koristi struja argona (protok $6,6 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$), koja nosi aerosol do lučne plazme. Utrošak rastvora je $0,05 \text{ cm}^3/\text{s}$, a efikasnost raspršivača 4%.



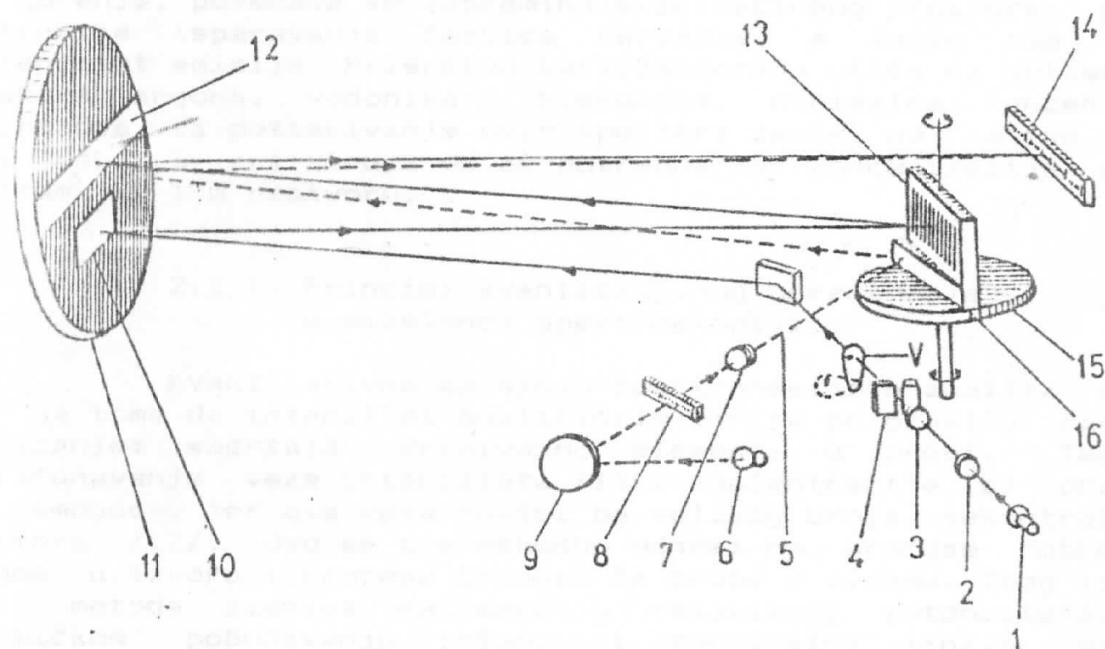
Sl. 5. - Pneumatski raspršivač

Kao monohromator korišten je spektrograf PGS-2, Carl Zeiss Jena, sa dodatkom za fotoelektričnu detekciju sa jednim izlaznim razrezom. Optička shema spektrograфа PGS-2 data je na slici 6. Zraci prolaze kroz razrez (4) preko ogledala za promenu pravca (5) ka donjem delu velikog kvarcnog ogledala (11), nakog čega bivaju paralelno usmereni na refleksionu rešetku (13). Posle difrakcije na rešetki dispergovani snopovi zraka padaju na gornji deo konkavnog ogledala (12), koje opet ujedinjuje paralelne zrake, tako da u ravni fotomultiplikatora (14) iznad rešetke nastaje spektar.

Za merenje intenziteta spektralne emisije korišten je fotomultiplikator 1P28 firme RCA. Anodna struja je merena pomoću potenciometrijskog registratora B1G1, Carl Zeiss Jena, sa osetljivošću 10^{-9} A za punu skalu.

Rešetka upotrebljena pri kvantitativnim određivanjima tragova teških metala ima 1200 n/mm (disperzija u prvom redu $D=0,35 \text{ nm/mm}$).

Izgled pražnjenja mnogo zavisi od toga da li luk gori u čistoj atmosferi ili se u struju gasa uvodi, u vidu aerosola, vodenih rastvora soli nekog elementa. Efekat je utoliko veći ukoliko je niži potencijal elementa koji se uvodi.



S1. 6. - Optička shema spektrograфа PGS-2:

- 1,6 - kolimator
- 2, 3, 7, 9 - sočiva
- 4 - razrez
- 5 - ogledalo
- 8 - skala
- 10, 11, 12 - konkavno ogledalo
- 13 - refleksiona rešetka
- 14 - fotomultiplikator
- 15, 16 - postolje za rešetku

Kontinualnim uvođenjem kalijuma, u vidu kalijum hlorida, nastupa bitna promena u uslovima spektrohemijske eksitacije i spektralne emisije. Uvođenjem kalijuma stabilizuje se gorenje, povećava se zapremina eksitacionog prostora, postiže potpunije isparavanje čestica aerosola, a samim tim i veći intenzitet emisije. Prisustvo kalijumhlorida utiče na potiskivanje spektra argona, vodonika i kiseonika. Minimalna koncentracija neophodna za potiskivanje ovih spektara zavisi od jačine struje pri r_{rau} i pri struji od $6A$ potrebna je koncentracija od $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ KC}$ i u rastvoru.

2.1.1. Principi kvantitativnog određivanja u emisionoj spektroskopiji

Kvantitativna emisiona spektrohemijska analiza zasniva se na tome da intenzitet analitičkih linija po pravilu raste sa povećanjem sadržaja određivanog elementa u probi. Teorijsko izračunavanje veze intenziteta (I) i koncentracije (c) praktično je nemoguće, jer ova veza zavisi od velikog broja nekontrolisanih faktora /12/. Ovo se prevashodno odnosi na procese pobuđivanja atoma u izvoru i procese transporta probe u plazmu. Zbog toga se ova metoda zasniva na merenju relativnog intenziteta. Pri termičkom pobuđivanju intenzitet spektralne linije dat je relacijom (2), a raspodela čestica po energetskim nivoima Boltzmanovim zakonom (3). Iz ove dve relacije sledila je intenzitet linije:

$$I_{ik} = N_o \frac{g_i}{g_o} A_{ik} h \nu_{ik} e^{-E_i/kT} \quad (4)$$

Između koncentracije elementa u probi (c), koja se određuje i broja atoma analiziranog elementa u plazmi N_o , postoji direktna zavisnost.

$$N_o = \alpha c \quad (5)$$

gde koeficijent (α) zavisi od procesa u izvoru, sastava probe i eksperimentalnih uslova. Iz jednačina (4) i (5) dobija se za intenzitet linije:

$$I_{ik} = \alpha c \frac{g_i}{g_o} A_{ik} h \nu_{ik} e^{-E_i/kT} \quad (6)$$

Ovaj izraz može se predstaviti u obliku:

$$I_{ik} = a \times c \quad (7)$$

gde je $a = (g_i/g_o) A_{ik} h\nu^{E_i/kT}$ koeficijent proporcionalnosti, određen rastvorom probe i prirodnom linije. Grafička zavisnost između intenziteta i koncentracije obično se predstavlja u logaritamskom obliku. Logaritmovanjem izraza /7/ dobija se:

$$\log I = \log a + \log c \quad (8)$$

Ovaj izraz predstavljen grafički predstavlja pravu sa nagibom od 45°. Pri povećanju koncentracije rast krive se usporava zbog pojave samoapsorpcije spektralnih linija. Pri tome, između intenziteta i koncentracije postoji relacija, data empirijskom Lomakin-Sheibeovom jednačinom na kojoj je zasnovana emisiona kvantitativna spektrohemijska analiza.

$$I = a c^b \quad (9)$$

Koeficijent (b) karakteriše samoapsorpciju u plazmi. Pri malim koncentracijama (b) je blisko jedinici, a pri većim (b) se smanjuje i približava nuli. Za relativno male intervale koncentracija samoapsorpcija ostaje konstantna.

Uspešnost spektrohemijske analize zavisi od pravilnog izbora analitičkih linija. Po pravilu granica detekcije korištene linije mora ležati ispod željene granice određivanja. Tako se pri određivanju tragova elemenata koriste najosetljivije linije. Pri izboru analitičke linije takođe je važno odsustvo interferentnih linija i samoapsorpcije.

2.2. Metoda apsorpcione spektrofotometrije

Apsorpciona spektrofotometrijska analiza zasniva se na sposobnosti atoma jona i molekula da apsorbuje zračenje. Količina apsorbovanog zračenja je kvantitativna mera za koncentraciju apsorbujuće supstance, a energija apsorbovanog zračenja, data veličinom $\Delta E = h\nu$, određuje prirodu apsorbujuće supstance. Spektrofotometrijska analiza u užem smislu podrazumeva apsorpcionu spektrofotometrijsku analizu monohromatskim zračenjem u UV i vidljivoj oblasti spektra (190 – 1000 nm) /12/.

Po veličini energetskih prelaza u ovoj oblasti spektra nalaze se elektronski prelazi neorganskih jona, atoma i molekula, organskih jona i molekula, kao i kompleksa metala sa neorganskim i organskim molekulima.

Osobina određene supstance da apsorbuje zračenje određenih talasnih dužina (320-1000 nm) naziva se boja komponente, a sama supstanca komponenta. Za postizanje odgovarajućeg intenziteta boje koriste se određene hemijske reakcije (kompleksiranje, oksido-redukcije) koje prevode ispitivanu supstancu u intenzivno obojenu vrstu. Danas postoji čitav niz organskih molekula (spektrofotometrijski reagensi) koji pri reakciji sa anjonima i kationima, a posebno sa jonima metala, daju kompleksna jedinjenja visoke moći apsorpcije, čime se osjetljivost spektrofotometrijske reakcije može povećati 10 do 100 puta. Iz navedenog sledi da se apsorpциона spektrofotometrija bazira na fizičkom fenomenu apsorpcije svetlosti, ali centralno mesto u njoj primeni pripada hemijskim reakcijama - kompleksiraju.

Pri prolazu kroz materiju zračenje se apsorbuje ako njegova frekvencija odgovara energiji koja je potrebna da sistem pređe iz osnovnog energetskog stanja (E) na viši energetski nivo (E').

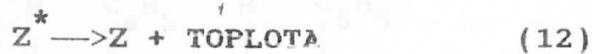
$$E' - E = h\nu \quad (10)$$

Proces apsorpcije zračenja je ireverzibilan. Apsorpcijom monohromatskog zračenja energije $h\nu$, apsorbujuća čestica (Z) prelazi u ekscitovano stanje (Z^*) veće energije



Ekscitovano stanje je nestabilno i za kratko vreme (10^{-8} s) čestica (Z) gubi svoj višak energije i to na tri načina:

- Energija kvanta u UV i vidljivoj oblasti spektra može da dovede do hemijskih promena u supstanci, čime se bavi fotometrija;
- Višak energije može da se izdvoji u obliku zračenja energije $h\nu_1$, ali je ta energija uvek niža od energije upadnog i apsorbovanog zračenja ($h\nu > h\nu_1$). Ovaj proces, luminiscencija, koristi se za analizu mikrokoličina pojedinih jona;
- Čestica u ekscitovanom stanju (Z^*) najčešće predaje višak energije u sudarima sa česticama okoline, tj. gubi energiju u obliku toplote koju predaje sredini:



Procesi navedeni pod (11) i (12) su osnovni procesi apsorpcije svetlosti i oni uslovjavaju primenu apsorpćione spektrofotometrijske analize.

Osnovni zakoni apšorpcione spektrofotometrije su Lambert i Beerov zakon (19). Oni mogu biti obuhvaćeni jedinstvenim izrazima koji izražavaju smanjenje intenziteta monohromatskog zračenja prolaskom kroz rastvor substance koja apsorbuje:

$$\log \frac{I_0}{I} = k c x \text{ ili } \log_e \frac{I_0}{I} = \mu c x$$

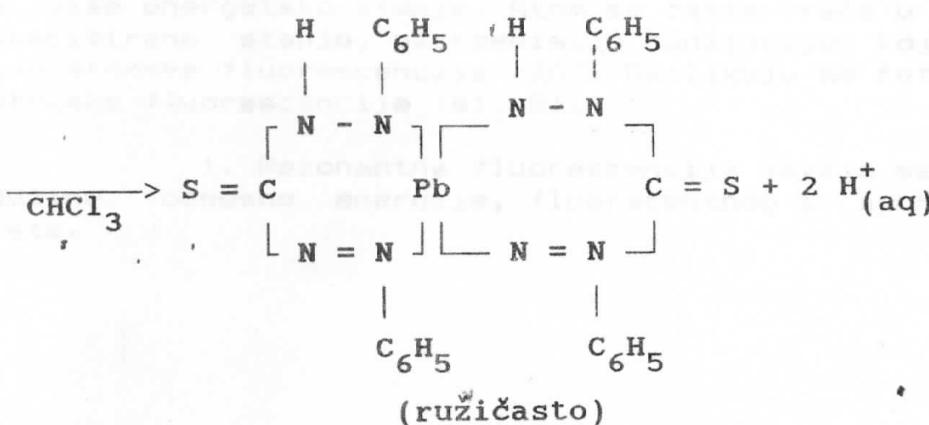
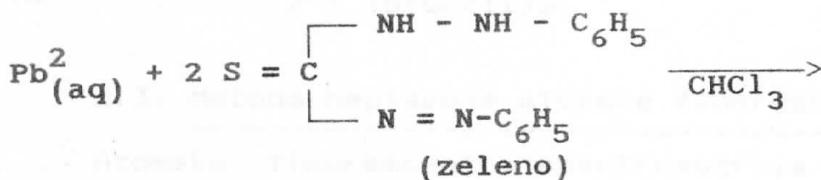
$$I = I_0 e^{-\mu c x} \quad (13)$$

gde su: c - koncentracija, x - debljina sloja, k - ekstinkcioni koeficijent, a I_0 / I je odnos intenziteta zračenja pre i posle prolaska kroz sloj debljine x , μ - apsorpcioni koeficijent.

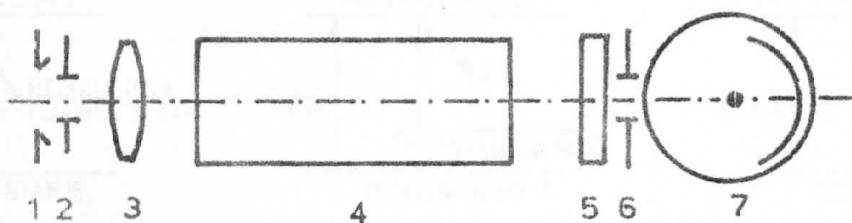
Za spektrometrijska određivanja niza elemenata koristi se uglavnom vidljiva oblast spektra (320 - 900 nm). U ovoj oblasti veliki broj jona nema apsorpcionu traku, te se kompleksiranjem prevode u obojeno jedinjenje.

Spektri nastalih kompleksa, po tipu elektronskog prelaza, mogu biti vrlo različiti u zavisnosti od prirode metalnog jona i prirode kompleksnog liganda. Zbog toga su spektrofotometrijske metode pogodne za određivanje mikro i semimikro-količina pojedinih elemenata.

Iz tih razloga ova metoda je korišćena za određivanje niskih koncentracija olova, uz kompleksiranje sa ditizonom (defenilkarbazon). Ditizon rastvoren u hloroformu ekstrahuje olovu iz slabo alkalnih rastvora. Pri tome je reakcija potpuna i specifična za olovu [3]. Oovo i ditizon u amonijačnom rastvoru cijnida grade kompleks, oloditizonat, koji se rastvara u hloroformu uz pojavu ružičastog obojenja. Intenzitet obojenja organske faze proporcionalan je koncentraciji olova u ispitivanom rastvoru.



Pri radu je korišćen spektrofotometar "SPEKOL - 10", "Iskra" Kranj. "Spekol-10" je radijacioni spektralni jednokanalni fotometar sa skretnom iglom. Kao svetlosni izvor služi jedna volframova lampa. Priklučenje se vrši preko magnetnog stabilizatora napona koji je istovremeno izvor energije za ugradeni pojačivač sa tranzistorima. Volframova lampa se napaja direktno iz mreže preko dodatnog uređaja. Najvažniji deo je monohromator, koji kao disperzionalno sredstvo sadrži preciznu difrakcionu rešetku. Kao prijemnik služi odabrani selenski fotoelement, čija se fotostruja provodi preko tranzistorskog pojačivača do instrumenta za pokazivanje (sl. 7).



Sl. 7. Optička shema spektrofotometra,
"SPEKOL - 10"

- 1 - izlazna pukotina monohromatora
- 2 - razrez blende
- 3 - sočivo
- 4 - kiveta
- 5 - filter
- 6 - blenda
- 7 - fotoćelija

2.3. Metoda neplamene atomske fluorescencije

Atomska fluorescentna spektrometrija (AFS) se zasniva na fenomenu atomske fluorescencije, pri čemu se za atomizaciju može koristiti plamena i neplamena tehnika.

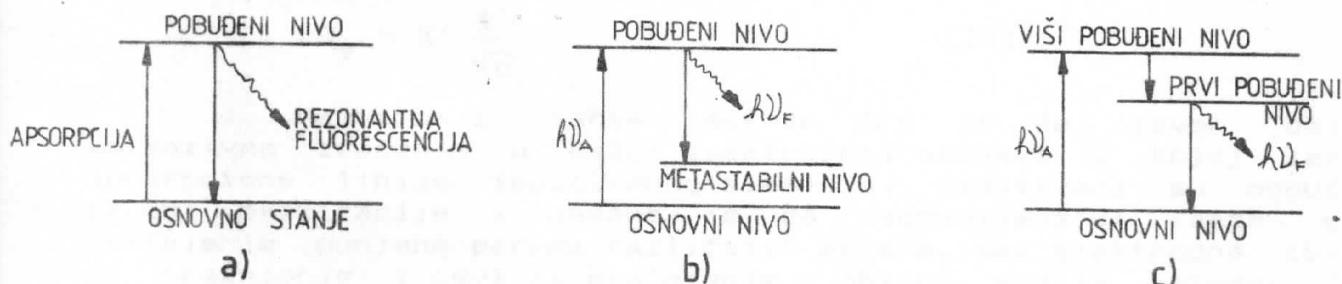
Za metodu AFS specifično je da se atom pobuđuje apsorbovanjem zračenja (fotona), čija frekvencija odgovara prelazu u više energetsko stanje. Atom se zatim vraća u osnovno ili niže eksitirano stanje, uz reemisiju radijacije, koja se manifestuje kao atomska fluorescencija /20/. Razlikuju se četiri osnovna tipa atomske fluorescencije (sl. 8):

1. Rezonantna fluorescencija javlja se kada su talasne dužine, odnosno energije, fluorscentnog i apsorbovanog zračenja iste.

2. Direktno-linijska fluorescencija, koja se javlja kada se valentni elektron eksčitira u više energetsko stanje, odakle se emisijom prelazi na niže metastabilno stanje ($\hbar\nu_f < \hbar\nu_A$) i vraća se neradijacionim procesom u osnovno stanje.

3. Kaskadno-linijska fluorescencija nastaje kada se valentni elektron eksčitira u više energetsko stanje i nakon dezaktivacije fluorescentnom emisijom vraća u osnovno stanje.

4. Senzibilizovana fluorescencija koja nastaje kao rezultat emisije atoma elementa koji nije pobuđen direktno zračenjem, već sudarom sa pobuđenim atomom drugog elementa.



Sl. 8. - Atomske fluorescencije: a) rezonantna;
b) direktno-linijska i c) kaskadno-linijska

Utvrđeno je da na intenzitet fluorescencije (I_F) utiče intenzitet upadnog zračenja (I_0), iznos apsorbovanog dela tog zračenja srazmernog prostornom uglu primarnog zračenja (Ω), kvanta efikasnost fluorescencije date atomske vrste, tj. efikasnost konverzije apsorbovane energije u fluorescentno zračenje (Φ_0) i ukupan broj apsorbujućih atoma, odnosno koncentracija elementa u probi (c):

$$I_F = k I_0 \Omega \Phi_0 c \quad (14)$$

Koefficijent k uključuje niz faktora u vezi eksperimentalne tehnike i uslova rada, a koji su konstantni. Svaki od pomenutih faktora teško je brojno izraziti, te se koncentracija nepoznatog uzorka ne određuje direktno merenjem intenziteta fluorescencije, nego relativnom metodom – konstrukcijom radne krive.

Radna kriva ($I_F = f/c$) konstruiše se za seriju standarda poznate koncentracije. Eksperimentalna radna prava pomerena je u odnosu na tedijsku, koja prolazi kroz koordinantni početak, malo na gore, jer se na intenzitet merene rezonantne linije superponira i zračenje koje potiče od pozadine i rasuta svetlost u unutrašnjosti monohromatora. Taj efekat ne utiče na tačnost metode, jer su "smetnje" podjednake kod svih proba, ali smanjuje absolutnu osetljivost metode. Prema relaciji (14) sledi da se osetljivost detekcije fluorescentnom metodom može poboljšati povećanjem intenziteta upadnog zračenja i brojem prisutnih nepobuđenih atoma koji su u stanju da apsorbuju energiju.

Ovo važi samo za niske koncentracije analita u uzorku, jer je iznad kritične koncentracije moguće tzv. samogašenje, odnosno reasorpcija emitovanog fluorescentnog zračenja. Od te kritične koncentracije linearnost oblika $I_F = f / c$ se narušava i radna kriva dobija oblik:

$$I_F = k' \frac{1}{\sqrt{c}} \quad (15)$$

Najvažniji zahtev metode AFS je da izvor daje intenzivno zračenje u celoj spektralnoj oblasti u kojoj leže apsorpcione linije ispitivanog elementa. Ispitivani su mogući izvori ekscitacije i nađeno je da zadovoljavaju: lampe za pražnjenje punjene parama različitih metala, bez elektrodne cevi za pražnjenje i cevi za pražnjenje u obliku šupljie katode. Za dobijanje slobodnih atoma koriste se plamenovi različitih sagorljivih gasova; međutim, pokazalo se da ni jedan plamen nije idealan atomizer jer je njegova efikasnost rastavljanja na atome mala, a pri tome je podložan mnogim ometajućim efektima. Dalje, atomizacija se može vršiti hemijskom reakcijom prevodenja u hidride, koji se na relativno niskim temperaturama razlažu do metala.

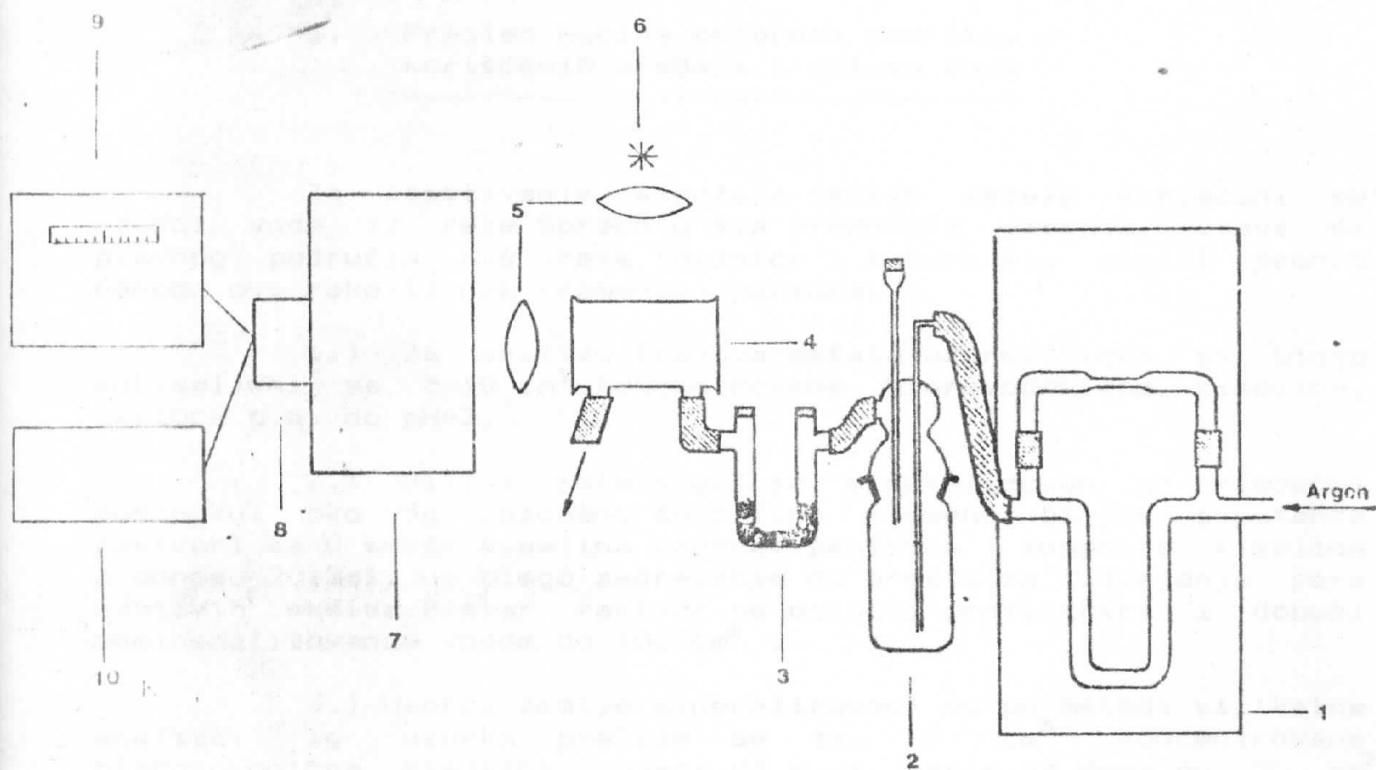
Za atomizaciju žive razvijena je specifična metoda zasovana na mogućnosti luke redukcije žive iz jedinjenja do elementarnog stanja i na njenoj lakoj isparljivosti /21/.

Atomizacija žive u rastvoru vrši se redukcijom sa rastvorom stanoхlorida:



Kako živa ima visok napon pare, može se pomoću struje inertnog gasa preneti u fluorescentnu ćeliju, gde atomi živebivaju eksitovani sa osnovnog $1s_0$ na pobuđeni $3p_1$ nivo, pod dejstvom rezonantnog zračenja živine lampe niskog pritiska. Živina lampa, kao izvor primarnog zračenja, postavlja se pod pravim uglom u odnosu na osu fluorescentne kivete, kako do monohromatora ne bi stiglo direktno (neapsorbovano) zračenje koje emituje lampa. Detekcija rezonantne živine linije (253,7 nm) koju izdvaja monohromator (SPM-2, Carl Zeiss Jena) vrši se fotomultiplikatorom pomoću potenciometrijskog registratora pri stabilisanom naponu od 800 V. Shematski prikaz aparature korištene u ovom radu dat je na slici 9.

- 1. - sistem sodičav;
- 2. - živina lampa;
- 3. - monohromator;
- 4. - fotomultiplikator;
- 5. - stabilizator;
- 6. - potenciometarski registrator.



Sl. 9. - Shema aparature za određivanje žive metodom neplamene AFS:

1. - merač protoka;
2. - redukciona kiveta;
3. - cev za sušenje;
4. - fluorescentna čelija;
5. - sistem sočiva;
6. - živina lampa;
7. - monohromator;
8. - fotomultiplikator;
9. - stabilizator;
10. - potenciometarski registrator.

II - EKSPERIMENTALNI DEO

1. Pregled načina pripreme uzoraka, korišćenih uređaja i uslova rada

Za ispitivanje sadržaja teških metala korišćeni su uzorci vode iz reke Spreče u dva vremenska perioda, useva sa plavnog područja ove reke (pšenice i kukuruza), kao i zemnog nanosa ove reke iz dva vremenska perioda.

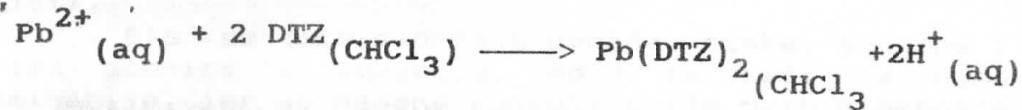
1.) Za analizu tragova metala uzorci voda su blago zakiseljeni sa $5\text{-}10 \text{ cm}^3$ koncentrovane hlorovodonične kiseline, čistoće p.a. do pH=2.

2.) Biljni materijal je mineralizovan po sledećem postupku: oko 5g vazdušno suve fino mlevene biljne supstance rastvoriti se u smeši kiselina azotne, pehlorne i sumporne kiseline u odnosu 20:2:1, uz blago zagrevanje do prestanka izdvajanja para azotovih oksida. Bistar rastvor se ohladi, profiltrira i dopuni demineralizovanom vodom do 100 cm^3 .

3.) Uzorci zemlje mineralizovani su po metodi silikatne analize: 1g uzorka prelije se sa 10 cm^3 koncentrovane hlorovodonične kiseline i upari do suva. Zatim se doda po 20 cm^3 koncentrovane azotne i fluorovodonične kiseline i upati do suva. Postupak se ponavlja dva puta. Nakon toga dodaje se samo konc. azotna kiselina (10 cm^3) i upari do suva. Na kraju se doda još 20 cm^3 konc.azotne kiseline, greje pola sata i doda 25 cm^3 vode, ohladi i razblaži do 100 cm^3 demineralizovanom vodom.

Nakon završenog razaranja u svim uzorcima određen je sadržaj teških metala Zn, Hg, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Fe i Mn. Sadržaji Zn, Cd, Cr, Cu, Ni, Fe i Mn su određeni emisionom spektroskopskom metodom pomoću stabilizovanog lazma luka kao ekscitacionog izvora. Koncentracije ispitivanih elemenata izračunavane su iz analitičkih krivih snimljenih za svaki element, prema uslovima datim u tabeli 1/18/.

Sadržaj olova određen je spektrofotometrijskom metodom ekstrakcijom sa ditizonom u hloroformu. Na uzorak se deluje amonijačnim puferom ($\text{pH} \sim 10$) da se postigne bazna sredina potrebna za ekstrakciju olova sa ditizonom:



Crvena boja hloroformskog sloja, koja je proporcionalna koncentraciji olova u uzorku, meri se pri talasnoj dužini od 520 nm, pomoću spektrofotometra. Granica detekcije ove metode iznosi $0,01 \text{ mg/dm}^3 \text{ Pb}$ sa relativnom greškom merenja od 8%.

Sadržaj žive određen je neplamenom atomskom fluorescentnom tehnikom. Kao ekscitacioni izvor korišćena je živina lampa niskog pritiska PHILIPS No. 93.109; jačina struje kroz lampu je iznosila 0,5 A. Korišćena je rezonantna limija žive na 253,7 nm, izdvojena monohromatorom SPM-2 (Carl Zeiss Jena). Za detekciju je korišćen fotomultiplikator 1P281 potenciometrijski registrator B1G1 (Carl Zeiss Jena). Svakom uzorku je dodata sumporna kiselina (1:1) do pH=1 i 5% kalijumpermanganat do potpunog obojenja uzorka svetloružičastom bojom. Ovim postupkom se rastvaraju elementarna živa, živine soli, kao i organo-živina jedinjenja do Hg^{2+} oblika. Zatim se od svakog uzorka uzme alikvor od 25 cm^3 , poklopi sahatnim stakлом i greje do ključanja. Nakon hlađenja uzorak se kvantitativno prenosi u redukcionu kivetu. Merenjem visine fluorescentnog signala (I_F) za seriju standarda određene koncentracije(c) konstruiše se analitička kriva $I_F = f(c)$. Granica detekcije ove metode je $1 \times 10^{-11} \text{ mg/dm}^3$ žive.

2. Rezultati i diskusija

Praktičan zadatak ovog rada bio je prilagođavanje postojećih metoda atomske emisione spektroskopije, atomske spektrofotometrije i neplamene atomske fluorescencije u rešavanju problema vezanih za praćenje prisustva tragova žive i nekih teških metala u uzorcima sa područja grada Gračanice oko reke Spreče.

Pomoću opisanih sistema, pri uslovima datim u tabeli 1. i uslovima rada meren je intenzitet emisije odabranih spektralnih linija.

Rezultati analiza prikazani su u tabeli 2.

Kao što se vidi iz tabele 2. sadržaj žive je najveći u uzorcima zemlje. Uzorak vode ima u ekstremnom slučaju 50% manju koncentraciju žive, dok usevi sadrže deset puta nižu koncentraciju žive nego voda. Kako je prosečna koncentracija žive u zemljишtu 0,5 ppm, ispitivani uzorci zemljишta nisu kontaminirani živom. Međutim, uzorak vode iz prvog perioda je veoma zagađen živom, što bi moglo biti posledica ulivanja otpadnih voda industrije hlor-a i natrijumhlorida. U normalnim okolosima koncentracija žive u atmosferi je vrlo niska. Međutim, biljke i životinje su u stanju da akumuliraju zнатне količine žive, kao što bi ovde bio slučaj, ali koncentracija žive nakon mesec dana u vodi opada znatno (koncentracija žive se smanjuje za 100 puta). Uzrok ovog pada koncentracije žive mogao bi se objasniti klimatskim prilikama. Te bi se iz ovih rezultata moglo zaključiti da postoji povremen problem zagađenosti vodotoka živom, a da usevi akumuliraju živu iz zemljишta.

Što se tiče sadržaja gvožđa, cinka, mangana i bakra u uzorcima pšenice i kukuruza, može se reći da nema nikakve kontaminacije, jer su nađene koncentracije ovih elemenata u okviru prirodnih sadržaja /22/, kao što se to vidi iz tabele 3.

TAZBA 1. - Potrebiti instrumentelni nivoi za svetlostrojimislu emplizu ispitivanih elemenata pomocu stabilizovanog plasma luka

Element	Formalna konfiguracija	Osnovni energetski nivoi	Tip prelaza	Emissija po budžetu (eV)	I ionizacijski potencijal (eV)	Takocene duzine (nm)	Grenica detecije (nm)
MADIJUT (Ca)	4s ¹⁰ 5s ²	1s ₀	1s ₀ - 1p ₁	5,4	8,99	229,807	0,01
HRON (Cr)	3d ⁵ 4s	7s ₃	7s ₃ - 7p ₄	2,9	6,76	425,435	0,04
BILJAK (C ₁₁)	3d ¹⁰ 4s	2s _{-1/2}	2s _{1/2} - 2p _{-3/2}	3,7	7,72	327,396	0,08
GRUDZJEM (Fe)	3d ⁶ 4s ²	5d ₄	5d ₄ - 5f ₅	3,3	7,87	377,993	0,05
MANGAN (Mn)	3d ⁵ 4s ²	6s _{5/2}	6s _{5/2} - 3p _{7/2}	3,1	7,43	403,075	0,01
KISEL (Si)	3d ⁸ 4s ²	3p ₄	3p ₄ - 3g ₅	3,6	7,63	344,476	0,04
CIT (Zr)	3d ¹⁰ 4s ²	1s ₀	1s ₀ - 1p ₁	5,8	9,39	213,856	0,50

TABELA 2. - Sadržaj polutanih u ispitivanim uzorcima

UZORAK	Konzentracija							Mn
	Zn	Hg	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	
VODA 28.11.89.	0,52 ± 0,03	0,065 ± 0,0032	0,142 ± 0,011	0,130 ± 0,011	0,100 ± 0,004	-	-	0,340 ± 0,017
VODA 13.12.89.	-	4 · 10 ⁻⁴ ± 0,2 · 10 ⁻⁴	0,030 ± 0,002	0,087 ± 0,080	0,080 ± 0,003	-	-	0,30 ± 0,024
PŠENIČA	28,58 ± 1,43	0,006 ± 0,0003	-	0,399 ± 0,032	-	4,396 ± 0,198	-	66,556 ± 3,328
KUKURUZ-1	14,19 ± 0,71	0,012 ± 0,0006	-	1,119 ± 0,089	-	0,799 ± 0,359	-	45,563 ± 1,822
KUKURUZ-2	16,78 ± 0,84	0,006 ± 0,0003	-	-	-	0,799 ± 0,359	-	4,397 ± 0,220
ZEMLJA-1	56,00 ± 2,80	0,124 ± 0,0062	7,000 ± 0,560	18,00 ± 0,900	290,0 ± 13,05	-	220,00 ± 99	3930 ± 396,5
ZEMLJA-2	114,8 ± 5,74	0,118 ± 0,0059	6,932 ± 0,554	22,18 ± 1,109	316,9 ± 14,26	-	217,86 ± 9,8	10299 ± 514,9

Element	Koncentracija u (mg/100 g)			
	Psenica		Kukuruz	
	Prirodni sadrzaj	Nadjeni sadrzaj	Prirodni sadrzaj	Nadjeni sadrzaj
Gvozdje(Fe)	5,0	6,6	3,6	0,4 - 0,8
Cink (Zn)	2,8	2,8	1,7	1,4 - 1,7
Mangan (Mn)	4,0	4,5	0,7	0,4 - 0,5
Bakar (Cu)	0,7	0,4	0,5	0,08

Iz dobijenih rezultata se primećuje i povećana koncentracija kadmijuma i kreće se od 0,13 do 22,18 ppm. Dozvoljena koncentracija prema Pravilniku o vodama je 0,005 ppm, što ukazuje na znatnu kontaminiranost vode kadmijumom (tabela 2). Ovako visoka koncentracija može biti uzrok ispuštanja zagađenih voda, ali i rastvaranja iz zemljišta koje takođe ima visok sadržaj kadmijuma, što je i verovatnije jer i usevi imaju znatne količine (oko Ok4 - 1,1 ppm) ovog elementa.

Ustanovljene količine teških metala u svim uzorcima ukazuju na veliku koncentraciju naselja uz vodotok Spreče i nemogućnost vode da podnese sve otpatke koji se izbacuju u nju te postaje zagađena. Dosadašnji koncept kontrole metala u otpadnim vodama putem postavljanja standarda za koncentraciju metala u efluentu nije više dovoljan da bi se osigurala zaštita okoline. Umesto toga treba usvojiti koncept nulte koncentracije u otpadnim vodama kao najsigurniji način kontrole.

Z A K L J U C A K

U radu su primenjene spektrohemiske metode za određivanje tragova metala u uzorcima ekosistema grada Gračanice oko reke Spreče.

- Pokazalo se da su metode pogodne za brzu karakterizaciju voda iz ovog regiona i ustanovljen je promenljiv kvalitet vode reke Spreče u zavisnosti od vremenskih prilika; naročito je izražena promenljivost u koncentraciji cinka, žive, olova, kadmijuma i hroma.

- Sadržaj teških metala u usevima je u okviru njihovog prirodnog sadržaja, izuzetak su živa i kadmijum.

Ovakvi rezultati ispitivanja ukazuju na veliku ozbiljnost problema i potrebu za efikasnim i brzim merama zaštite okoline.

L I T E R A T U R A

1. Majdandzic, F., Zastita i unapredjenje covekove sredine, 1,9 (1983)
2. Arnautalic, Z., Breljakovic, Z., Zaljita voda '83, 25 (1983)
3. Tuhtar, D., Zagadjenje zraka i vode, Svetlost, Sarajevo (1984)
4. "Studies firm up some metal's role in cancer", Chem. & Eng. News, Jan. 17, p.35 (1977)
5. "Heart disease, cancer, linked to trace metals", Chem. & Eng. News, May 3, p.24 (1976)
6. Morgan, G.B., and Bretthauer, E.N., Anal. Chem. 49, 1210 A (1977)
7. Toxic Metals, Pollution Control and Worker Protection, Noyes Data Corp., New Jersey, U.S.A. (1976)
8. Parker, C.R., and Sandoz, D.P., VIA (Varian Instrument Applications) 7(2), 18 (1973)
9. Miskovic, D., Osnovi zastite zivotne sredine, N.Sad (1981)
10. Warnick, S.L., and Hall, H.L., J.Water Pollution Control Fed., 41, 280 (1969)
11. Mikov, M., Medicina rada, Naucna knjiga, Beograd (1987)
12. Hemijsko tehnoloski prirucnik, Fizicko hemijske metode, Naucna knjiga, Beograd (1985)

13. Dickinson, G.W., Fassel, V.A., Anal. Chem. 41, 1021 (1969)
14. Boumans, P.W.J.M., De Boer, F.J., Spectrochim. Acta 27B, 391 (1972)
15. Marinkovic M., Dimitrijevic, B., Spectrochim. Acta 23B, 257 (1968)
16. Marinkovic, M., Janjic, J., Jankovic, D., Jugoslovensko pronalazstvo 91, 8 (1969)
17. Marinkovic, M., Janjic, J. Jankovic, D., Hemijska ind. 4, 171 (1975)
18. Conkic, Lj., Magistarski rad, Novi Sad (1979)
19. Harison, G.R., Lerd, R.C., Loofbourow, J.R., Prakticna spektroskopija, Naucna knjiga, Beograd (1962)
20. Hemijsko tehnoloski prirucnik, Analitika, Naucna knjiga, Beograd (1985)
21. Janjic, J., Marinkovic, M., Jankovic, D., Conkic, Lj., Zbornik radova Tehnol. fak. 5, 101 (1974)
22. Vucetic, J., Karadzic, J., Gojgic, G., Hem. pregled 4, 97 (1988)