

D-289

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATICKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

Природно-математички факултет
Радна заједница заједничких послова
НОВИ САД

Примљено: 27 -01- 1991			
Орг. јед.	Број	Период	Вредност
03	10/10		

OLIVERA MARKOVIC

ODREĐIVANJE STRONCIJUMA (Sr) U REČNIM VODAMA
POMOĆU STABILIZOVANOG LUKA KAO EKSCITACIONOG IZVORA

/DIPLOMSKI RAD/

Novi Sad, 1992.

Ovim putem želim da izrazim svoju zahvalnost profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu dr Jevremu Janjiću, mentoru i mr Jeleni Kiurski koji su mi pomogli pri izboru teme, u realizaciji eksperimenta i interpretaciji rezultata.

S A D R Ž A J

UVOD	4
OPŠTI DEO	
1. Emisiona spektroskopija	6
1.1. Opšti pojmovi	6
1.2. Pobudivanje atoma	8
1.3. Termičko pobudivanje	9
1.4. Kvantitativna spektrohemidska analiza	10
2. Spektrohemidska moć detekcije i granica detekcije	12
3. Stabilizovani plazma luk sa horizontalnim lučnim stubom kao ekscitacioni izvor i ostali delovi merne aparature	13
3.1. Električni luk	13
3.2. Pneumatski raspršivač	15
3.3. Spektrograf	16
4. Udeo stroncijuma u ekosistemima	18
EKSPERIMENTALNI DEO	
1. Pregled korišćenih uredaja, uslovi rada i priprema rastvora ..	20
1.1. Pregled korišćenih uredaja	20
1.2. Priprema rastvora	20
1.2.1. Priprema standardnih rastvora	20
1.2.2. Priprema uzorka vode	21
2. Rezultati i diskusija	21
2.1. Utvrđivanje optimalnih uslova za direktno kvantitativno određivanje stroncijuma u rastvorima	21
2.2. Uticaj sastava rastvora na intenzitet emisije Sr	22
2.3. Određivanje granice detekcije i greske merenja	25
2.4. Primena stabilizovanog plazma luka na određivanje stroncijuma u rečnim vodama	28
ZAKLJUČAK	30
LITERATURA	31

U V O D

Ekološki problemi svakim danom postaju sve aktuelniji za sve slojeve društva. Očuvanje okoline je jedan od najvažnijih zadataka čovečanstva. Intenziviranje industrije bez dovoljnih mera za očuvanje okoline, svi vidovi transporta, hemijska sredstva u poljoprivredi, niz slučajeva pljačkaške eksploatacije prirodnih resursa, doveli su do zagadenja ne samo posebnih industrijskih regiona, nego i ogromnih teritorija narušavajući hiljadugodišnji ekosistem. Danas na Zemlji ima sve manje teritorija sa nedirnutom, čistom prirodom koje mogu poslužiti kao merilo kojem moramo težiti.

Iz širokog kruga pitanja koje treba rešiti u najkratčem roku, jedno od najvažnijih je stvaranje sistema kontrole stanja cele okoline. U tom globalnom problemu veliku ulogu ima analitička kontrola.

Moderna industrijalizacija uvodi metale i njihova jedinjenja u životnu sredinu, rasprostirući ih iz neprečišćenih voda i minerala. Metalne soli se koriste u terapeutske svrhe u medicini i veterini tokom vekova, ali su čovek i životinje izloženi sada njihovom mnogo jačem dejstvu. Metalna jedinjenja se, takođe, koriste u pesticidima, abrazivnim sredstvima, katalizatorima, nuklearnoj energetici, itd., a na kraju sva dospevaju kao reziduumi u hrani, vodu i vazduh, a tako i do čoveka.

Iz ovih razloga prisustvo stroncijuma u životnoj sredini u malim količinama, njegova hemijska sličnost sa kalcijumom, kao i njegovo opasno zadržavanje u kostima ljudi i životinja, zahteva primenu specifičnih spektrohemihskih metoda za njegovo određivanje u rečnim vodama.

U ovom radu primenjena je metoda atomske emisione spektroskopije sa stabilizovanim lukom kao ekscitacionim izvorom. Spektrohemiska analiza predstavlja specifičnu, osetljivu i brzu metodu za identifikaciju i ispitivanje elemenata u ekološkim materijalima. Njena primena u ovoj oblasti razvila se mnogo poslednjih dvadesetak godina. Ona se zasniva na sposobnosti elektrona i mogućnosti atoma da pređu na viši energetski nivo pod pogodnim eksitacionim uslovima. Promena energije uslovljena ovim prelazom i zavisnost talasne dužine od emitovanog zračenja su karakteristike za svaki element.

S obzirom da rečna voda predstavlja multikomponentni sistem,



a da intenzitet emisije stroncijuma zavisi od mogucih interakcija pojedinih komponenata i pratecih parametara lučne plazme, utvrdeni su optimalni uslovi za direktno kvantitativno odredivanje stroncijuma u vodenim rastvorima. Postignuta granica detekcije i tačnost pokazuju da je metoda primenljiva za analizu dovoljno razblaženih rastvora kao što su rečne vode.

O P S T I D E O

1. EMISIONA SPEKTROSKOPIJA

1.1 Opšti pojmovi

Spektrohemija tehnika primenjuje se za ispitivanje talasnih dužina i intenziteta zračenja koje emituju atomi i molekuli pod različitim uslovima (emisiona spektroskopija) i za proučavanje apsorpcije zračenja koje prolazi kroz materiju u različitim oblicima (apsorpciona spektroskopija) /1/.

Razlikujemo tri vrste emisionih spektara: linijski, trakasti i kontinualni spektri.

Linijski spektri potiču od atoma ili jona koji se nalaze na relativno velikom rastojanju, tako da između dva sudara mogu da zrače kao pojedinci. Ovakve spektre daju gasovi u atomskom stanju pri nižim pritiscima, odnosno slobodni atomi i joni.

Trakasti spektri nastaju pri zračenju ionizovanih ili neionizovanih molekula, ako su ovi molekuli dovoljno udaljeni jedni od drugih, tako da su nezavisni od svojih suseda. Ukupna energija molekula u stacionarnom stanju data je zbirom:

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (1.1.1)$$

E_e - elektronska energija (uslovljena elektronskom konfiguracijom)

E_v - vibraciona ili oscilatorna energija (uslovljena oscilacijama molekula, odnosno atoma u sastavu molekula)

E_r - rotaciona energija (uslovljena rotacijom molekula)

Prilikom elektronskog prelaza kod molekula dolazi do promene oscilatorne i rotacione energije usled čega svaki elektronski prelaz u molekulu daje niz traka koje predstavljaju skup bliskih rotacionih linija. Dakle, trakaste spektre emituju višeatomni molekuli usijanih gasova i para čija temperatura nije dovoljno visoka da bi svi molekuli disocirali u atome i jone.

Kontinualni spektri nastaju zračenjem čvrstih tela i gasova pod visokim pritiskom i na visokoj temperaturi.

Svaka vrsta atoma može da se dovede u stanje da emituje karakteristični niz spektralnih linija ili traka, koje pokazuju prisustvo datih atoma i molekula u izvoru zračenja, a za većinu atomskih linija jačeg intenziteta određen je atom ili ion od koga ove linije potiču. Pošto svaki atom emituje mnoštvo karakterističnih spektralnih linija, jasno je da prisustvo ili odsustvo pojedine vrste atoma može sasvim lako da se odredi nekom spektrohemijском metodom.

Ako se svi uslovi pod kojima atom emituje svetlost drže konstantnim, pri vrlo niskim koncentracijama nekog elementa u datom uzorku, količina svetlosti koju emituju atomi datog elementa upravo je сразмерна broju emitujućih atoma. Ova linearna zavisnost predstavlja vrlo podesnu osnovu za kvantitativnu emisionu spektrohemiju analizu.

Dakle, emisiona spektralna analiza zasniva se na korišćenju fizičkog svojstva supstance koje se sastoji u emisiji zračenja usled pobudivanja. Ako se analizirani rastvor koji sadrži soli nekih metala unese u obliku aerosola u izvor ekscitacije, odigravaju se sledeći procesi:

1. isparavanje rastvarača;
2. prelaz čestica soli u gasno stanje;
3. disocijacija prisutnih molekula soli u gasnoj fazi na atome metala i atome, molekule ili radikale koji nastaju iz kiselinskog ostatka soli;
4. jonizacija atoma;
5. obrazovanje novih gasovitih jedinjenja od atoma metala i molekula ili radikala prisutnih u plazmi;
6. eksitacija atoma metala i molekula obrazovanih jedinjenja usled sudara sa brzim česticama - molekulima i radikalima;
7. zračenje kvanta svetlosti pri prelazu atoma ili molekula na niži energetski nivo ili u normalno stanje /2/.

1.2. Pobudivanje atoma

U normalnom stanju atom se nalazi na osnovnom energetskom nivou i ima minimalnu energiju. Da bi emitovao zračenje mora biti preveden iz osnovnog stanja u jedno od stanja sa višom energijom, tj. mora biti pobuden. Pobudivanje atoma dešava se samo kada mu se dovede energija spolja, a ova neophodna energija za pobudivanje naziva se potencijal pobudivanja. Energija neophodna da od atoma otkine njegov spoljni elektron naziva se potencijal ionizacije.

Atomi, kao i druge čestice u gasu (molekuli, joni i elektroni), nalaze se u neprekidnom haotičnom kretanju i pri uzajamnim sudarima predaju jedni drugima energiju. Pri tome su moguća dva slučaja. U prvom slučaju, pri sudaru atoma sa nekom od čestica dolazi samo do promene kinetičke energije atoma, ali se on pri tome ne pobuduje. Ovakvi sudari nazivaju se elastičnim. U drugom slučaju, pri sudaru sva ili samo deo kinetičke energije koju je atom dobio od čestice sa kojom se sudario, odlazi na povećanje unutrašnje energije atoma, pa dolazi do njegovog prelaza na viši energetski nivo, tj. do pobudivanja. Sudari ove vrste nazivaju se neelastičnim.

Kinetička energija čestica koje pobuduju atom mora zadovoljiti relaciju:

$$E_{kin} \geq E_n - E_0 \quad (1.2.1)$$

E_0 - energija osnovnog stanja atoma

E_n - energija nekog od pobudnih stanja atoma

U plazmi izvora su prisutne čestice sa najrazličitijim vrednostima kinetičke energije i zato se kao rezultat sudara javljaju prelazi na različite nivoe. U većini slučajeva atom se u ekscitovanom stanju ne nalazi dugo (10^{-8} s). Ako za to vreme atom ne izgubi energiju u sudaru, elektron se spontano vraća na nižu orbitu, pri čemu se oslobada kvant svetlosne energije.

$$h \cdot \nu_{mn} = E_m - E_n \quad (1.2.2)$$

E_m - energija atoma u eksitovanom stanju

E_n - energija atoma u konačnom stanju

h - Plankova konstanta ($h=6.62 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$)

ν_{mn} - frekvencija zračenja

Svakoj spektralnoj liniji odgovara prelaz elektrona sa određene orbite (koja odgovara eksitovanom stanju) na nižu orbitu. Zračenje koje odgovara prelazu elektrona na najnižu orbitu sa njoj najbliže orbite, zove se rezonantno zračenje /2/.

Kod izvora koji se koriste za pobudivanje spektara u spektrohemijskoj analizi razlikujemo tri tipa pobudivanja:

- a) termičko,
- b) električno, i
- c) fotonsko.

1.3. Termičko pobudivanje

Plamen, luk i varnica su izvori u kojima se javlja termičko pobudivanje.

Pobudivanje predajom kinetičke energije može se izvršiti zagrevanjem gasa do dovoljno visoke temperaturre. Ukoliko je temperatura gasa viša, čestice gase se brže kreću i imaju veću kinetičku energiju, pa su i neelastični sudari utoliko češći.

Srednja kinetička energija čestica (\bar{E}) u gasu odredena je njegovom temperaturom. Ona se može izračunati pri posmatranju kretanja u jednoj ravni po formuli /3/:

$$\bar{E} = k \cdot T \quad (1.3.1)$$

T - apsolutna temperatura gase

k - konstanta Boltzmana ($k=8.616 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$)

Ustvari, u gasu atomi i molekuli imaju različite kinetičke energije i, pri običnim pritiscima, dešava se veliki broj sudara što dovodi do preraspodele energije između čestica, a kao rezultat ovog procesa uspostavlja se termodinamička ravnoteža pri kojoj broj čestica sa datom energijom ostaje konstantan. Samo u ovom slučaju se možemo koristiti gornjom formulom.

Pri uslovima termodinamičke ravnoteže nastaje takođe ravnoteža između procesa pobudivanja čestica i njihovog prelaska u normalno stanje. Ukoliko je veći potencijal pobudivanja, utoliko se manji broj čestica nalazi u pobudenom stanju pri datoј temperaturi T , zajedničkoj za sve čestice. Broj pobuđenih atoma u ovim uslovima dat je jednačinom Boltzmana /3/:

$$N_m = N_o \cdot \frac{g_m}{g_o} \cdot \exp(-E_m/kT) \quad (1.3.2)$$

N_m , N_o - koncentracija atoma u pobudenom i normalnom stanju

g_m , g_o - statističke težine pobudenog i normalnog stanja

E_m - energija datog nivoa

T - ravnotežna temperatura plazme izvora

k - Boltzmanova konstanta

Dakle, kada se u datoј grupi atoma uspostavi termodinamička ravnoteža, broj atoma na različitim energetskim nivoima eksponencijalno opada sa visinom tih nivoa, a eksponencijalno raste sa povišenjem temperature, što znači da povećanjem temperature raste i broj atoma koji mogu da ostvare prelaz na niže nivoe.

1.4. Kvantitativna spektrohemiska analiza

Intenzitet zračenja I_{mn} pri prelazu između dva energetska stanja dat je relacijom /3/:

$$I_{mn} = N_m \cdot A_{mn} \cdot h \cdot \nu_{mn} \quad (1.4.1)$$

N_m - broj atoma u jedinici zapremine koji zrače

A_{mn} - verovatnoća spontanog zračenja

$h\nu_{mn}$ - energija izračenog kvanta

Pri termičkom mehanizmu pobudivanja N_m je određeno Boltzmanovom formulom (1.3.2) pa izraz (1.4.1) ima oblik:

$$I_{mn} = N_o \cdot \frac{g_m}{g_n} \cdot A_{mn} \cdot h \cdot \nu_{mn} \cdot \exp(-E_m/kT) \quad (1.4.2)$$

Iz gornje jednačine jasno je da se povećanjem temperature T povećava i intenzitet spektralnih linija zbog brzog porasta množitelja $\exp(-E_m/kT)$. Međutim, ovo povećanje intenziteta zračenja ide do neke odredene vrednosti kada počinje da opada zbog ionizacije atoma, posledica čega je smanjenje koncentracije atoma metala, pa prema tome i intenzitet zračenja opada. Iz jednačine (1.4.2) se vidi da intenzitet spektralnih linija raste proporcionalno koncentraciji nepobudnih atoma N_o (ovo važi samo za male koncentracije).

Međutim, za određivanje datog elementa, tj. u analitičke svrhe je potrebno znati kako zavisi intenzitet linija od koncentracije elementa u probi (c). Da bi dobili ovu zavisnost treba naći vezu između koncentracije datog elementa u plazmi N_o i koncentracije elementa u probi, tj.:

$$N_o = \alpha \cdot c \quad (1.4.3)$$

α - koeficijent koji zavisi od procesa u izvoru, sastava probe i uslova eksperimenta /3/.

Za intenzitet linije se sada dobija izraz:

$$I_{mn} = \alpha \cdot c \cdot \frac{g_m}{g_n} \cdot A_{mn} \cdot h \cdot \nu_{mn} \cdot \exp(-E_m/kT) \quad (1.4.4)$$

koji se može predstaviti u ovom obliku:

$$I_{mn} = a \cdot c \quad (1.4.5)$$

gde je: $a = \alpha \cdot (g_m/g_n) \cdot A_{mn} \cdot h \cdot \nu_{mn} \cdot \exp(-E_m/kT)$ koeficijent proporcionalnosti određen sastavom probe i prirodom linije. Grafička zavisnost između intenziteta i koncentracije obično se predstavlja u logaritamskom obliku. Logaritmovanjem jednačine (1.4.5) dobija se /3/:

$$\log I = \log a + \log c \quad (1.4.6)$$

Ovaj izraz grafički predstavlja pravu sa nagibom od 45° . Sa povećanjem koncentracije rast krive se usporava što se objašnjava pojavom koja se naziva samoapsorpcija spektralnih linija. Razlog nastajanja samoapsorpcije je činjenica da se svetlost u plazmi ne

samo emituje nego i apsorbuje, pri čemu je apsorpcija utoliko veća ukoliko je koncentracija veća.

Pri pojavi samoapsorpcije, između intenziteta i koncentracije postoji relacija data empirijskom Lomakin-Sheibeovom jednačinom na kojoj je zasnovana emisiona kvantitativna spektrohemijска analiza:

$$I = a \cdot c^b \quad (1.4.7)$$

b - koeficijent koji karakteriše samoapsorpciju. Pri malim koncentracijama ovaj koeficijent je blizak jedinici, a pri većim se smanjuje i približava nuli. Za relativno male intervale koncentracije samoapsorpcija ostaje konstantna.

Za kvantitativnu spektrohemiju analizu biraju se linije koje su dovoljno osetljive za rad u zadatom intervalu koncentracija.

2. SPEKTROHEMIJSKA MOĆ DETEKCIJE I GRANICA DETEKCIJE

Dokazivanje i kvantitativno određivanje elemenata metodama emisione spektrohemijске analize sastoji se u merenju intenziteta analitičke spektralne linije nad kontinualnim fonom spektra. Ako se pode od ove činjenice, moć detekcije je ograničena što se manifestuje u nepostojanosti same linije i fona na kojem se ona nalazi. Razlog fluktuacije za vreme merenja je kvantni karakter emisije linije i fona, kao i fluktuacije u izvoru (promene jačine struje, prostorne stabilnosti, unošenje treće supstance itd.).

Pri određivanju malih koncentracija, merenje je uvek praćeno nekom greškom te se postavlja pitanje pouzdanosti rezultata.

Statistički pojam granice detekcije uvodi analitički nivo fluktuacije. Fluktuacija deluje već kada se analiza primeni na slepu probu. Uzroci koji određuju fluktuaciju u slepoj probi mogu da budu različiti. Trenutna veličina odstupanja od srednje vrednosti ne može da se odredi i predviđi teorijski, nego se izučava iz niza takvih eksperimenata i razvija model ponašanja fluktuacija. Odabere se jedan nivo koji fluktuacije retko dosežu i smatra se da je, ukoliko se on prevaziđe, u probi prisutna ispitivana supstanca /4/.

Iz određenog broja analiza slepih proba nalazi se vrednost x_{s1} , a obradom \bar{x}_{s1} i standardna devijacija $\sigma_{s1}/4$.

U ovom radu je korišćen Kaiserov kriterijum /5/ dovoljne sigurnosti dokaza nekog elementa. Kaiserov kriterijum zahteva da razlika između izmerene veličine x i srednje vrednosti pozadinskog intenziteta u spektru slepe probe \bar{x}_{s1} (na talasnoj dužini ispitivanog elementa) bude k puta veća od standardne devijacije pozadinskog intenziteta:

$$x - \bar{x}_{s1} > k \cdot \sigma_{s1}$$

x - intenzitet ispitivane linije

\bar{x}_{s1} - srednja vrednost intenziteta pozadine

Za spektrohemiju moć detekcije, sem intenziteta linije, bitan je i odnos intenziteta linije prema fluktacijama pozadinskog intenziteta.

Faktor k se odreduje statističkim faktorom pouzdanosti. Za pouzdanost dokazivanja od 99.86%, k ima vrednost 3, pa je:

$$x = \bar{x}_{s1} \pm 3 \cdot \sigma_{s1}$$

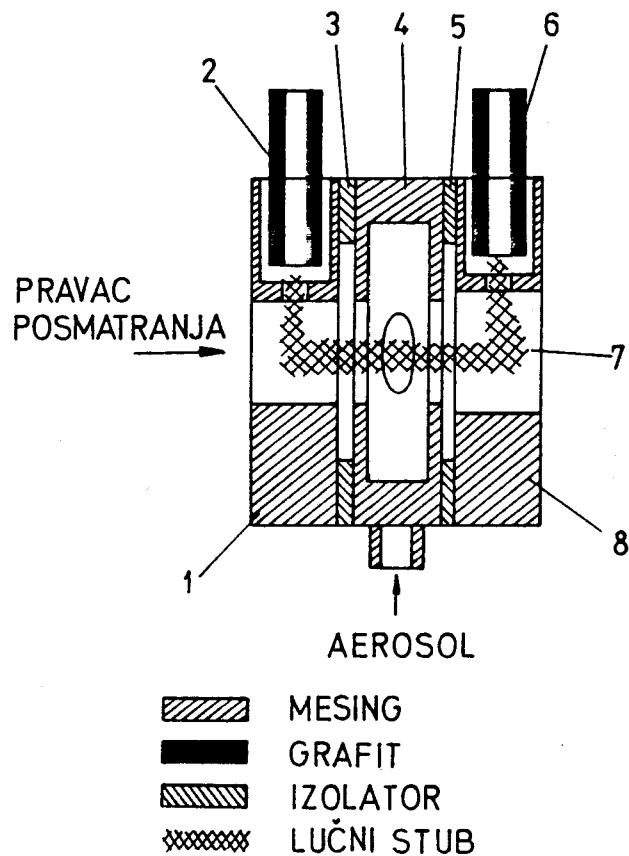
Analitički rezultati blizu granice detekcije usled rasejavaњa nisu sigurni. Ako se dobije vrednost $x > \bar{x}_{s1} + 3 \cdot \sigma_{s1}$ i koncentracija $c > c_c$, može da se kaže da je analizirana supstanca sigurno detektovana.

3. STABILIZOVANI PLAZMA LUK SA HORIZONTALNIM LUČNIM STUBOM KAO EKSCITACIONI IZVOR I OSTALI DELOVI MERNE APARATURE

3.1. Električni luk

U ovom radu je za određivanje stroncijuma u vodama na osnovu emisionih spektara kao ekscitacioni izvor korišćen stabilizovani plazma luk sa horizontalnim lučnim stubom /6/. Osnovni delovi ovog električnog luka su prikazani na slici 1. Uredaj se sastoji od mesinganih segmenata električno izolovanih i hlađenih vodom. Luk gori

izmedu ugljene katode (2) i grafitne anode (6). Lučni stub je označen brojem (7). On poprima oblik prikazan na slici usled dejstva stabilizujućeg otvora na segmentima (1, 4, 8) i dejstva stabilizuju-

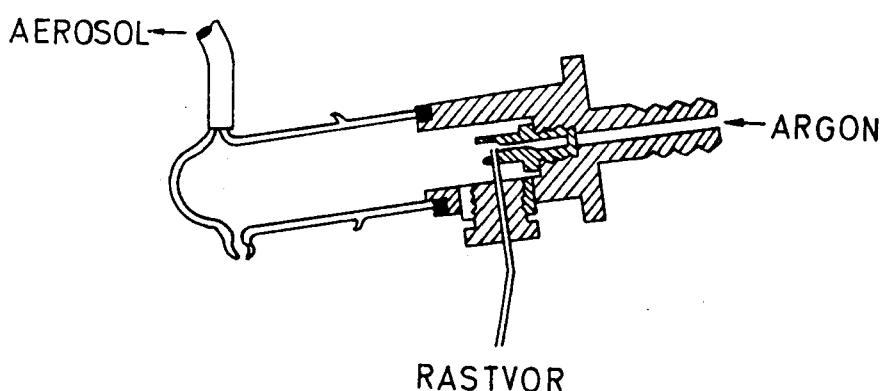


Slika 1. Stabilizovani luk: 1, 4, 8 - stabilizujući segmenti;
2, 6 - elektrode; 3, 5 - izolatori;
7 - lučni stub.

ćeg gasa, odnosno aerosola. Aerosol uzorka se uvodi tangencijalno u centralni segment koji je teflonom (3, 5) izolovan od ostalih delova i ne hlađi se vodom. Za vreme rada luka ovaj segment se nalazi na povišenoj temperaturi i zbog toga ne dolazi do kondenzovanja kapljica aerosola u njegovoј unutrašnjosti. Slaba struja argona se uvodi u sekciјe izvora neposredno oko elektroda da bi se spričilo njihovo trošenje /4/.

3.2. Pneumatski raspršivač

U ovom radu je korišćen pneumatski raspršivač sa raspršivačkom komorom prikazan na slici 2. Telo raspršivača je izrađeno od stakla, a nosač kapilare od tvrdog polivinila. Raspršivanje se vrši pomoću mehaničke energije argona koji ujedno služi i kao stabilizujući gas. Pomoću argona se i transportuje aerosol do lučne plazme.



Slika 2. Pneumatski raspršivač

Argon se koristi zato što ostavlja nepokrivena trakama široka spektralna područja koja mogu da se koriste u spektroanalitičke svrhe. U atmosferi vazduha, azota i ugljen-dioksida znatna spektralna područja su prekrivena molekulskim trakama.

Analizirana supstanca se neprekidno uvodi u plazmu. Ovaj način se često koristi u spektrohemiskoj analizi jer obezbeđuje dosta dobru reproducibilnost rezultata, pojednostavljuje i dozvoljava automatizaciju osnovnih operacija analiza /4/.

Nedostatak ovakvog unošenja uzorka su dosta velike količine supstance potrebne za analizu jer je koeficijent iskorišćenja probe mali (na temperaturama višim od 5000 K usled otpora koji pruža visokotemperaturna plazma pri prodiranju u njenu unutrašnjost).

Pri neprekidnom uvođenju supstance u plazmu u obliku rastvora potrebno je da se ostvari stabilna plazma veće zapreme, kako bi se vreme boravka čestice u plazmi produžilo. Na vreme boravka utiču

transportni procesi, procesi isparavanja probe i karakteristike izvora ekscitacije /4/.

Pomenuti fenomeni, kao i sastav samog rastvora koji se unosi u zonu pražnjenja, utiču na intenzitet spektralnih linija.

Strana supstanca koja se dodaje ispitivanom rastvoru može imati različit uticaj na intenzitet zračenja.

- 1) Dodatna supstanca može i sama zračiti upravo u ovoj spektralnoj oblasti u kojoj se nalazi analitička linija određivanog elementa.
- 2) Dodatna supstanca može da izmeni režim rada raspršivača, tj. da prouzrokuje promenu količine i veličine čestica obrazovanog aerosola. Na taj način se menja količina supstance koja se unosi u zonu pražnjenja pa, prema tome, i intenzitet zračenja.
- 3) Dodatna supstanca može da utiče i na procese koji se odigravaju u plazmi: na isparavanje soli iz čestica aerosola, disocijaciju njenih para i ionizaciju atoma. Tako dodatna supstanca utiče na koncentraciju atoma metala u plazmi.

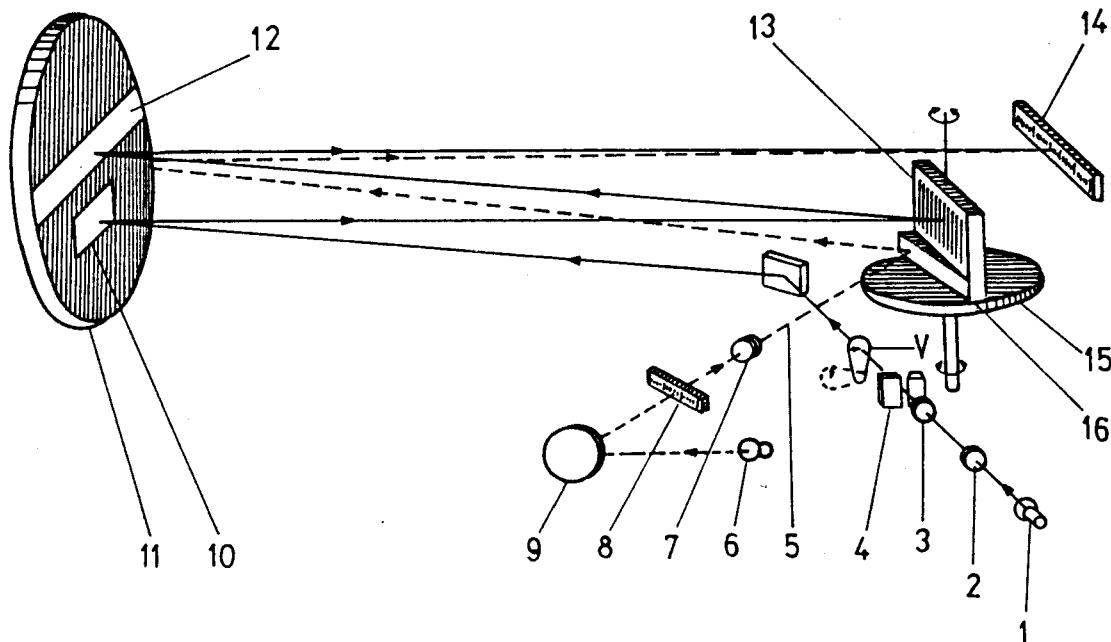
Ulogu strane supstance mogu da igraju dodati elementi sa niskim potencijalom jonizacije, kao i druge supstance koje hemijski mogu da reaguju međusobno ili da grade radikale i molekule sa nekim komponentama /4/.

3.3. Spektrograf

U ovom radu je korišćen spektrograf PGS-2. Kao disperzionalni element kod ovog spektralnog uređaja koristi se ravna refleksiona rešetka. Na slici 3. je predstavljen šematski dijagram putanje zraka. Zraci prolaze kroz razrez (4) preko ogledala za promenu pravca (5) ka donjem delu (10) velikog konkavnog ogledala (11) posle čega su 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) nastaje spektar. Rešetka je postavljena tako da mogu da se koriste različite oblasti talasnih dužina i različiti spektralni redovi jednostavnim obrtanjem odnosno podešavanjem ugla rešetke.

Ovakav je raspored veoma efikasan pre svega zato što se sa promenom spektralnih redova difrakcionog spektra ili zamenom rešetke

postiže različita disperzija i moć razlaganja, odnosno različita fizička efikasnost spektra /4/.



Slika 3. Optička šema spektrograфа PGS-2:

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

Difrakciona rešetka se sastoji od velikog broja blisko poređanih ureza. Što je njihov broj veći, teorijski je veća i moć razlaganja rešetke, a ukoliko su urezi bliži jedan drugom utoliko je veća i disperzija rešetke.

Rešetka upotrebljena pri kvantitativnom određivanju stroncijuma ima 1200 ureza po milimetru ($D=0.35\text{nm/mm}$), a površina joj je napravljena od sloja aluminijuma visoke refleksione moći do daleke UV oblasti.

4. UDEO STRONCIJUMA U EKOSISTEMIMA

Prema podacima iz literature /7/, stroncijum i njegova jedinjenja (nitrat, peroksid) se ubrajaju u umereno toksične materije koje mogu da izazovu sem reverzibilnih i ireverzibilne promene na pojedinim organima. Iako su ove promene teže prirode, a delimično i nepovratne, one ne predstavljaju opasnost po sam život, niti dovode do ozbiljnih fizičkih oštećenja pojedinih organa i organizma u celi ni. Rad u prostorijama sa ovakvim materijalima zahteva obaveznu primenu aspiratora (gas-maska) i zaštitnog odela.

Stroncijum je rasprostranjen u zemljinoj kori sa 0.02%, od čega se oko 0.5% pojavljuje u poljoprivrednom zemljištu uz kalcijum /8/. U prirodi se najčešće javlja u obliku minerala: celestin (SrCO_4) i stroncijanit (SrCO_3).

Stroncijum se može okarakterisati kao simulator rasta nekih biljaka /9/, ali se nije pokazao kao esencijalan za druge vrste biljaka i životinja. Tako su Gerlach i Müller /10/ ustanovili širok interval varijacije koncentracija stroncijuma od 0.01 do 0.10 mg/l u životinjskim tkivima bez evidentne akumulacije u organizmu ili tkivima. Tipton i Cook /11/ su dobili sledeće vrednosti koncentracija stroncijuma u organizmu odraslog čoveka: u nadbubrežnoj žlezdi 0.06; u mišicima 0.07; u jetri 0.10; u mozgu 0.12; u srcu 0.15; u bubregu 0.35 i u plućima 0.50 mg/l u odnosu na suvu materiju. U kritičkom osvrту na sadržaj Sr u kravljem mleku, Jury i saradnici /12/ su dali vrednosti od 31 do 65 mg/l u pepelu ili 0.2-0.4 mg/l u punom mleku.

Sadržaj stroncijuma u kostima privlači pažnju zbog afiniteta ovih tkiva prema njemu, kao i pogled na problem zadržavanja (reten cije) Sr-90. Količine stroncijuma odredene u kostima od raznih autora variraju, ali su svi saglasni da se ona povećava sa starošću. Hodges i saradnici /13/ našli su u pepelu kostiju ljudskog fetusa 0.016%, a u kostima odraslog čoveka 0.024% stroncijuma.

Rasprostiranje uticaja radioaktivnosti pojavljuje se u vezi sa određivanjem stroncijuma i odnosa stroncijuma i kalcijuma u prirodnim vodama. Prema standardima SSSR, maksimalno dozvoljena koncentracija stroncijuma u vodi iznosi 2 mg/l /7/.

Spektrografska ispitivanja koncentracije stroncijuma i kal-cijuma u uzorcima vode sa širokog područja oblasti SAD vršili su Alexander i saradnici /14/ uz primenu modifikovane metode bakarne varnice sa molibdenom kao internim standardom i natrijum-hloridom kao puferskim ujednačavačem.

Za određivanje stroncijuma u različitim supstratima prime-njivane su mnoge osetljive metode sa niskom granicom detekcije zasnovane na mikrotalasnoj indukovanoj plazmi (MIP) sa direktnim unošenjem rastvora u plazmu /15/, na injekcionom ubrizgavanju kod ICP /16/, na laserski indukovanoj ionizacionoj spektrometriji u plamenu /17/, na rentgenskoj fluorescenciji (metoda EDXRF*) /18/ i dr.

Kao što se vidi, najčešće se primenjuju indukciono spregnuti plazmeni ekscitatori, što nas je navelo da primenimo stabilizovani plazma luk kao ekscitator za utvrđivanje optimalnih parametara i mogućnosti određivanja stroncijuma u rečnim vodama.

* Energetski disperziona X-fluorescentna analiza

E K S P E R I M E N T A L N I D E O

1. PREGLED KORIŠĆENIH UREDAJA, USLOVI RADA I PRIPREMA RASTVORA

1.1. Pregled korišćenih uredaja

U ovom radu koriscena je sledeća aparatura:

- lučni generator jednosmerne struje (napon u kolu je 240V);
- električni stabilizovani luk sa horizontalnim lučnim stuhom sa grafitnim elektrodama (Ringsdorf Werke RW II);
- pneumatski raspršivač (protok argona $50\text{cm}^3/\text{s}$, utrošak rastvora $0.025\text{cm}^3/\text{s}$, efikasnost raspršivača 3%);
- spektrograf PGS-2 Carl Zeiss, Jena, sa ravnom rešetkom (sa 1200n/mm) i širinom izlaznog razreza 0.03mm ;
- fotomultiplikator, tip 1P28, proizvodnja RCA (spektralna osetljivost $210\text{-}670\text{nm}$, tamna struja 10^{-13}A , ukupni napon 1250V , koeficijent pojačanja 10^7);
- potenciometarski registrator B1G1, osetljivost pri punom otklonu 10^{-9}A (vremenska konstanta 1s).

1.2. Priprema rastvora

1.2.1. Priprema standardnih rastvora

Serija standardnih rastvora pripremana je razblaživanjem osnovnih standarda metala koncentracije 1000 mg/l (proizvodnje BDH-Engleska). Potrebne koncentracije rastvora dobijene su mešanjem sa 1M rastvorom KCl . Kalijum-hlorid se dodaje u rastvore kao ionizacioni puffer pre analize, jer kalijum kao element sa niskim ionizacionim potencijalom poboljšava karakteristike plazme. Unošenjem kalijum-hlorida stabilizuje se gorenje, povećava zapremina ekscitacionog prostora i postiže potpunije isparavanje čestica aerosola, a samim tim i veći intenzitet emisije.

Za ispitivanje referentnih uticaja kalcijuma i aluminijsuma, odredenim alikvotima standardnih rastvora stroncijuma, koncentracija $1; 5$ i 10 mg/l , dodavani su odredni alikvoti interferentnih metala, tako da u zapremini od 25cm^3 daju (u smesi sa 1M KC1) koncentracije od $0.1; 0.5; 1; 5; 10; 50; 100; 250$ i 500 mg/l ovih elemenata.

1.2.2. Priprema uzorka vode

Uzorci vode su odmah nakon uzorkovanja zakišeljeni hlorovodoničnom kiselinom do pH=2 zbog povećanja stabilnosti uzorka. Uzorcima vode je dodavan 1M rastvor KCl u odnosu 1:1, te je faktor razblaženja uzorka FR=2.

2. REZULTATI I DISKUSIJA

2.1. Utvrđivanje optimalnih uslova za direktno kvantitativno određivanje stroncijuma u rastvorima

Analizom koncentracione osetljivosti za intenzivne spektralne linije neutralnog atoma stroncijuma na 483.21nm, 460.73nm, 421.55nm i 407.71nm, pokazalo se da je odnos priraštaja relativnog intenziteta emisije i koncentracije najveći kod linije na 460.73nm. Ova linija odgovara spektralnom prelazu $^1S_0 \rightarrow ^1P_1^o$ i korišćena je kao analitička linija pri svim daljim merenjima.

Linearna relacija između intenziteta emisije i koncentracije stroncijuma dobija se prema ustanovljenim operativnim uslovima datim u tabeli 1.

Tabela 1. Optimalni uslovi određivanja stroncijuma

Osnovno stanje atoma Sr	1S_0
Tip prelaza korišćenog u radu	$^1S_0 \rightarrow ^1P_1^o$
Energija pobudivanja prelaza	2.70 [eV]
Prvi jonizacioni potencijal	5.69 [eV]
Talasna dužina	460.73 [nm]
Disperzija	0.353 [nm/mm]
Širina razreza	0.03 [mm]
Jačina struje	9 [A]
Napon na fotomultiplikatoru	0.8 [kV]
Protok argona	50 [cm^3/s]

U cilju postizanja maksimalne osetljivosti i reproducibilnosti ispitani je uticaj promene jačine struje, kao parametra od kojeg direktno zavisi temperatura izvora, na relativan intenzitet emisije. Ustanovljen je maksimum od 9 A (slika 1.), tako da su dalja merenja vršena pri struji od 9 A ($\lambda=460.73\text{nm}$).

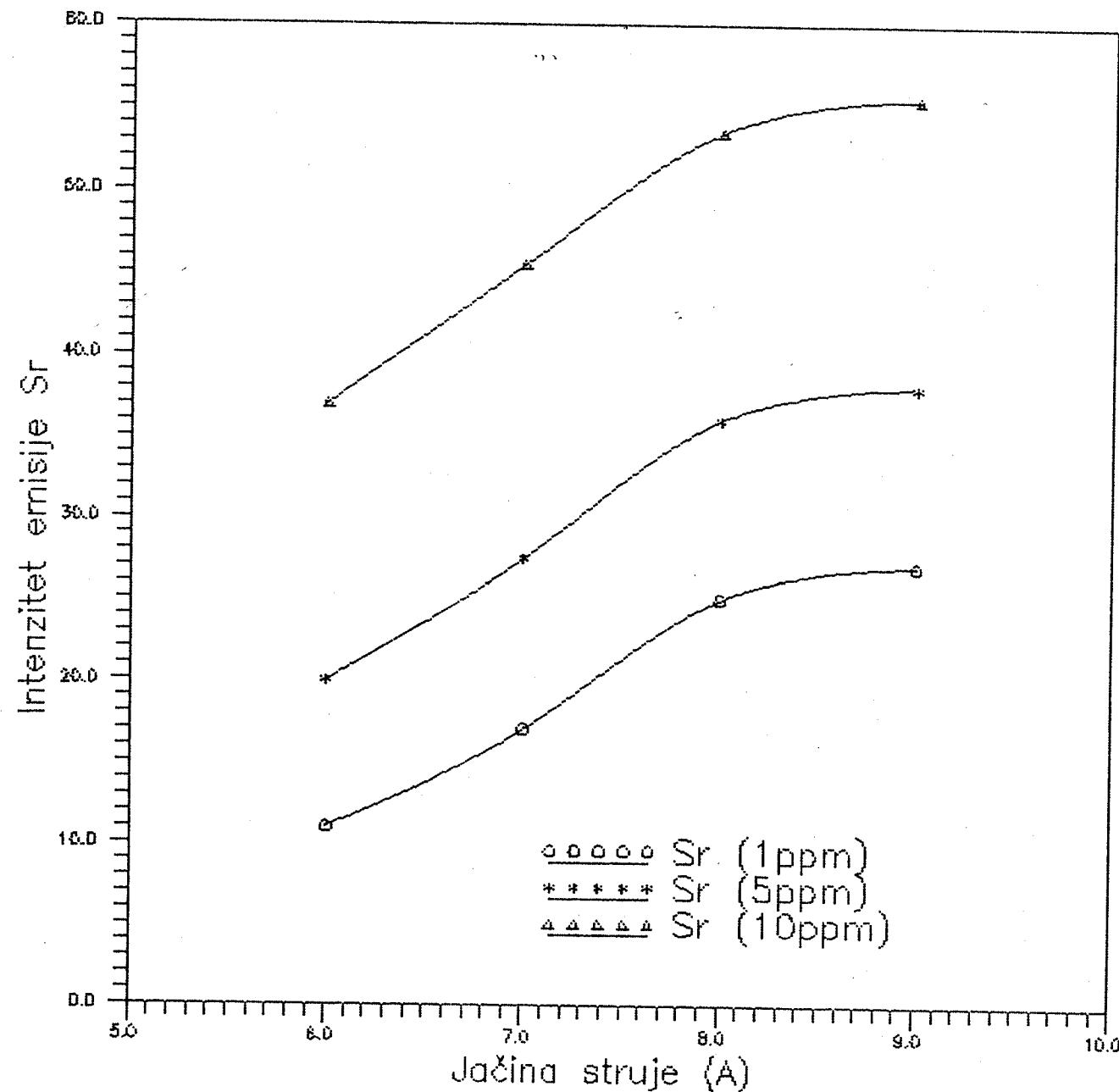
Primenom metode direktne kalibracije i grafičkim predstavljanjem zavisnosti relativnog intenziteta emisije od koncentracije analita ustanovljena je linearost u koncentracionom opsegu od 0.05 do 1.0 mg/l stroncijuma (slika 2.).

2.2. Uticaj sastava rastvora na intenzitet emisije stroncijuma

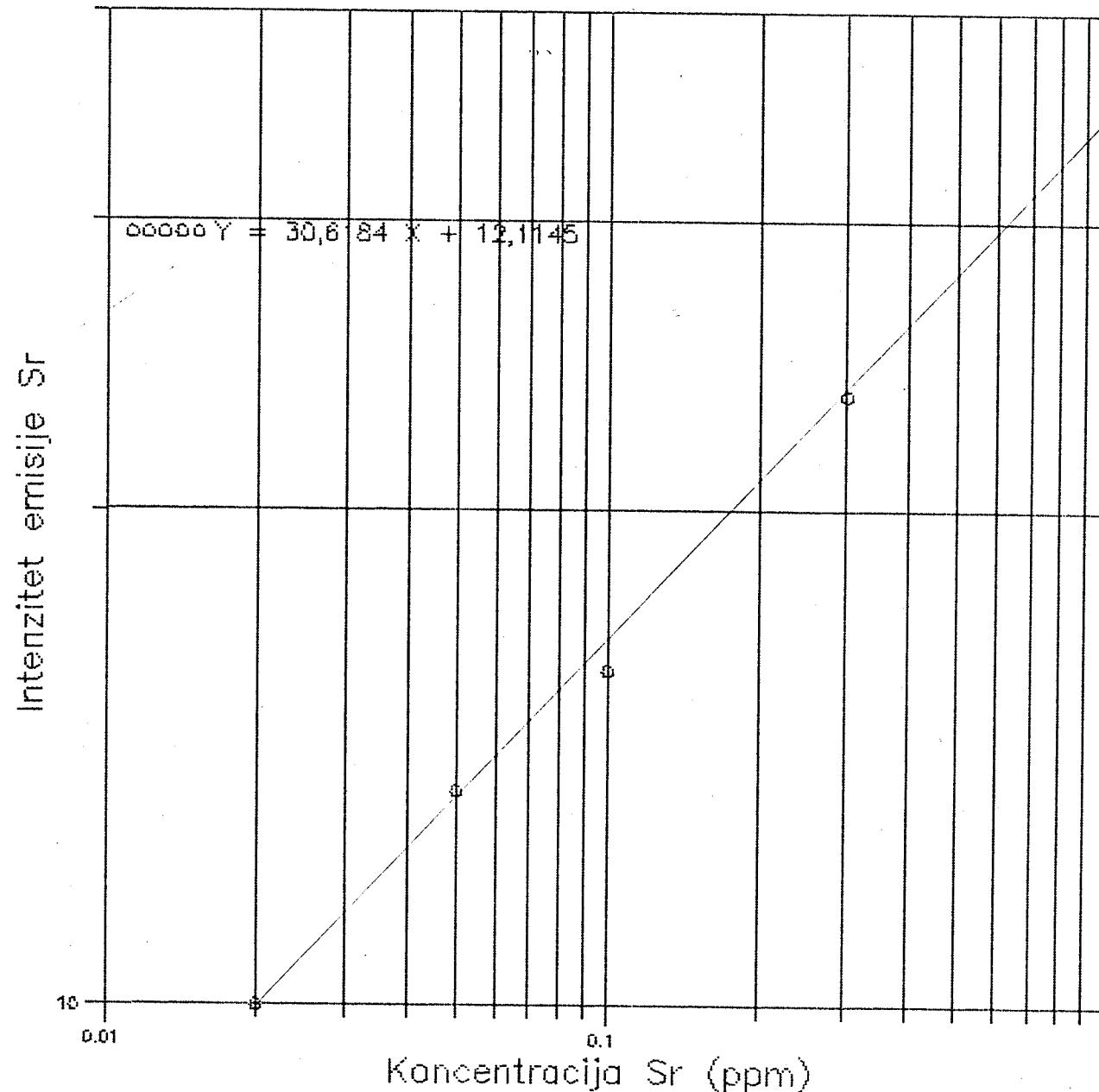
U stabilizovanom plazma luku analit M može da prede u nekoliko oblika uključujući M^{2+} , M^+ , MO^+ i MOH^+ . Za mnoge elemente oblik M^+ je jedini oblik javljanja, dok drugi formiraju i ostale forme, a samo neki, kao stroncijum, hidrokside (MOH^+). Raspodela analita između oblika M^+ , M^{2+} , MO^+ i MOH^+ objašnjava se kao funkcija operativnih uslova lučne plazme. Stroncijum ne gradi jake okside u plazmi, ili do izvesnog nivoa formira sve pomenute forme, od kojih mogu da nastanu potencijalni interferentni problemi. Najčešće su to problemi od matriksnog elementa prisutnog u većoj koncentraciji od tragova ispitivanih sastojaka.

Uzajamni uticaj elemenata na intenzitet emisije u plazmi predmet je istraživanja već duže vreme. Naime, dodatna supstanca može sama da zrači u lučnoj plazmi, u spektralnoj oblasti u kojoj je analitička linija analita, kao i da utiče na procese koji se odigravaju u luku /2/ i koji utiču na koncentraciju atoma metala, tj. na isparavanje iz čestica aerosola, disocijaciju njenih para i ionizaciju atoma. Pojačavanje emisije je najintenzivnije u oblasti niskih koncentracija, na delu krive sa bržim porastom intenziteta zračenja.

S obzirom da rečna voda predstavlja multikomponentni sistem i da intenzitet emisije stroncijuma zavisi od mnogih interakcija pojedinih komponenata i pratećih parametara lučne plazme, utvrđeni su interferentni efekti kalcijuma i aluminijuma kao obaveznih sastojaka u multikomponentnom sistemu na emisiju stroncijuma. Ovo ispitivanje predstavlja doprinos uspostavljanju optimalnih uslova za kvantitativno određivanje stroncijuma u rastvorima.



Sl. 1. Uticaj promene jačine struje na intenzitet emisije stroncijuma



sl. 2. Kalibraciona kriva određivanja Sr

U radu je ispitana interferentni uticaj kalcijuma u koncentracijama od 10, 50, 100, 250 i 500 mg/l na emisiju stroncijuma sa konstantnom koncentracijom od 1; 5 i 10 mg/l (slika 3.). Može se primetiti sa slike, da sa povećanjem koncentracije analita uticaj kalcijuma raste. Pri maksimalnom intenzitetu emisije stroncijuma, kod koncentracije dodatog kalcijuma od 100 mg/l, povećanje emisije stroncijuma je u opsegu od 62.5 do 80.6 % u zavisnosti od koncentracije stroncijuma. Znači da je interferentni efekt jona kalcijuma na određivanje stroncijuma pozitivan do koncentracije 100 mg/l i direktno proporcionalan koncentraciji. Dalje povećanje koncentracije kalcijuma preko 100 mg/l dovodi do slabljenja intenziteta emisije, i to više kod većih koncentracija stroncijuma (povećanje emisije od 3-35%).

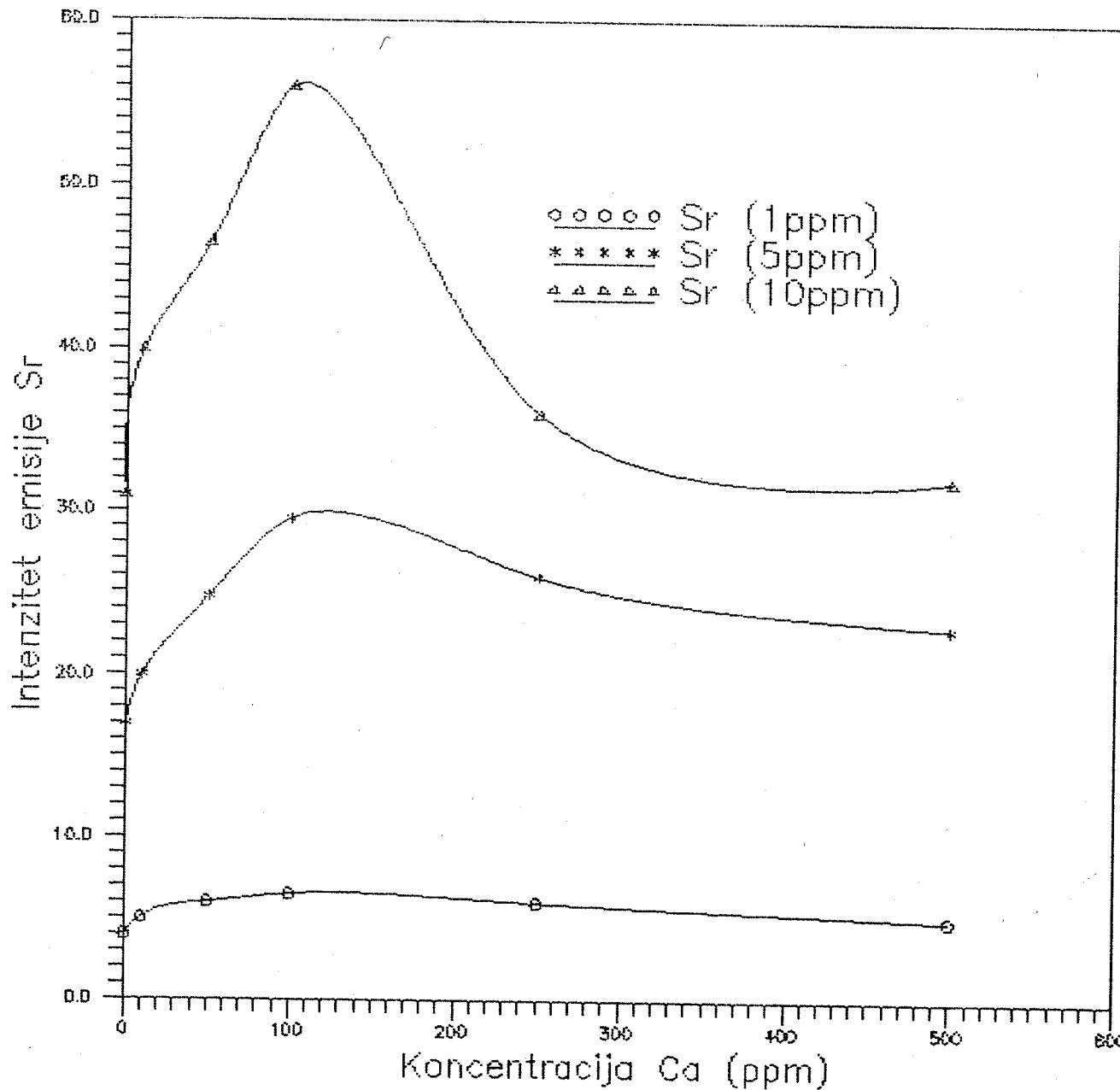
Drugi, suprotan oblik interferentnog uticaja od kalcijuma, je efekat aluminijuma na emisiju stroncijuma (slika 4.). Sa povećanjem koncentracije aluminijuma (od 0.1 do 500 mg/l) intenzitet emisije stroncijuma (koncentracije 1; 5 i 10 mg/l) kao zemnoalkalnog metala, se smanjuje naglo do koncentracije aluminijuma od 1.0 mg/l, a zatim postepeno smanjenje emisije iznosi oko 32 %. Ovo gašenje emisije stroncijuma nastaje usled međusobnog reagovanja oksida stroncijuma i aluminijuma i obrazovanja teško isparljivih jedinjenja i jedinjenja koja slabo disosuju, što otežava prelaz metala u gasno stanje pa tako i njihovo ekskitovanje.

2.3. Određivanje granice detekcije i greške merenja

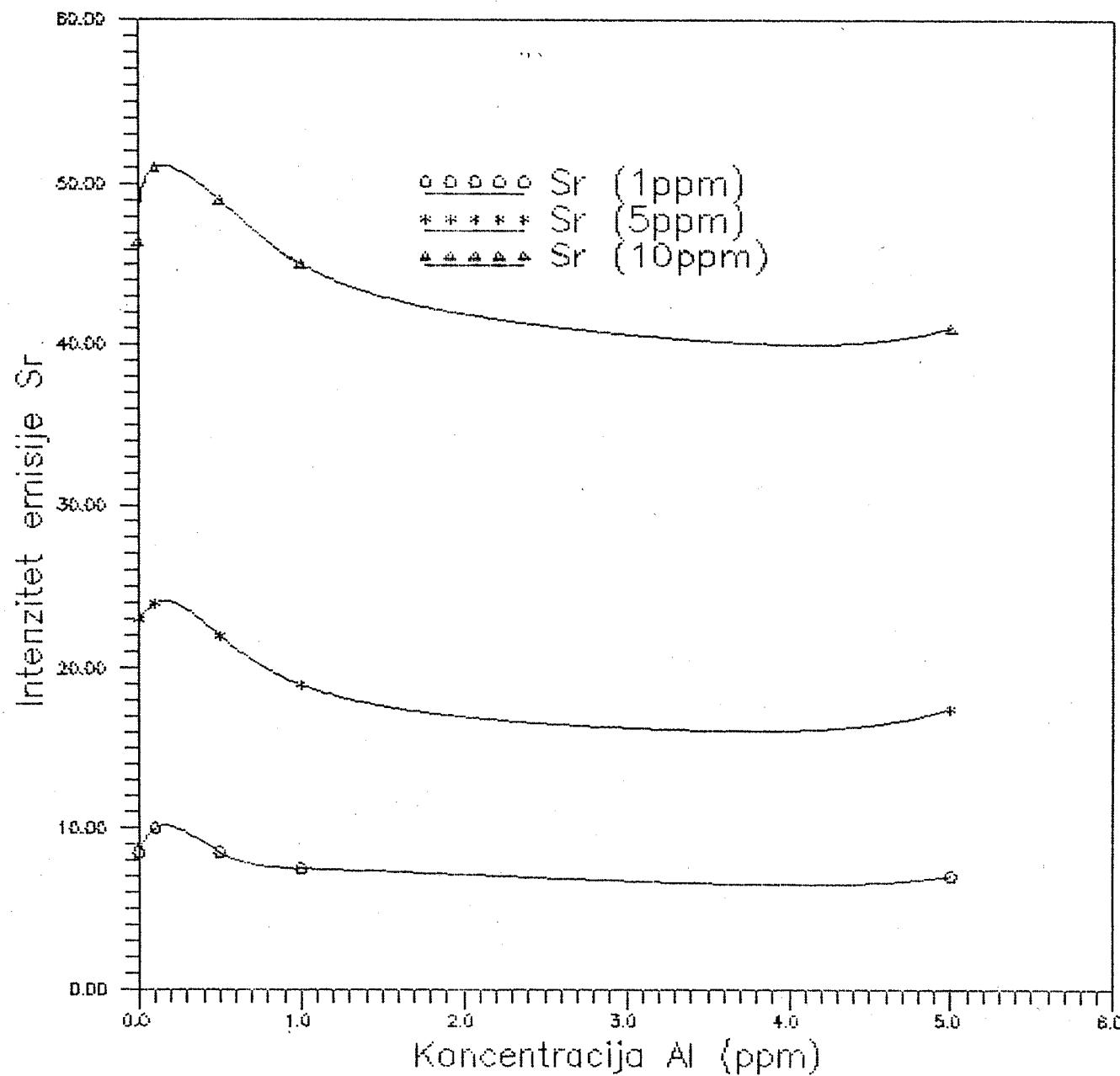
Pod opisanim uslovima rada utvrđena je granica detekcije, po kriterijumu 3σ . Kao granica detekcije je uzeta ona koncentracija

Tabela 2. Intenziteti zračenja slepe probe

x	$x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$
8.0	0.5	0.25
7.5	0.0	0.0
7.0	-0.5	0.25
7.5	0.0	0.0
7.0	-0.5	0.25
8.0	0.5	0.25
$\bar{x} = 7.5$		$\sum (x - \bar{x})^2 = 1.0$



Sl. 3. Interferentni uticaj kalcijuma na emisiju stroncijuma



Sl. 4. Zavisnost intenziteta emisije Sr od koncentracije Al

atoma koja daje skretanje instrumenta jednako trostrukoj standardnoj devijaciji.

Meren je intenzitet zračenja kalijum-hlorida i vode u odnosu 1:1 (slepa proba) na talasnoj dužini 460.73 nm (tabela 2.) i na osnovu ovih podataka izračunata je standardna devijacija:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x-\bar{x})^2}{n - 1}} \quad \sigma = 0.447$$

Zatim je odredena vrednost za par slepa proba - rastvor Sr koncentracije 0.3 mg/l. Iz vrednosti ovog merenja ($I=23.5$) i trostrukе vrednosti standardne devijacije odredena je granica detekcije:

$$GD = 3\sigma \cdot \frac{C}{I} \quad GD = 0.017$$

Tačnost metode, odnosno pokazivanje mogućnosti kojom merenje može da se reprodukuje, može da se izrazi na više načina. Mera za tačnost, koja se u spektrohemijskoj analizi najčešće upotrebljava je relativna standardna devijacija, izražena u procentima:

$$RSD = \frac{100}{\bar{x}} \cdot \sigma \quad RSD = 5.96$$

2.4. Primena stabilizovanog plazma luka na određivanje stroncijuma u rečnim vodama

Uzimajući u obzir efekte uticaja kalcijuma i aluminijuma na intenzitet emisije stroncijuma, primenom metode direktnе kalibracije

Tabela 3. Sadržaj Sr u rečnim vodama

uzorak	sadržaj Sr [mg/l]
Stari Begej - Hetin	0.482 ± 0.028
Plovni Begej - Otelak	0.025 ± 0.001
Dunav - Novi Sad	0.058 ± 0.003
Tamiš - Čarоš	<0.017 (GD)
Nera - Najdaš	<0.017 (GD)
Karaš - Vrani	0.020 ± 0.001
Brzava - Markovićevo	<0.017 (GD)
Moravica - Vatin	0.254 ± 0.015

je, određene su koncentracije stroncijuma u rečnim vodama sa područja Vojvodine. Rezultati su prikazani u tabeli 3.

Kao što se vidi iz tabele, sadržaj stroncijuma varira i identifikovan je u skoro svim uzorcima. Dosta visoke koncentracije zapažene su kod Begeja i Moravice, dok su ostale ujednačene. Međutim, nijedna od ovih koncentracija prema pravilniku koji važi za SSSR, ne prelazi maksimalnu dozvoljenu koncentraciju stroncijuma od 2 mg/l.

Z A K L J U Ć A K

Variranjem parametara i analizom dobijenih rezultata našli smo da je za spektrohemiju analizu vodenih rastvora najpogodnija za upotrebu linija stroncijuma na 460.73 nm i struja od 9 A. Takođe je konstatovano povećanje emisije od 62.5 do 80.6 % u prisustvu kalcijuma u koncentraciji od 100 mg/l, kao i gašenje emisije stroncijuma sa porastom koncentracije aluminijskog oksida u iznosu od 3 do 35 %. Postignuta je relativno niska granica detekcije sa zadovoljavajućom reproducibilnošću.

Prema standardima SSSR dozvoljena koncentracija stroncijuma u vodi iznosi 2 mg/l. Na osnovu izvršenih merenja možemo zaključiti da reke u Vojvodini još uvek ne dostižu tu vrednost, ali prisustvo ovog elementa ukazuje na neophodnost primene pogodne metode za zadovoljenje potreba brze i tačne procene sadržaja u prirodnim vodama.

L I T E R A T U R A

- /1/ Harison, Lord i Loofbourow, Praktična spektroskopija, Naučna knjiga, Beograd, 1962.
- /2/ N.S. Poluektov, Analitičke metode plamene fotometrije, Tehnička knjiga, Beograd, 1973.
- /3/ Dr Dimitrije Pešić, Dr Momir Marinković, Spektrohemiska laboratorijska tehnika, Naučna knjiga, Beograd, 1979.
- /4/ Ljiljana Čonkić, Magistarski rad
- /5/ Kaiser A., Z. Anal. Chem., 209, 1 (1965)
- /6/ M. Marinković, I.J. Vickers, Appl. Spectrosc., 25, 319 (1971)
- /7/ Hemijski tehnološki priručnik, Štetne i opasne materije, IRO "Rad", Beograd, 1986.
- /8/ A.E. Tayler and H.H. Paige, Anal. Chem., Vol. 27, No 2, 282 (1955)
- /9/ K. Scharrer and W. Schropp, Bodenk. Planzenmaehr., 3, 369 (1937)
- /10/ W. Gerlach and R. Müller, Virchons Arch. Pauthol. Anct. Physiol. 294, 210 (1934)
- /11/ I.H. Tipton and M.J. Cook, Health Phys., 9, 103 (1963)
- /12/ R.V. Jury, M.S. Webb and R.J. Webb, Anal. Chem. Acta, 22, 145 (1960)
- /13/ R.M. Hodges, N.S. McDonald, R.E. Nussbaum, R. Stearns, F. Ezmirlian, P. Spain and S. Macarthur, J. Biol. Chem., 185, 519 (1950)
- /14/ G.V. Alexander, R.E. Nussbaum and N.S. McDonald, J. Am. Water Works Assoc., 46, 643 (1954)
- /15/ G.L. Long and L.D. Perkins, Appl. Spectrosc., 41/6, 980 (1987)
- /16/ J.M. Martin and P.J. Ihrig, Appl. Spectrosc., 41/6, 986 (1987)
- /17/ O. Axner, J. Magnusson, J. Petersson and S. Sjöstcöm, Appl. Spectrosc., 41/1, 19 (1987)
- /18/ C.T. Yap and V. Vijayakumar, Appl. Spectrosc., 44/6, 1080 (1990)